

碳酸盐岩油藏复合 酸压技术进展及应用

李爱山 著

TANSUANYANYANYOU
CANGFUHESUANYA
JISHUJINZHAN
JIYINGYONG



天津科学技术出版社

碳酸盐岩油藏复合酸压技术进展及应用

李爱山 著

天津科学技术出版社

内容提要

本书作者通过对新型的耐高温胶凝酸体系及聚合机理的研究,研制了一种新型的共聚高分子聚合物,并配套开发了一种抗高温、耐剪切的压裂液体系。建立了复合酸压降曲线分析模型,开展酸压-加砂压裂复合连作技术选井选层的条件和转向酸压施工工艺研究,建立选井限界和标准,形成了黏弹性表面活性剂转向酸压工艺技术。在此基础上,对工艺技术进行配套集成,为油田碳酸盐岩潜山油藏的有效开发提供了技术保障。本书正是对这项成果进行了总结和理论归纳。

本书可供油田开发工程技术人员、科研人员和石油院校师生参考。

图书在版编目(CIP)数据

碳酸盐岩油藏复合酸压技术进展及应用/李爱山著.

—天津:天津科学技术出版社,2011.7

ISBN 978-7-5308-6464-7

I. ① 碳... II. ① 李... III. ① 碳酸盐岩油气藏—酸化
压裂—研究 IV. ① TE344 ②TE357.2

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2011)第 136585 号

责任编辑:王 彤

责任印制:王 莹

天津科学技术出版社出版

出版人:蔡 颢

天津市西康路 35 号 邮编 300051

电话(022)23332372(编辑室)23332393(发行部)

网址:www.tjkjcs.com.cn

新华书店经销

东营石大博雅印务有限公司印刷

开本 787×1092 1/16 印张 13.75 字数 246 000

2011 年 7 月第 1 版第 1 次印刷

定价:68.00 元

前 言

对于东部新发现的碳酸盐岩潜山油藏来说,由于油藏具有更高的温度(在 $170\sim 180^{\circ}\text{C}$)、储层厚度大、非均质性强、缝洞不发育、层间渗透率差异大等特点,使得酸压时形不成有效的裂缝穿透、导流能力和纵向的均匀改造,因此酸压效果比较差。胜利油田2003年酸压施工有18口井,最终只有3口井取得了比较好的效果。分析原因主要是由于长裸眼井段酸压酸液暂堵分流效果差,物性较好的储层得到改造,而物性较差的无法有效充分改造,同时压裂液和胶凝酸耐温性能不好,在 $170\sim 180^{\circ}\text{C}$ 的高温条件下,胶凝酸和压裂液黏度不够,不能有效地形成深穿透裂缝。常温下,在 170s^{-1} 的条件下,胶凝酸黏度一般在 $20\text{mPa}\cdot\text{s}$ 左右,在 150°C 左右时,胶凝酸黏度只有 $6\sim 8\text{mPa}\cdot\text{s}$,导致酸液有效作用距离小于 60m 。因此,有必要进一步提高胶凝酸的黏度。目前的前置压裂液交替酸压工艺还存在一定的缺点,如:裂缝穿透深度有限,裂缝长度最长单翼也只在 $80\sim 120\text{m}$ 的范围内,对井口装置和施工管柱要求严格,酸液成本高,所有这些都限制了高温压裂液和胶凝酸的全面推广应用,因此高温压裂液配方需要进一步研究配套、完善。目前的酸压施工,由于缺少对施工区块的酸岩反应速度、酸蚀裂缝的导流能力的深刻认识,缺少对酸压设计的试验基础指导,而酸压设计是决定酸压储层改造的一个关键环节,设计人员对酸压井油藏地质的认识程度和酸岩反应特征的认识又直接影响酸压设计的参数是否科学、合理,因此,人们对酸压井的地质认识和酸岩反应特征的认识还有待加强。由于对储层的地应力状况、裂缝的发育程度、液体滤失大小的认识存在偏差,部分井还存在设计前置液量偏少、排量偏低,导致施工失败,因此,酸压设计的准确性和有效性还有待进一步提高。缺少酸压施工压力降落的分析模型、数据采集和分析方法,无法正确地根据压力降落曲线,计算复合酸蚀支撑裂缝的长度、宽度和导流能力,也无法判断酸液的动态滤失情况。长裸眼井段的转向酸压工艺不完善,特别是对高温深层油藏(如富台油田等区块,油藏温度均大于 170°C 、埋深超过 4000m)的酸压改造方面,从基础研究、优化设计、酸液体系、转向酸压工艺的配套等方面处于初期阶段,距离成熟配套还有一定的距离。

针对上述难点作者首先从新型的耐高温胶凝酸体系及聚合机理的研究入手,研制了一种新型的共聚高分子聚合物,使得该聚合物在强酸体系中($25\%\sim 28\%$ 的盐酸),能够快速分散溶解,并在 170°C 的条件下具有较高的黏度。同时,利用RCV6300毛细管流变仪对该胶凝酸体系的黏-温、黏-时、黏-剪切速度进行研究,找出胶凝酸体系在不同温度下的配比,对新型的耐高温胶凝酸开展了性能评价,包括酸岩反应动力学试验和酸蚀裂缝导流能力试验研究,对影响胶凝酸体系酸岩反应规律的因素进行研究分析。利用物理模拟技术进行酸蚀支撑裂缝导流能力试验,

通过试验确定酸蚀裂缝的最佳铺砂浓度与导流能力的关系，同时确定影响胶凝酸滤失特性的参数，为数值模拟和优化设计提供参数支撑。配套开发了一种抗高温、耐剪切的压裂液体系，使得该体系在 170℃ 的条件下，仍具有较高黏度；并对压裂液的流变特性、滤失特性进行了系统研究。建立了复合酸压压降曲线分析模型，开展酸压-加砂压裂复合连作技术选井选层的条件和转向酸压施工工艺研究，建立选井限界和标准，形成了黏弹性表面活性自转向酸压工艺技术。在此基础上，对工艺技术进行配套集成，并开展了现场试验，在胜利油田富台油田和渤深 6 块碳酸盐岩油藏进行了推广试验，使得酸压和复合酸压的有效率大幅度增加。在富台油田等区块进行复合酸压施工 16 井次，成功率 100%，有效率 100%，累计增油达 $6.6 \times 10^4 \text{t}$ 以上，为胜利油田碳酸盐岩潜山油藏的有效开发提供了技术保证。

本书是作者在工作中的一点体会和认识，由于理论水平和经验有限，错误之处在所难免，敬请专家、读者批评指正。

2011. 04. 22

目 录

概论..... 1
 第一章 YLG-1 胶凝剂的开发及胶凝酸体系的性能评价..... 4
 第一节 YLG-1 胶凝剂反相乳液聚合的机理及反应动力学研究..... 4
 1.1 YLG-1 胶凝剂的合成..... 5
 1.2 YLG-1 胶凝剂体系反相乳液聚合的机理..... 5
 1.3 YLG-1 胶凝剂体系反相乳液聚合反应动力学..... 10
 第二节 YLG-1 胶凝剂形成的胶凝酸体系的流变性能研究..... 14
 2.1 YLG-1 新型胶凝剂的特点..... 14
 2.2 YLG-1 高黏胶凝酸的特点..... 14
 2.3 YLG-1 胶凝酸体系的流变性..... 14
 第三节 YLG-1 胶凝酸体系综合性能研究..... 16
 3.1 与地层水的配伍性评价..... 16
 3.2 对地层岩芯的溶蚀实验..... 17
 3.3 缓速性能..... 17
 3.4 破乳性能..... 17
 3.5 表面张力..... 18
 3.6 YLG-1 胶凝酸在低添加量条件下的黏度..... 18
 3.7 YLG-1 胶凝酸配方体系的性能..... 18
 第二章 耐高温压裂液体系的研究..... 20
 第一节 新型交联剂 BCL-400 的开发研究..... 20
 1.1 BCL-400 交联剂的合成工艺..... 20
 1.2 BCL-400 交联剂与羟丙基瓜胶的交联机理..... 21
 1.3 BCL-400 交联剂的延迟交联机理和耐温机理..... 21
 第二节 BCL-400 交联剂与 HPG 形成的高温压裂液流变性能评价..... 22
 2.1 BCL-400 交联剂交联的压裂液黏度随剪切时间的变化关系..... 22
 2.2 BCL-400 交联剂的延迟交联作用和 pH 值对延迟时间的影响..... 23
 2.3 破胶化水性能..... 24
 2.4 滤失性能..... 25
 2.5 BCL-400 交联的 HPG 压裂液破胶液对油层的伤害率..... 25
 第三节 BCL-400 交联剂与 HPG 形成的高温压裂液综合性能评价..... 26
 3.1 BCL-400 交联剂的主要技术指标..... 26

3.2 BCL-400 有机硼钛交联剂与 HPG 交联的配方研究.....	26
第三章 黏弹性表面活性自转向酸压技术	29
第一节 VDA-SL 黏弹性表面活性自转向酸配方研究.....	29
1.1 高效自转向酸或变黏酸体系现状.....	29
1.2 高效黏弹性表面活性自转向酸 VDA-SL 的研制.....	33
第二节 VDA-SL 黏弹性表面活性自转向酸的性能评价.....	36
2.1 自转向酸体系酸度对黏度的影响.....	36
2.2 变黏酸体系酸溶液的黏温性能.....	37
2.3 盐酸溶液的自动破胶性能.....	38
2.4 变黏酸变黏示意图.....	38
2.5 黏弹性表面活性自转向酸 (VDA-SL) 的流变性能测试.....	38
第三节 SL 黏弹性表面活性剂溶液微结构研究.....	41
3.1 压裂酸压用黏弹性表面活性剂国内外研究现状.....	41
3.2 SL 系列黏弹性表面活性剂的合成及其化学结构表征.....	47
3.3 黏弹性表面活性剂分子在溶液中的自组装.....	60
第四节 黏弹性表面活性剂分子结构对体系黏弹性的影响.....	71
4.1 缠绕棒状胶束的黏弹性表面活性剂溶液.....	71
4.2 含多层囊泡的黏弹性溶液.....	78
第五节 提高黏弹性表面活性剂体系性能的途径.....	81
5.1 能形成网状胶束的表面活性剂.....	81
5.2 影响黏弹性表面活性剂溶液性能的因素.....	82
第四章 碳酸盐岩油藏酸岩反应规律评价及应用	89
第一节 概 述.....	89
第二节 YLG-1 胶凝酸与富台油田岩芯酸蚀裂缝导流能力研究.....	96
第三节 YLG-1 胶凝酸与富台油田岩心酸岩反应动力学试验研究.....	102
第四节 认识.....	105
第五章 碳酸盐岩油藏复合酸压设计及工艺优化	107
第一节 碳酸盐岩储层岩石力学性质与应力研究.....	107
1.1 胜利油田富台油田储层岩石力学性质研究.....	107
1.2 地应力测量与计算.....	111
第二节 碳酸盐岩油藏复合酸压选井选层原则.....	115
第三节 复合酸压优化设计技术.....	116
第六章 碳酸盐岩油藏复合酸压实施效果	206
第七章 结论与认识	210
参考文献	211

概 论

碳酸盐岩油气田在世界油气田的分布中占有重要的地位,据初步统计,世界上已在近 40 个国家和地区的 57 个沉积盆地中,发现和开发了碳酸盐岩油气田,其油、气储量分别占世界油、气总储量的 48%和 28%,油、气产量分别占世界油、气总产量的 60%和 30%。碳酸盐岩油气富集的类型,除大型隆起富集带、生物礁型富集带以外,潜山也是一种重要的富集形式。碳酸盐岩潜山油气田包括构造隆起潜山油气田、岩性潜山油气田和断块潜山油气田三类。我国的碳酸盐岩油气藏多属于断块潜山油气田。

随着碳酸盐岩潜山油藏的开发,新发现的油气藏,由于碳酸盐岩基质渗透率低、缝洞不发育,酸压或复合酸压(酸压和加砂压裂复合)技术在该类油气藏的开发过程中,得到了广泛的应用。国外的 BJ 公司、Dowell Schlumberger 公司、Halliburton 能源公司、Texas 大学石油工程系、Saudi Aramc 公司等对碳酸盐岩裂缝性油藏酸压技术进行了比较系统的研究并且在现场进行了系统的推广应用。

从 1979 年,Williams^[1]建立第一代酸压数学理论模型开始,经过近 20 年的发展研究,在综合考虑了酸液滤失、耦合热传递计算的基础上,建立了新的模型,后来,Kamphuis^[2]又完善发展了该计算模型,使得对酸压理论的认识,前进了一大步。根据上述模型,在酸压化学反应计算、酸蚀裂缝导流能力的计算、酸压过程中能量平衡计算、酸反应动力学计算和传质系数的计算方面,都前进了一大步。使得人们对酸压的认识,上升到了理论高度。

在酸压工作液体系研究方面,先后研究了稠化酸、胶凝酸、乳化酸、微乳酸和变黏酸体系及添加剂等,并取得了许多研究成果,上述国外石油公司,都有自己的专利产品。

在酸压数值模拟和工艺优化设计方面,开发研制了多套数值模拟软件,建立了酸蚀裂缝导流能力测试方法和设备、酸液的滤失测试方法和设备及酸岩反应动力学试验设备,通过对不同试验区块的试验和设计,积累了大量的数据和经验。

近年来,我国的胜利油田、华北油田和辽河油田、中石化西北分公司等,也相继开发了五十多个碳酸盐岩潜山油气藏。随着碳酸盐岩潜山油藏的开发,由于碳酸盐岩基质渗透率低、缝洞不发育,酸压改造技术在该类油气藏的开发过程中,得到了广泛的应用。在中石化西北分公司,酸压技术甚至变成了一种基本的完井措施。西北分公司所属的碳酸盐岩油藏虽然埋藏比较深,但碳酸盐岩油藏温度普遍在 120~140℃,油藏温度较低,酸压施工的油井比较多,但总的建产率并不高,2001-2005 年其酸压井的建产率平均在 50%以下^[3]。为了解决上述问题,西北分公司工程院先后进行了碳酸盐岩油气藏加砂压裂先导试验和复合酸压先导试验,先后在 TK844 井、T752 井、TK733 井和 T709 井进行了加砂压裂试验,但均因施工过

程中压力太高或过早脱砂而没有达到设计的加砂量。对于东部新发现的碳酸盐岩潜山油藏来说, 由于油藏具有更高的温度(在 $170\sim 180^{\circ}\text{C}$)、储层厚度大、非均质性强、缝洞不发育、层间渗透率差异大等特点, 使得酸压时形不成有效的裂缝穿透、导流能力和纵向的均匀改造, 因此酸压效果比较差。胜利油田 2003 年酸压施工有 18 口井, 最终只有 3 口井取得了比较好的效果。分析其原因, 主要是由于长裸眼井段酸压酸液暂堵分流效果差, 物性较好的储层得到改造, 而物性较差的无法有效充分改造, 同时压裂液和胶凝酸耐温性能不好, 在 $170\sim 180^{\circ}\text{C}$ 的高温条件下, 胶凝酸和压裂液黏度不够, 不能有效的形成深穿透裂缝。常温下, 在 170s^{-1} 的条件下, 胶凝酸黏度一般在 $20\text{mPa}\cdot\text{s}$ 左右, 在 150°C 左右时, 胶凝酸黏度只有 $6\sim 8\text{mPa}\cdot\text{s}$, 导致酸液有效作用距离小于 60m 。因此, 有必要进一步提高胶凝酸的黏度。目前的前置压裂液交替酸压工艺还存在一定的缺点, 如: 裂缝穿透深度有限, 裂缝长度最长单翼也只在 $80\sim 120\text{m}$ 的范围内, 对井口装置和施工管柱要求严格, 酸液成本高, 所有这些都限制了高温压裂液和胶凝酸的全面推广应用, 因此, 高温压裂液配方需要进一步研究配套、完善。目前的酸压施工, 由于缺少对施工区块的酸岩反应速度、酸蚀裂缝的导流能力的深刻认识, 缺少对酸压设计的试验基础指导, 而酸压设计又是决定酸压储层改造的一个关键环节, 设计人员对酸压井油藏地质的认识程度和酸岩反应特征的认识又直接影响酸压设计的参数是否科学、合理, 因此, 人们对酸压井的地质认识和酸岩反应特征的认识还有待加强。由于对储层的地应力状况、裂缝的发育程度、液体滤失大小的认识存在偏差, 部分井还存在设计前置液量偏少、排量偏低, 导致施工失败, 因此, 酸压设计的准确性和有效率还有待进一步提高。缺少酸压施工压力降落的分析模型、数据采集和分析方法, 无法正确的根据压力降落曲线, 计算复合酸蚀支撑裂缝的长度、宽度和导流能力, 也无法判断酸液的动态滤失情况, 长裸眼井段的转向酸压工艺不完善, 特别是对高温深层油藏(如富台油田等区块, 油藏温度均大于 170°C 、埋深超过 4000m) 的酸压改造方面, 从基础研究、优化设计、酸液体系、转向酸压工艺的配套等方面处于初期阶段, 距离成熟配套还有一定的距离。

针对上述技术难点, 作者首先开展了新型的耐高温胶凝酸体系及聚合机理的研究, 研制一种新型的共聚高分子聚合物, 使得该聚合物在强酸体系中($25\%\sim 28\%$ 的盐酸), 能够快速分散溶解, 并在 170°C 的条件下具有较高的黏度。同时, 利用 RCV6300 毛细管流变仪对该胶凝酸体系的黏-温、黏-时、黏-剪切速度进行研究, 找出胶凝酸体系在不同温度下的配比, 对新型的耐高温胶凝酸开展了性能评价, 包括酸岩反应动力学试验和酸蚀裂缝导流能力试验研究, 对影响胶凝酸体系酸岩反应规律的因素进行研究分析。与此同时, 研究油藏条件下, 酸蚀支撑复合裂缝导流能力的变化规律。利用物理模拟技术进行酸蚀支撑裂缝导流能力试验, 通过试验, 确定酸蚀裂缝的最佳铺砂浓度与导流能力的关系, 同时确定影响胶凝酸滤失特性的参数, 为数值模拟和优化设计提供参数支撑。配套开发了一种抗高温、耐剪切的压裂液体系, 使得该体系在 170°C 的条件下, 仍具有较高黏度; 并对压裂液的流变特性、滤失特性进行了系统研究。建立了复合酸压压降曲线分析模型, 开展酸压-加砂压裂复合连作技术选井选层的条件和转向酸压施工工艺研究, 建立选井限界和标准, 形成了黏弹性表面活性自转向酸压工艺技术。在此基础上, 对工艺技术进行配套集成, 并开展了现场试验, 在胜利油

油田富台油田和渤深 6 块碳酸盐岩油藏进行了推广试验,使得酸压和复合酸压的有效率大幅度增加。在富台油田等区块进行复合酸压施工 16 井次,成功率 100%,有效率 100%,累计增油达 $6.6 \times 10^4 \text{t}$ 以上,为胜利油田碳酸盐岩潜山油藏的有效开发提供了技术保证。

第一章 YLG-1 胶凝剂的开发及胶凝酸体系的性能评价

在复合酸压施工过程中,降低酸岩反应速度、增加酸蚀裂缝的穿透深度是必须要考虑的问题。在低温井中降低酸岩反应速度必要性不是很大,但在高温油藏中实施复合酸压施工时,降低酸岩的反应速度是非常必要的。Nierode 和 Kruk^[6]通过试验发现:倘若油藏温度大于 121℃,那么酸穿透的距离受酸岩反应的速率所控制;在这温度之下,用液滤失是主要的限制因素。

为了控制酸液的反应速率,已经研制了各种不同的用品和施工技术。延伸活酸穿透距离最普遍的方法之一是在注酸之前,注入黏度较大的非反应前置液。这种前置液以增大裂缝宽度并通过冷却裂缝面延缓了酸的反应速率。另外,在裂缝中更高黏度的液体,会增大酸的黏滞指进和减小裂缝与酸反应的接触表面积。从而,使得给定的酸量具有非常大的穿透距离。

第二种延缓酸岩反应速率的方法是利用乳化作用。乳化通常是将煤油或柴油作外相、将盐酸作内相制成乳状液。这种乳化酸在静态和流动条件下,对酸岩反应速度,具有很好的阻滞作用。乳化酸的黏度基本上由外相黏度和内外相的体积比所控制。由于外相油的影响,乳化酸往往具有较高的摩阻。由于乳化酸具有较高的施工摩阻,影响施工压力和排量,从而限制了乳化酸在高温、深井中的应用。

第三种降低酸岩反应速率的方法是用胶凝酸。研究表明,增大酸液的黏度可以减小酸液的传质速度和酸岩反应的速度、降低酸液的滤失,合理的胶凝酸黏度还可以大大降低酸液的摩阻。因此,针对胜利油田潜山油藏的特点,研制在高温、高酸浓度条件下具有合理黏度的胶凝酸体系,是提高胜利油田酸压开发效果的关键因素。

根据胜利油田潜山油藏的高温特点,在试验室内首先对 PVA、PA、PVP、AMPS 等聚合物进行了评价,对收集到的胶凝酸样品也进行了性能评价。试验结果表明:现有的胶凝酸体系,当试验温度超过 120℃时,黏度会变得非常小,根本无法满足胜利油田 170℃的高温潜山油藏的酸压要求。针对上述问题,通过室内试验,合成了一种三元共聚水溶性高分子。该高分子聚合物易溶于盐酸、具有很好的耐酸性,在合成过程中,对反相乳液聚合的机理和反应动力学也进行了探索性研究。形成了 YLG-1 胶凝剂的反相乳液聚合工艺,为提高酸压和复合酸压的效果,奠定了基础。

第一节 YLG-1 胶凝剂反相乳液聚合的机理及反应动力学研究

常规的乳液聚合是指单体被乳化剂分散在水介质中进行的聚合。对于乳液聚合的研究始

于 20 世纪 20 年代, 30 年代见于工业化生产。进入 20 世纪 90 年代以后, 关于乳液聚合的研究主要集中在以下几个方面: 多组份乳液聚合体系的研究; 反应性乳化剂的研究及应用和高固含量胶乳的合成研究; 易溶于水的聚合单体的反相乳液聚合的研究。

反相乳液聚合是指把水溶性单体在乳化剂的作用下分散到非极性的有机溶剂中, 用油溶性或水溶性的引发剂引发的聚合反应。

1.1 YLG-1 胶凝剂的合成

1.1.1 合成 YLG-1 胶凝剂所用的主要药品与仪器

原料: 该合成所用的原料包括共聚合单体、引发剂、去离子水、白油、乳化剂、链转移剂、pH 调节剂等多种组分。

单体: 2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸、N, N-二甲基丙烯酰胺、1-乙烯基-2-吡咯烷酮均为工业品, 反应前需要经过重结晶或重新蒸馏。

引发剂: 油溶性氧化-还原引发体系。氧化剂为过氧化二苯甲酰, 还原剂为 N, N-二甲基苯胺。

乳化剂: Span 类和 Tween 类非离子表面活性剂。

pH 调节剂: 主要是氢氧化钠类或电解质调节剂, 如氯化钠等。

链转移剂: 十二硫醇等。

仪器: 乳化机、三口反应器、电子天平, Fann-35 黏度计, HHS 电热恒温水浴锅, 搅拌器等。

1.1.2 YLG-1 高温胶凝剂的合成

将 2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸、N, N-二甲基丙烯酰胺、1-乙烯基-2-吡咯烷酮三种单体, 按一定比例加入到反应器中, 加入 13 号白油, 白油的体积大约占整个液体体积的 1/3, 然后, 按 5% 的白油体积, 加入油溶性的乳化剂, 用乳化机以 600r/min 的速度搅拌 20min, 得到稳定的油包水乳液。移入三口反应器, 接着, 通氮气 15min, 在搅拌状态下, 加入过氧化二苯甲酰、N, N-二甲基苯胺、有机氧化还原引发剂, 然后升温至设定的温度, 等聚合反应温度达到最高点后, 再过 40min 放料。最终, 聚合物粒子以悬浮状态分散于白油中, 形成一种黏度很小的油包水乳状液胶凝剂 YLG-1。现场应用该乳状液体系时, 按 3%、4% 的质量分数加到质量分数为 25% 的盐酸中, 可以快速增黏, 形成性能稳定的胶凝酸体系。

1.2 YLG-1 胶凝剂体系反相乳液聚合的机理

1.2.1 乳液聚合的理论分析

1) 乳液聚合的成核机理

反相乳液聚合和乳液聚合, 它们的聚合场所和聚合机理是不尽相同的, 但是, 进行反相乳液聚合时, 若用的引发剂为油溶性引发剂, 则其聚合机理, 与用水溶性引发剂引发的乳液聚合的机理有许多相似之处^[7], 因此, 首先对乳液聚合的机理进行分析。

对于乳液聚合过程来说, 在聚合反应前, 单体和乳化剂主要以下三种形态存在^[8]: 水相、

胶束和单体液滴相。三相都有可能引发成核，最后发育成聚合物乳胶粒。究竟哪一相为聚合场所，则与引发剂的溶解性能、乳化剂的浓度和单体的水溶性有密切关系。

现在对于乳胶粒形成机理的认识主要有三种：胶束(miceller)成核、均相(homogeneous)成核、液滴(droplet)成核^[9]。

当用水溶性的引发剂来引发乳液聚合体系时，水溶性的引发剂主要在水相分解成自由基。在水相中的自由基可以扩散进入胶束和单体珠滴中。在乳胶粒、胶束及单体珠滴中的自由基可以向水相扩散。在水相中的自由基可以在水相中引发聚合，生成低聚物，当这些低聚物的链长超过它们的溶解限度的时候，就从水相中沉淀出来。刚沉淀出来的低聚物很不稳定，当它们从水相中吸收了乳化剂以后，或者与胶束聚结以后，就成为稳定的新乳胶粒。因此，以水溶性引发剂为引发体系的乳液聚合主要以胶束成核为主。

2) 乳液聚合的聚结机理^[10]

在聚合反应早期阶段，胶束和乳胶粒子之间以及不同大小的乳胶粒子之间会发生聚结。后来胶束消失，聚结只发生在乳胶粒之间。粒子的聚结与搅拌程度有关，也与粒子的性质，如粒子的大小、表面电荷密度等有关。搅拌的程度可以影响聚结速率以及聚结程度，搅拌愈激烈，聚结愈快、愈严重，并且搅拌转速越高，乳胶粒尺寸分布越宽。另外，搅拌强度也会影响聚合反应速率。当搅拌激烈时，单体珠滴变小，数目增多，每毫升水中单体珠滴的表面积增大，则吸附在单体珠滴表面上的乳化剂量增大，因而每毫升水中的胶束数目减少，新生成的乳胶粒的数目也就会减少，故聚合反应速率变慢。

一般来讲，小粒子的聚结速率要比大粒子之间的聚结速率大得多；粒子表面电荷密度越大，其聚结速率越小。对于大小相等的粒子来说，聚结速率 r_c 可以用下式计算：

$$r_c = K_c n^2 \quad (1-1)$$

式中： r_c ——聚结速率， $\text{cm}^3/(\text{cm}^3 \text{水} \cdot \text{min})$ ；

n ——每毫升水中的粒子数目， mL^{-1} ；

K_c ——聚结速率常数， $\text{cm}^3/(\text{mol} \cdot \text{min})$ ；

其值可以用下式计算：

$$K_c = \frac{8KT}{3\eta} \exp(-E^*/RT) \quad (1-2)$$

式中： K ——波尔兹曼常数， $\text{l}/(\text{min} \cdot \text{mol})$ ；

T ——绝对温度， K^{-1} ；

η ——介质的黏度， $\text{mPa} \cdot \text{s}$ ；

E^* ——聚结活化能， kJ/mol 。

若 ψ_d 为双电层的电位， ψ_0 为粒子的表面电位， $\psi_d \propto \psi_0$ ，因为两个粒子间的静电排斥势能决定于 ψ_d^2 ，而聚结活化能就是为克服两粒子间的静电推迟势能所需要的能量，所以聚结活化能 $E^* \propto \psi_0^2$ 。另一方面，由于表面电位正比于粒子表面的电荷密度 σ_p ，所以聚结活化能 E^* 可以和表面电荷密度关联起来。

$$E^* \propto \sigma_p^2 = \left(\frac{\text{粒子表面上电荷密度}}{\text{粒子总表面积}} \right)^2$$

在乳液聚合体系中，表面电荷密度 σ_p 决定于乳化剂的浓度和在乳胶粒表面上聚合物离子末端的浓度，因此有：

$$E^* \propto \left[\frac{\text{粒子表面上乳化剂电荷总量} + \text{粒子表面上大分子链离子末端总量}}{\text{粒子总表面积}} \right]^2$$

$$= \left[\frac{-l_e(S_T - S_{wc} - A_m - A_d)/a_e + l_p S_p / a_p}{A_p} \right]^2 = \sigma_p^2 \quad (1-3)$$

式中： l_e 和 l_p ——分别为一个乳化剂分子和一个大分子离子末端的电子电荷量，C；

a_e 和 a_p ——分别为一个乳化剂分子和一个大分子离子末端所能覆盖的粒子表面积， m^2 ；

A_p ——每毫升水中粒子的总表面积， m^2 ；

S_T 、 S_{wc} 、 A_m 、 A_d 和 S_p ——分别为每毫升水中乳化剂所能提供的总覆盖面积、在临界胶束浓度下溶解在水中的乳化剂所占的覆盖面积、胶束总面积、单体珠滴总面积以及聚合物离子末端所能提供的总表面积， m^2 。

根据式（3-1）、（3-2）及式（3-3）可以预计乳胶粒子的聚结速率。

3) 核壳乳胶粒结构

大多数在乳液聚合领域里的工作者认为，乳胶粒内部是均匀的，聚合反应发生在乳胶粒中的各处。也有人认为，乳胶粒内部是不均匀的，并证明了在阶段Ⅱ乳胶粒中单体含量随转化率而减少，而聚合反应速率却仍保持常数。可以用乳胶粒的核壳结构来解释这一现象，如图 1-1 所示。

主张核壳结构的学者们认为，在乳胶粒的中心附近为一个富聚合物的核，其中聚合物含量大，而单体含量小，其聚合物被单体所溶胀。在核的外围是一层富单体的壳，其中，聚合物被单体溶解，在壳表面上，吸附乳化剂分子而成一单分子层，以使得该乳胶粒稳定地悬浮在水相中。在核与壳的界面上，分布有正在增长的或失去活性的聚合物链末端，聚合反应就是发生在这个界面上。因为在核与壳的界面上单体浓度不变，故在阶段Ⅱ聚合反应速率为常数。但是，对于整个乳胶粒而言，单体的平均浓度即单体的含量是随转化率增大而不断降低的。在乳胶粒的电子显微镜照片上，观察到了乳胶粒的这种核壳结构。

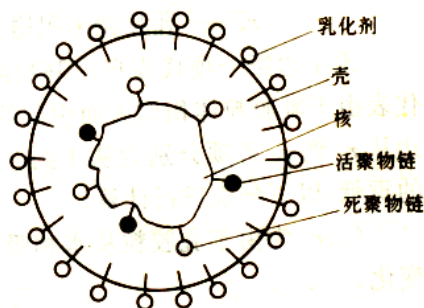


图 1-1 聚合物乳胶粒核壳结构示意图

1.2.2 反相乳液聚合的理论分析

1) 反相乳液聚合的机理

反相乳液聚合的机理近年来一直是人们研究的焦点，研究内容主要是聚合场所、成核机理、聚合过程以及一些重要的特征。其聚合过程如图 1-2 所示^[1]：

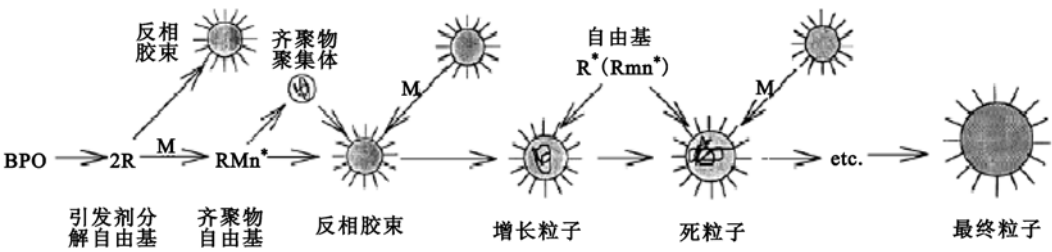


图 1-2 反向乳液聚合示意图

反相乳液具有以下一些主要特点：①分散相(水相)比较均匀，大小在 5~200nm 之间；②液滴小、呈透明或半透明状；③具有很低的界面张力，能发生自动乳化；④处于热力学稳定状态，离心沉淀不分层；⑤在一定范围内，可以与水或有机溶剂互溶。

(1) 成核场所

反相乳液聚合成核场所存在着多种方式，既会有液滴成核，也会有均相和胶束成核的存在，只是在不同的体系中成核方式的主导地位不同。现在，人们对乳液成核的共识是：成核的场所主要在单体液滴中；也可以通过均相成核；在乳液聚合的反应后期，胶束也是成核的重要场所。Candau 等^[12]提出聚合物粒子与含单体的胶束相互碰撞融合而获得单体进一步增长，单体不是从胶束经连续相扩散进聚合物粒子内。因为在实验中发现产物组成与转化率无关，说明反应场所的单体比例与共聚物分子的序列分布近似于 Bernouillian 分布，并产生均一的结构^[13]。只有这样，才能保证聚合场所的单体比例始终与初始的单体配比一致。Guo 等^[14-15]借助于乳液聚合的研究成果，对乳液聚合过程中粒子成核的位置作了详细的研究，他们认为在不完全排除均相成核的前提下乳液聚合最有可能的成核位置应是乳液滴中。这个观点得到了 Gzpek^[16]的认同。

(2) 成核机理

反相乳液体系中存在大量的胶束，故乳液聚合的动力学过程并不遵循经典的 Smith-Ewart 理论，而是一种连续的粒子成核过程^[17]。Candau 等^[18]对此进行了深入的研究，发现在 AM 乳液聚合体系中，聚合前体系内不存在大的单体液滴，所有的单体都分布在胶束中（4nm，1021 个/L）。而聚合后体系的聚合物粒子半径为 25nm，浓度为 1018 个/L，与常规乳液不同的是乳液体系内乳化剂的含量常比乳液聚合体系高得多，在聚合的整个过程中体系内都存在大量的胶束。直到聚合结束时，体系仍含有 1.6nm 的空胶束（5×1021 个/L），只有少量的乳化剂分布在聚合物的界面，其余的则以胶束的形式存在。因此在很高的转化率下仍然会产生新的聚合物粒子，即表现出连续成核的特征。只有当所有的单体都被聚合物粒子吸附时，成核过程才结束。反相乳液成核机理如图 1-3 所示。

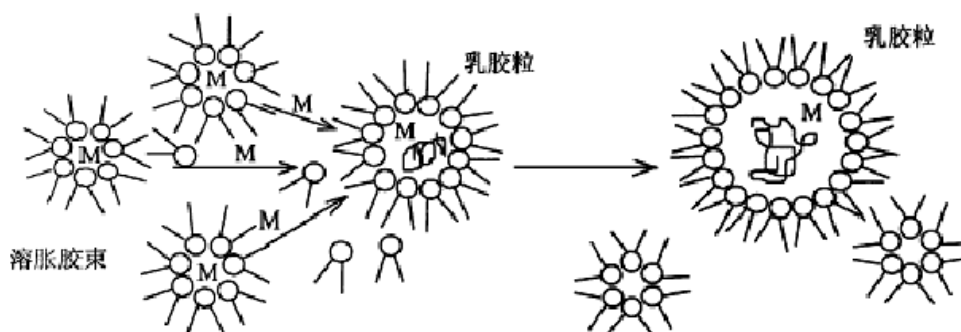


图 1-3 反向乳液成核示意图

这与常规乳液聚合的反应初期成核且粒子尺寸随反应不断增长的规律正好相反。乳液聚合中，聚合进入恒速期后，自由基扩散进聚合物粒子交替地引发和终止反应，因此，聚合物粒子内聚合物链的数目较大，常在 100~1000 之间。而在乳液聚合体系内，胶束数目一直较大，聚合物粒子数目相对较少，在大部分时间内自由基主要扩散进胶束引发其成核形成新的聚合物粒子，而不是进入聚合物粒子，这就导致所得聚合物粒子内的聚合物链数目小得多，而分子量却很高，可以达到 $10^6 \sim 10^7$ 。

（3）聚合过程

按照聚合速率的变化，普通乳液聚合过程一般被划分为三个阶段，即增速期、恒速期和降速期。而已有的关于乳液聚合动力学研究结果^[18]则表明乳液聚合过程中无明显的恒速期，只有增速期和降速期。这是因为在增速期内聚合物粒子数目不断增加，逐渐达到最高反应速率。其后，由于聚合物粒子中单体浓度的不断下降使得聚合速率开始降低。

2) 反相乳液聚合与乳液聚合的对应关系

反相乳液或微乳液聚合，主要是针对水溶性单体，如 AMPS、AM 等单体，不能以水为介质进行常规的乳液聚合。如果选用与水不相溶的有机溶剂作介质和油溶性乳化剂，使得水溶性单体的水溶液分散成油包水型（W/O）乳液而进行的聚合就成为反相乳液聚合，若引发剂为油溶性，则与常规的乳液聚合恰成“镜式”对映^[19]。

反相乳液聚合中研究得最多的单体是丙烯酰胺、甲基丙烯酸及其钠盐、对乙烯基苯磺酸钠、丙烯腈、N-乙烯吡咯烷酮等水溶性单体。用得较多的分散介质是甲苯、二甲苯等芳烃，环己烷、庚烷、异辛烷等与水不互溶的烃类。

HLB 值在 5 以下的非离子型油溶性表面活性剂是常用的乳化剂。乳化剂可以处于液滴的保护层，也可能在有机相内形成胶束，单体扩散入内，形成增容胶束。

反相乳液聚合的引发剂可以是水溶性的，如硫酸钾直接溶解在单体水溶液液滴内，引发增长聚合就在液滴内进行。按机理这应该称为反相微悬浮聚合，只因液滴和最终粒子很小（100~200nm），在乳液范围内，所以也称做反相乳液聚合。

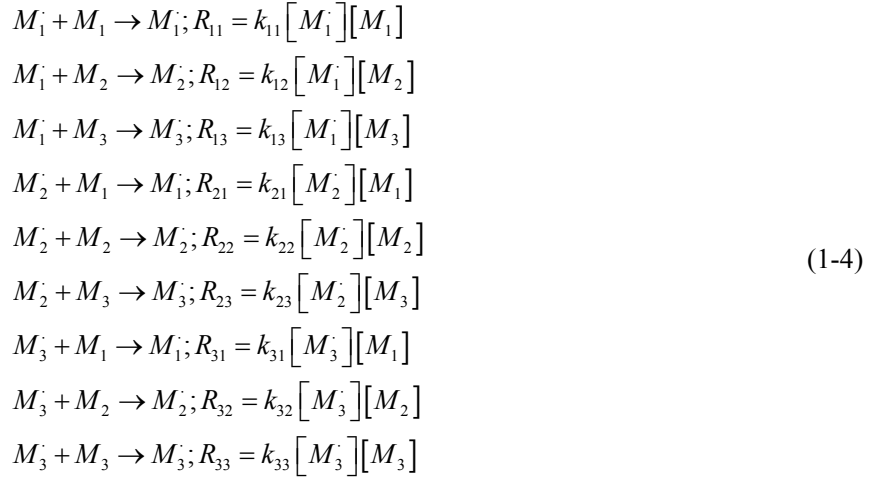
选用偶氮二异丁腈、过氧化二苯甲酰等油溶性引发剂时，在有机溶剂中分解成的自由基可能有两个去向：一是扩散至单体水溶液液滴表面而液滴成核，如果非离子型乳化剂也有胶

束形成,另一去向是自由基也有可能进入增容胶束而胶束成核。聚合机理与水溶性的引发剂引发的乳液聚合成“镜式”对应。

1.3 YLG-1 胶凝剂体系反相乳液聚合反应动力学

1.3.1 YLG-1 胶凝剂三元共聚反应动力学

由于 YLG-1 胶凝剂是由 2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸, N、N-二甲基丙烯酰胺, 1-乙烯基-2-吡咯烷酮三种单体发生的三元共聚反应, 三元共聚时, 有三种引发, 9 种增长, 6 种终止, 六个竞聚率。利用 M_1 代表单体 2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸的摩尔浓度, mol/L; M_2 代表单体 N、N-二甲基丙烯酰胺的摩尔浓度, mol/L; M_3 代表单体 1-乙烯基-2-吡咯烷酮的摩尔浓度, mol/L。则 9 个增长反应如下:



六个竞聚率为

$$\begin{aligned}
 M_1 - M_2 \quad r_{12} &= \frac{k_{11}}{k_{12}}; r_{21} = \frac{k_{22}}{k_{21}} \\
 M_2 - M_3 \quad r_{23} &= \frac{k_{22}}{k_{23}}; r_{32} = \frac{k_{33}}{k_{32}} \\
 M_1 - M_3 \quad r_{13} &= \frac{k_{11}}{k_{13}}; r_{31} = \frac{k_{33}}{k_{31}}
 \end{aligned} \tag{1-5}$$

三种单体的消失速率为

$$\begin{aligned}
 -\frac{d[M_1]}{dt} &= R_{11} + R_{21} + R_{31} \\
 -\frac{d[M_2]}{dt} &= R_{12} + R_{22} + R_{32} \\
 -\frac{d[M_3]}{dt} &= R_{13} + R_{23} + R_{33}
 \end{aligned} \tag{1-6}$$

从方程 (1-4)、(1-5) 和 (1-6) 中可以看出, 对于三元共聚反应, 其链增长速度, 是非常复杂的, 当三种共聚单体浓度相差不大时, 计算链增长速度需要进行复杂的计算, 但是,