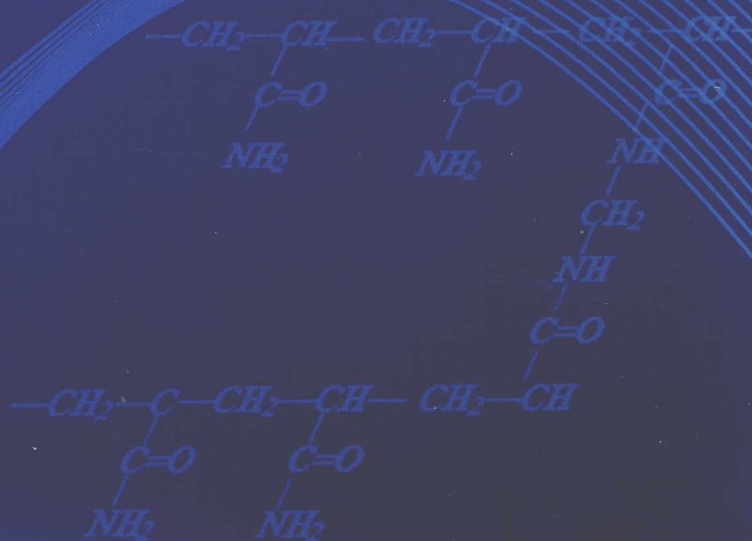


聚丙烯酰胺 及其衍生物的生产技术与应用

魏君 黄福堂 彭建立 于占涛 李四略 编著



石油工业出版社

70326.4
2617

聚丙烯酰胺及其衍生物的 生产技术与应用

魏 君 黄福堂 彭建立 于占涛 李四略 编著

石油工业出版社

48269

内 容 提 要

本书根据近年来国内外聚丙烯酰胺及其衍生物生产技术与消费的现状,详细地概述了聚丙烯酰胺生产工艺技术的发展,聚丙烯酰胺的物理化学性质,聚丙烯酰胺的生产技术,影响聚丙烯酰胺质量的因素,聚丙烯酰胺的应用,以及聚丙烯酰胺质量分析方法等6方面的内容。同时以附录的形式收录了聚丙烯酰胺及其衍生物的性质用途与制法,驱油用聚丙烯酰胺产品质量验收标准,聚丙烯酰胺生产中的专业名词术语,聚丙烯酰胺的应用领域,以及不同相对分子质量的聚丙烯酰胺红外光谱图。

本书可供从事石油化工科学研究的科技工作者和有关院校师生参考。

图书在版编目 (CIP) 数据

聚丙烯酰胺及其衍生物的生产技术与应用/魏君等编著.

北京:石油工业出版社,2011.10

ISBN 978-7-5021-8711-8

I. 聚…

II. 魏…

III. ①聚丙烯酰胺-生产工艺

②聚丙烯酰胺-衍生物-生产工艺

IV. TQ326.4

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2011) 第 195177 号

出版发行:石油工业出版社

(北京安定门外安华里2区1号 100011)

网 址:www.petropub.com.cn

发行部:(010) 64523620

经 销:全国新华书店

印 刷:保定彩虹印刷有限公司

2011年10月第1版 2011年10月第1次印刷

787×1092毫米 开本:1/16 印张:12

字数:298千字 印数:1—2000册

定价:48.00元

(如出现印装质量问题,我社发行部负责调换)

版权所有,翻印必究

前 言

近年来随着现代科学技术的不断发展,聚丙烯酰胺在石油开采、水处理、造纸、纺织、医药和农业等方面的应用越来越广泛。我国聚丙烯酰胺生产技术的水平基本与国际水平接轨,产品相对分子质量能达 2000×10^4 以上,甚至达到 $(3000 \sim 4000) \times 10^4$ 的超高分子量水平,产品的游离单体含量也达到国际先进水平。现在我国的聚丙烯酰胺生产工艺和国际先进生产水平相接近。在20世纪80年代,大庆油田已引进了法国的生产技术,经过10多年在生产中不断地完善,聚丙烯酰胺产品质量和产量已满足了大庆油田三次采油的需要和质量要求。

经过10多年的发展,我国聚丙烯酰胺的产量有了很大的增长。2007年中国聚丙烯酰胺产量为 32.56×10^4 t,占全世界总产量 76×10^4 t的43%,净出口量超过 13×10^4 t。据初步统计,我国2008年的产量为 35×10^4 t,同时,聚丙烯酰胺的产业集中度有所提高,目前,年产量在5000t以上的企业有10家(其中有6家企业的产量超过 1×10^4 t),这几家产量占全国总产量的55%,这有利于提高行业整体的生产效率。初步预测,到2010年,我国聚丙烯酰胺的总需求量可达到 43×10^4 t,其中水处理领域对聚丙烯酰胺的消费量已达到 13×10^4 t。

目前聚丙烯酰胺在我国主要应用于石油开采、水处理和造纸行业等三大领域。

近年来随着国内外聚丙烯酰胺应用领域的不断扩展,对聚丙烯酰胺品种的研究已引起越来越多科技人员的注意和重视。

国内外一些科研单位相继成立了研发机构。为了掌握和学习聚丙烯酰胺生产技术、物理化学性质和分析方法,编写了《聚丙烯酰胺及其衍生物的生产技术与应用》一书。本书共分六章,书中主要内容涉及:国内聚丙烯酰胺生产技术发展和市场概况,聚丙烯酰胺的物理化学性质,聚丙烯酰胺的生产技术,影响聚丙烯酰胺质量的因素分析,聚丙烯酰胺的应用和聚丙烯酰胺检测分析方法。同时还附录了聚丙烯酰胺及其衍生物的性质用途与制法,驱油用的聚丙烯酰胺产品质量验收标准,名词术语,聚丙烯酰胺的应用领域与配制浓度,以及不同相对分子质量聚丙烯酰胺红外光谱图。

本书由黄福堂统编定稿,中国石油天然气股份有限公司大庆炼化分公司,大庆勘探开发研究院给予大力支持和帮助,在此表示衷心感谢!

由于作者水平有限,书中有错误难免,敬请读者指正。

作 者

2010年4月19日

目 录

第一章 国内外聚丙烯酰胺生产技术发展和市场概况	(1)
第一节 国外聚丙烯酰胺生产技术概况	(1)
第二节 我国聚丙烯酰胺生产技术概况	(7)
第三节 国内外聚丙烯酰胺共聚物的研究进展	(10)
第四节 国内外聚丙烯酰胺生产能力和消费概况	(16)
第五节 存在问题与国外先进水平的差距	(22)
第二章 聚丙烯酰胺的物理化学性质	(24)
第一节 丙烯酰胺的物理化学性质	(25)
第二节 聚丙烯酰胺的物理化学性质	(38)
第三节 聚丙烯酰胺的毒性及防护	(48)
第三章 聚丙烯酰胺的生产技术	(53)
第一节 聚丙烯酰胺的分类与特性	(53)
第二节 聚丙烯酰胺及衍生物合成的单体类型	(57)
第三节 聚丙烯酰胺生产方法比较	(60)
第四节 丙烯酰胺生产技术	(71)
第五节 阴离子型聚丙烯酰胺生产技术	(80)
第六节 复合离子聚丙烯酰胺生产技术	(87)
第七节 阳离子型聚丙烯酰胺生产技术	(95)
第八节 高相对分子质量聚丙烯酰胺生产技术	(97)
第九节 中分和抗盐聚丙烯酰胺生产技术	(98)
第四章 影响聚丙烯酰胺质量的因素分析	(104)
第一节 影响化学法生产高相对分子质量聚丙烯酰胺的因素分析	(104)
第二节 影响聚丙烯酰胺聚合的因素分析	(109)
第三节 搅拌速率、温度对聚丙烯酰胺溶液黏度的影响	(114)
第四节 影响速溶型超高相对分子质量聚丙烯酰胺合成的因素	(116)
第五节 影响低相对分子质量非离子型聚丙烯酰胺的质量因素	(119)
第六节 影响抗盐聚合物不溶物指标的因素	(121)
第五章 聚丙烯酰胺的应用	(125)
第一节 聚丙烯酰胺应用的现状	(125)
第二节 聚丙烯酰胺在石油工业上的应用	(127)
第三节 聚丙烯酰胺在造纸工业中的应用	(133)
第四节 聚丙烯酰胺在水处理中的应用	(137)
第五节 聚丙烯酰胺在采矿工业中的应用	(140)
第六节 聚丙烯酰胺在其他方面的应用	(141)

第六章 聚丙烯酰胺检测分析方法	(144)
第一节 固含量的测定方法	(144)
第二节 粒度的测定方法	(145)
第三节 水解度的测定方法	(146)
第四节 特性黏数及黏均相对分子质量的测定方法	(147)
第五节 黏度(水溶液)的测定方法	(149)
第六节 过滤因子的测定方法	(150)
第七节 水不溶物的测定方法	(151)
第八节 溶解速度的测定方法	(152)
第九节 筛网系数的测定方法	(153)
第十节 残余单体含量的测定方法	(154)
第十一节 剪切黏度保留率的测定方法	(156)
第十二节 稳定黏度保留率的测定方法	(157)
第十三节 静吸附黏度保留率的测定方法	(157)
第十四节 聚丙烯酰胺浓度的分析方法	(158)
附录 A 聚丙烯酰胺及衍生物的性质用途与制法	(163)
附录 B 驱油用聚丙烯酰胺产品质量验收标准	(172)
附录 C 名词术语	(174)
附录 D 聚丙烯酰胺的应用领域与配制浓度	(183)
附录 E 不同相对分子质量聚丙烯酰胺红外光谱图	(184)
参考文献	(186)

第一章 国内外聚丙烯酰胺生产 技术发展及市场概况

聚丙烯酰胺 (PAM) 是丙烯酰胺均聚物或与其他单体共聚的聚合物统称, 它是水溶性高分子中应用最广泛的品种之一。聚丙烯酰胺普遍应用于石油开采、造纸、水处理、纺织、医药、农业等行业。据统计, 全球聚丙烯酰胺的总产量中约 37% 用于废水处理, 27% 用于石油工业, 18% 用于造纸工业。

聚丙烯酰胺具有良好的热稳定性, 易溶于冷水, 其水溶液的黏度与浓度近似于对数关系 (即直线关系), 高相对分子质量及超高相对分子质量 (大于 2000×10^4) 的聚丙烯酰胺具有很高的黏度, 其水溶液对电解质有很好的容忍性。聚丙烯酰胺分子链很长, 使其能在两个粒子之间架桥, 加速粒子的沉降, 是很好的絮凝剂。

工业上聚丙烯酰胺及其衍生物由丙烯酰胺自由基聚合制造, 聚合方法按单体在介质中的分散状态, 分为本体聚合、溶液聚合、悬浮聚合和乳液聚合。按单体和聚合物的溶解状态分为均相聚合和非均相聚合。聚丙烯酰胺产品有三大剂型: 水溶液胶体、粉状和乳液。

聚丙烯酰胺由丙烯酰胺聚合而成, 其分子主链上带有大量侧基——酰胺基, 酰胺基的化学活性很高, 可与多种化合物反应产生许多聚丙烯酰胺衍生物。酰胺基能与多种特定的化合物形成很强的氢键, 因此它不仅具有絮凝性、增稠性、表面活性等性能, 而且还可以通过它的酰胺基水解转化为含有羧基的聚合物, 成为阴离子型聚丙烯酰胺, 聚丙烯酰胺与甲醛反应生成的羟甲基化聚丙烯酰胺, 是重要的交联单体。

聚丙烯酰胺系列产品可分为非离子型 (NPAM)、阳离子型 (APAM) 和阴离子型 (CPAM), 这些聚合物可以是均聚物, 也可以是共聚物。相对分子质量的大小是区分其主要性能的指标之一。

近年来随着现代科学技术的发展, 聚丙烯酰胺及其衍生物的品种不断增加, 应用领域越来越广泛, 新的聚丙烯酰胺的合成技术使聚丙烯酰胺工业生产规模不断扩大。

第一节 国外聚丙烯酰胺生产技术概况

一、聚丙烯酰胺生产技术的发展

水溶性线型高分子化合物聚丙烯酰胺于 1954 年首先在美国实现商业化生产。当时丙烯酰胺 (AM) 单体是由丙烯腈 (AN) 经硫酸催化水合而成, 俗称硫酸法。初期是由 AM 均聚制得非离子型聚丙烯酰胺, 产品比较单一。不久开发了用碱部分水解 (后水解法) 的阴离子型聚丙烯酰胺。20 世纪 70 年代初期, 美国道氏化学公司 (Dow Chemicals) 和日本三井东亚化学株式会社相继开发了以骨架铜为催化剂的 AN 催化水合 AM 工艺, 俗称催化水合法。催化水合法在技术上比硫酸法前进了一大步, 被称为 AM 生产的第二代工艺技术, 并在

世界上被广为推广。至今，催化水合法仍是使用得最广泛的工艺技术，美国 Merch 公司和 Halliburton 公司实现了阳离子聚丙烯酰胺的工业化生产。1987 年日本生产能力已达 1.7750×10^4 t。从 20 世纪 70 年代开始就有一批厂商选定一些细菌催化使 AN 向 AM 转变，并取得了进展。据文献介绍，1981 年日本日东化学公司 (NittoChemical) 首先建成了生化催化 AM 生产装置，并投入了商业运转，能力为 4000t/a。20 世纪 80 年代，利用微生物工程生产 AM 的工艺陆续出现，并日趋成熟，微生物工程法被誉为 AM 生产的第三代工艺技术。自 1985 年日本在法国发现的一种催化腈水解微生物的基础上，首先建成了世界上第一座微生物法丙烯酰胺工业化装置。由于工艺上可省去丙烯腈回收和铜合金分离工序，故反应在常温常压下即可完成，大大缩减了生产工序和反应系统的投资。丙烯腈生物催化法制丙烯酰胺选用生物催化菌种红球菌酶，合成丙烯酰胺水溶液（浓度为 8% ~ 35%），俄罗斯建成的 5000t/a 装置采用酶 R. Haodochrous，生成丙烯腈转化率为 100%，反应液经混合、干燥、压碎得到成品，工艺简单。

PAM 并非是由 AM 单体自聚的唯一一类高聚物。经过 40 多年来的发展，它们是由 AM 自聚，与其他单体共聚或用其他化合物在其酰胺基上改性而得的一大类品种众多的以丙烯酰胺为聚合单元之一的高分子化合物，其结构变化多样。除特定用途的交联型外，PAM 一般是线型高聚物，具有良好的水溶性。据报道，最近开发的油田所用两性离子型 PAM，在技术和经济上已具有工业价值，日本在造纸助剂的应用开发上比较活跃。

随着市场的开发，PAM 的产量正在稳步增加，粗略统计，2008 年全球 PAM 的产量约为 84×10^4 t/a。从现有资料看，中国聚丙烯酰胺的年产量占世界年总产量的 50% 以上，美国、西欧、日本的 PAM 有较大的生产能力。

在产量上，美国 PAM 产量占世界总产量的 20% 以上，年销售量排名世界第二。

从品种上，最先实现的是非离子聚丙烯酰胺，随后出现的是部分水解聚丙烯酰胺 (HPAM)。20 世纪 70 年代，美国 Merck 公司和 Halliborton 公司首先研制成功阴离子聚丙烯酰胺——二甲基二烯丙基氯化铵均聚物 (PDMDAAC) 和二甲基二烯丙基氯化铵与丙烯酰胺共聚物 [P (DMDAAC/AM)]，并很快投入工业化生产。到了 1980 年，在日本随着阳离子单体丙烯酰氧乙基三甲基氯化铵 (DAC) 研发成功，DAC 的均聚物和共聚物阳离子聚丙烯酰胺 [PDAC, P (DAC/AM)] 也相继投入生产；到了 1990 年，两性聚丙烯酰胺 (Am-PAM) 的研究趋于活跃，不久 AmPAM 就进入了市场并被广泛应用。到目前为止，聚丙烯酰胺和聚丙烯酰胺衍生物的均聚物和共聚物品种数量不下百种，新的品种还在不断地被开发出来。

PAM 优良的水溶性、增稠性、絮凝性、化学反应活性以及经过改性产品的多样性，使 PAM 显示出广阔的应用前景和巨大的市场潜力。在此刺激下，从 20 世纪 50 年代以来，有关 PAM 的研究与开发非常活跃，其工业产品剂型从最初的水溶胶发展到粉剂、乳液（油包水乳液）、水分散型（又称水包水乳液）等。PAM 的聚合方法也从最初的水溶液聚合，发展到反相乳液聚合、反相微乳液聚合、水分散聚合。聚合技术的进步，带来了产品质量的不断提高，品种不断增加，成本不断下降，规模不断扩大，生产效率不断提高。

水溶液聚合是工业上采用最早并沿用至今的生产 PAM 的方法。用此方法生产水溶胶，设备简单，投资少，易操作，不用干燥，能耗小，成本低。但由于受产品的黏度、流动性和溶解性的限制，固含量通常在 3% ~ 10% 之间。由此带来了包装、运输、贮存上的麻烦，使水溶胶产品的应用受到限制，占市场的比例很小。

采用水溶液聚合制造 PAM 干粉产品是目前国内外使用最多的 PAM 生产方法。和上述生产水溶胶的工艺不同，聚合时的单体浓度都比较高。一般达到 20% ~ 50%。在聚合完成后，都变成了不能流动的凝胶，再将凝胶切割、制粒、干燥、粉碎、筛分、包装成干粉产品。经该工艺聚合而成的聚合物其形态分成带式片状聚合和大块聚合釜聚合。

按中、高浓度水溶液聚合生产 PAM 干粉产品，在工程上存在多处难点。首先，聚合开始后，聚合体系黏度迅速变大，很难进行有效搅拌，加上聚合凝胶块是不良热导体，聚合时产生的聚合热不易从胶块内传出，使体系温度迅速上升。而随着温度上升，反应速度加快，放热加大，又使温度上升，如此循环促进，使反应到了不可控制的状态。其次，聚合物在切割、制粒过程中，有些 PAM 的大分子链不可避免地被打断，造成相对分子质量的下降。另外，制成颗粒的 PAM 凝胶粒子，仍然不易传热和传质，需要在较高的温度下长时间干燥，使 PAM 进一步降解。在高温下，易产生热交联，形成不溶物或难溶物，导致产品溶解性能的劣化。

为了解决这些问题，国外的研究者做了大量的研究工作，开发成功了众多的工艺设备和生产装置。

大块聚合釜是水溶液聚合最简单、最常用的设备，然而也是最不容易解决散热问题的设备。因此，有些工艺将单体浓度控制在 30% 以下，将引发温度调至 30℃ 以下，再加上聚合初期冷却带走一部分聚合热，使聚合体系的最高温度保持在 90℃ 以下，不至于失控。另外还有将聚合釜做成捏合机的形式，捏合机的桨叶是中空的，和捏合机的夹套一起，起到冷却降温的作用。捏合机式聚合釜，将聚合反应和制粒放在同一个釜内进行，可以部分避免大分子链在制粒过程中被切断的问题。但这种聚合釜，动力消耗太大，规模也不能做大，阻碍了这一方法的发展。

为了克服大块聚合不易散热的缺点，国外又研究成功了带式片状聚合工艺。此法是将丙烯酸类单体水溶液流延在槽形钢板或传输钢带上进行薄层聚合。用氧化还原和偶氮化合物引发剂，或光（紫外线），或 γ 射线来引发聚合反应。在钢带下面冷却，降低聚合物温度。此方法可以控制传输钢带的带速，使片状的反应体到一定位置时，聚合反应完全。片状聚合物干燥一般分两个阶段，先切成小块预干燥，再粉碎成小颗粒二次干燥，最后粉碎成聚合物粉末产品。

自 20 世纪 80 年代以后，国外采用带式片状聚合生产工艺的公司逐渐增多。国内也有几个厂家采用所谓移动聚合床进行片状聚合的生产装置。该装置是由多个固定在移动链条上的聚合反应槽组成的，在链式传送的一端，加上单体水溶液，进行引发聚合，当聚合槽传送到另一端时，聚合反应完成，将聚合物料倒入捏合机中进行制粒。

带式片状聚合最大的优点是可以连续化生产，因此生产效率大大提高。据介绍，一条宽 1.2m，长 20m 的传送带，片状聚合物厚度为 100mm，在单体浓度为 25% ~ 45%，带速为 65 ~ 80cm/min，反应时间为 25 ~ 30min 的条件下，每小时可以生产聚合物胶体 3300 ~ 4080kg，折合成干粉约为 1280 ~ 1590kg。

带式片状聚合生产工艺改善了聚合体的散热状况，可以降低反应温度，但从国外文献资料来看，带子上的聚合体的温度并没有降低，还是在 20 ~ 100℃ 的范围内，有的甚至让聚合物在带子上处于沸腾状态。在理论上，片状聚合物在制粒时，只有二维方向上的切割，比大块聚合体制粒时三维方向上的切割打断大分子链的几率少三分之一。

实际上，片状聚合体的厚度，远远超过制粒时的目标直径，这一作用也不明显，但不论

如何，带式片状聚合生产工艺效率高，可以连续化，产品质量比大块聚合有所提高，因此，带式片状聚合生产工艺仍有很好的前景。

反相乳液是借助油包水型乳化剂，将丙烯酰胺类单体水溶液在搅拌下乳化分散在连续相——油中，形成水/油（W/O）型稳定胶体分散体。反相乳液聚合反应就是在这种乳液状态下进行的。这一技术在反应体系内的固体含量较高，可达 30% ~ 40%，乳液的黏度低，改善了反应的传热和搅拌效果，使反应温度可以控制。产品溶解性能比水溶胶、干粉好，没有干粉粉尘飞扬的问题，使用比较方便。由于改善了传热和搅拌效果，可以将温度控制在理想的范围内，所以产品质量有所提高。用反相乳液聚合生产干粉，没有制粒工序，避免了大分子链被切断的危险。

反相乳液聚合生产技术比较复杂，要掌握这项技术，生产高质量的产品，要做很多研究与开发工作。我国在 1990 年、2000 年分别开发成功了阴离子聚丙烯酰胺和阳离子聚丙烯酰胺。但市场上见到的乳胶产品大都是进口产品，直到 2006 年，外商投资企业——龙禹环保科技（上海）有限公司生产的反相乳液聚合产品大量面市，才结束了进口产品占主导的局面。

反相乳液聚合生产技术的主要问题是生产成本比较高。很显然，和其他生产技术相比，在生产配料中，多了油和乳化剂，这必然要增加成本，使这项很有前途的技术的发展受到限制。

反相微乳液聚合，在反相乳液聚合的基础上又进了一步，其产品性能，溶解速度，乳液产品的稳定性，比反相乳液聚合产品更好。它的胶体粒子的直径在 8 ~ 100nm 之间，是热力学稳定的分散体系，但这一技术的致命缺点是用油量更多，还要使用辅助溶剂，生产成本更高。除非使用在高附加值的产品上，否则很难在市场上推广。

近些年来，为了节约能源，生产和使用过程无污染，在聚丙烯酰胺行业研究与开发不用有机溶剂的水性涂料和水包水乳剂的生产技术。

生产水包水型乳液聚丙烯酰胺，就要采用水分散型聚合技术。该技术是 20 世纪 80 年代在水溶性高分子领域开发成功的一项高新技术。实施水分散聚合是以水为分散剂，在单体水溶液中，添加少量的与产品有效成分相同的分散剂和介质调节剂，在水溶液中引发聚合。当聚合度达到一定数值时，高聚物在这种水性介质中的溶解性能变差，从介质中析出并成核，在分散剂和调节剂的辅助下，均匀地分散在水性介质中，形成稳定的乳液。在使用时，将这种乳液产品投入水中，在产品中的分散剂和调节剂都被稀释的情况下，高聚物有效成分又恢复了良好的水溶性能，迅速溶解于水中。

水分散聚合的产品，因含量高，达 30% ~ 50%，高聚物有效组分在水中分散均匀，粒径在 10 μ m 以下，溶解速度快，10min 左右就能完全溶解。产品中无油，节约了能源，避免了对环境的二次污染。该技术是水溶性高分子聚合技术的一次革命。符合绿色化工的发展方向，是很有生命力的一项高新技术。

近年来，国外主要生产聚丙烯酰胺的厂家有法国的 SNF 公司、英国的联合胶体公司及日本的三菱化学公司、美国的道氏化学公司等。日本的三菱化学公司采用中浓度丙烯酰胺水溶液与 NaOH 后水解工艺；法国的 SNF 公司采用中浓度丙烯酰胺水溶液与 Na₂CO₃ 共水解工艺；英国的联合胶体公司采用中浓度丙烯酰胺水溶液均聚工艺。三菱化学公司及 SNF 公司所生产的产品为阴离子型聚丙烯酰胺，联合胶体公司的产品为非离子型聚丙烯酰胺。

国外一些公司曾于 20 世纪 80 年代、90 年代在提高聚丙烯酰胺的抗盐性能方面做了很多研究开发工作。菲利浦公司研制开发了丙烯酰胺与乙烯基吡咯烷酮的共聚物，在有二价离

子存在的情况下，其稳定性好于常规的阴离子型聚丙烯酰胺产品，这种产品专用于高盐的环境。美国 McCormich C. L.，在丙烯酰胺与 N-烷基丙烯酰胺共聚方面做了系统的研究工作。

目前国外工业化聚丙烯酰胺的聚合工艺技术主要有如下 4 种。

1. 乳液聚合工艺技术

乳液聚合工艺技术是将单体水溶液按一定比例加入到油相中，在乳化剂的作用下形成油包水型乳液，丙烯酰胺单体在此环境中进行聚合反应，得到浓度为 20% 以上的乳液聚合物产品，其产品相对分子质量能达到 2200×10^4 以上，黏度在 $70\text{mPa} \cdot \text{s}$ 以上，乳液聚合工艺在生产过程中减少了聚合物胶体的切割、造粒、干燥等工序，降低了聚合物工厂的设备投入和能耗，但同时增加了产品的运输和贮存量，在生产过程中需用大量的有机溶剂。

2. 均聚现场水解工艺技术

均聚现场水解工艺是将聚合得到的非离子型聚丙烯酰胺干粉运至聚合物注入现场溶解后，再加入氢氧化钠进行水解得到浓度为 2.2% 的阴离子型聚丙烯酰胺产品，最终产品的相对分子质量最高能达到 2200×10^4 以上，黏度能达到 $70\text{mPa} \cdot \text{s}$ 上下，其他各项指标均符合要求，这种工艺技术需要在油田注入现场建设多个水解非离子型聚丙烯酰胺的小试验站。

3. 共聚合工艺技术

共聚合工艺采用丙烯酰胺和丙烯酸两种聚合单体在较低的引发温度条件下，由引发体系作用进行共聚合反应，聚合得到的胶体经切割、造粒、干燥等过程得到粉状阴离子聚丙烯酰胺产品。这种技术在国外已应用多年，相对分子质量能达到 2000×10^4 ，黏度可达 $50\text{mPa} \cdot \text{s}$ 以上。共聚工艺技术的特点是可以根据不同的作用生产不同水解度的产品，产品的水解度可在 0 ~ 70% 的范围内调整。

4. 均聚后水解工艺技术

均聚后水解工艺技术主要由日本三菱化学公司开发，其工艺过程是先将聚丙烯酰胺均聚成非离子聚丙烯酰胺，然后加入氢氧化钠水解，最后通过干燥得到粉状聚合物产品，产品的相对分子质量能达到 2000×10^4 ，黏度能达到 $50\text{mPa} \cdot \text{s}$ 以上，这种工艺技术的特点是产品的相对分子质量较高，但工艺过程较为复杂。

国外生产高相对分子质量聚丙烯酰胺产品的工艺技术的主要特点是技术成熟可靠，但这些聚合物样品经检测，发现其性能仍与油田三采的要求有一定的差距。

二、丙烯酰胺生产技术的发展

丙烯酰胺的常规化学生产法有硫酸水合法和铜催化水合法两种，前者工艺过程复杂，后者因反应中会生成加成反应而含有少量加成反应物。用酶催化丙烯腈生产丙烯酰胺，产品纯度高，选择性好。目前世界上聚丙烯酰胺都是由丙烯出发制取的，其过程包括 3 个步骤：合成丙烯腈→合成丙烯酰胺→聚丙烯酰胺单体聚合。丙烯酰胺的合成有硫酸水合法、催化水合法和生化法。

1. 硫酸水合法

美国氰胺公司采用等摩尔比的丙烯腈和水，在有硫酸并于 $80 \sim 100^\circ\text{C}$ 的条件下进行水合，先生成丙烯酰胺硫酸盐，然后再用氨（或烧碱、生石灰）中和，结晶分离出丙烯酰胺产品和副产品硫酸铵。该法优点是易制得结晶单体。

硫酸法是间歇操作，流程复杂，过程中耗用酸、碱，腐蚀设备，生产成本高，且产品纯度低，容易产生副反应，主要生成 β -羟基丙烯腈， β -羟基丙烯腈在聚合过程中进一步生成

β -氰基丙烯酸酯, 后者是一种低分子的水不溶物, 它的存在影响了聚丙烯酰胺的性能恶化。

2. 催化水合法

美、日两国先后开发了利用骨架铜作催化剂, 丙烯腈与水直接反应生成丙烯酰胺的工艺, 美国道氏化学公司和日本三井东亚化学公司率先实现了工业化生产。

催化水合法与硫酸水合法相比, 其产品纯度高, 基本无三废, 易实现工业化。目前世界上主要采用催化水合法生产丙烯酰胺。采用的骨架铜催化剂是二元或三元以上的合金, 经碱处理后溶解掉一部分, 留下活泼态的金属成为骨架铜。骨架铜催化剂有 Cu - Cr 合金、Cu - Ni 合金及 Cu - Al - Zn 合金等。反应器采用悬浮床或固定床。以美国道氏化学公司为代表的固定床连续催化工艺, 采用 Cu - Cr 催化剂。我国现用 Cu - Al - Zn 骨架铜催化剂固定床连续催化工艺。

从 20 世纪 60 年代起, 含铜催化剂的研制开发曾经十分活跃, 至今仍有不少新的制备方法及应用, 据文献报道, 已被开发的常用类型有如下几种。

(1) 还原铜。用氢气、一氧化碳、肼、碱或碱土金属的硼酸酐或甲醛等作为还原剂、还原氧化铜、氢氧化铜或铜盐而得。

(2) 雷尼铜。用雷尼合金 (含铜、铝、锌或锰的合金) 浸提而得。

(3) 热解金属铜。由甲酸铜或草酸铜等有机铜经高温热解而得, 它们往往还含有铬、钼或其他载体。

南非萨索尔公司和催化蒸馏技术公司 (CDTech) 联合开发了从丙烯腈生产丙烯酰胺的一步法工艺。年生产 5000t 的工业化装置已于 2002 年投产。化学上虽涉及丙烯腈在氧化铜催化剂作用下的水解反应, 但反应采用催化蒸馏方法进行, 可产生 35% ~ 50% 丙烯酰胺的水溶液, 而无副产品。相对比较, 标准化的固定床工艺采用 3 个反应器段, 生成约 20% 丙烯酰胺的溶液和 4% 未反应丙烯腈, 需净化、浓缩成 50% 丙烯酰胺才能送往市场, 同时生成不需要的聚丙烯酰胺和丙烯酸。在 CDTech 工艺中, 将丙烯腈和软化水加入催化蒸馏塔器顶部, 并下降到反应区 (位于塔中部包覆催化剂的专用填料); 硫酸泵送至塔器底部以控制 pH 值和抑制在重沸器中的聚合; 由于停留时间短, 可避免生成副产品; 较重的丙烯酰胺一旦生成就下降, 并从塔底移去; 未反应的物料在塔器上部循环直至转化。新工艺的投资费用为固定床装置的一半左右, 操作费用也低, 约为 25%。

3. 生化法

生化法即生物酶催化水合法, 采用生物酶作催化剂, 应用细胞固定技术, 使丙烯腈水溶液通过含固定酶的生物反应器生产丙烯酰胺。生物酶催化剂是继骨架铜催化剂后的第三代技术, 具有高选择性、高清洁性和高收率的特点, 并且丙烯腈反应完全, 无副产物, 反应条件温和, 能耗低, 三废少等。

生化法制取丙烯酰胺, 将丙烯腈、原料水和固定化生物催化剂调配成水合溶液, 催化反应分离出废催化剂就可得到丙烯酰胺产品。其特点是: 在常温常压下反应, 设备简单, 操作安全; 单程转化率极高, 无需分离回收未反应的丙烯腈; 酶的特异性能使选择性极高, 无副反应。采用 J-1 菌种时, 反应温度为 5 ~ 15℃, pH 值为 7 ~ 8, 反应区丙烯腈浓度为 1% ~ 2%。丙烯腈转化率为 99.99%, 丙烯酰胺选择性为 99.98%, 反应器出口丙烯酰胺浓度接近 50%; 失活的酶催化剂排出系统外的量小于产品的 0.1%; 无需离子交换处理, 使分离精制操作大为简化; 产品浓度高, 无需提浓操作; 整个过程操作简便, 利于小规模生产。

生化法最早由日本日东化学公司于 1985 年实现工业化生产, 并建成年生产 4000t 丙烯酰胺

的装置。此后,日本京都大学发现了 *Pseudomonas chlorodiphis* B23 和 *Rhodococcus Rhodochrous* J-1 菌种,对现有装置又进行大规模改造,于 1991 年其生产能力扩大到 $1.5 \times 10^4 \text{t/a}$ 。

我国上海生物化工研究中心也筛选出菌株,总酶活力达到国际水平。胜利油田长安实业公司用于油田三次采油的微生物法聚丙烯酰胺工业化技术年产 $1 \times 10^4 \text{t}$ 填补了国内空白。

俄罗斯也曾开发出用丙烯腈生物催化法生产丙烯酰胺的工业方法,并建成 $2.4 \times 10^4 \text{t/a}$ 的工业装置。该工艺基于 *Rhodococcus* - SPM8 菌种,该菌种含有高活性和高热稳定性的脲水合酶。

近年来,德国萨公司、SNF 公司等也推出生化法生产丙烯酰胺的技术,并对外输出技术产品。德国萨公司在俄罗斯 Perm 拥有年产数千吨的生物催化法生产丙烯酰胺装置,产品用于水处理。法国 SNFFloerger 公司是世界领先的聚丙烯酰胺生产商,正在印度扩增水溶性聚丙烯酰胺能力,在法国、美国和中国的新建装置于 2002 年投产。该公司采用的生物催化技术在中国泰兴的 $2 \times 10^4 \text{t/a}$ 丙烯酰胺装置已于 2003 年投产,在美国 Andrezicux 的二套聚丙烯酰胺生产线也已投产。SNF 公司也在中国扩增聚丙烯酰胺产能。在泰兴两条聚丙烯酰胺粉末新生产线项目(每条为 $1 \times 10^4 \text{t/a}$),已于 2003 年年底完成,从而使聚丙烯酰胺能力翻番,达到 $4 \times 10^4 \text{t/a}$ 。

日本三井化学品公司参股 50% 的韩国 Yongsam 三井化学公司(YMC)在韩国釜山新建的 5000t/a 生化法丙烯酰胺(AAM)生产装置于 2003 年投入运转。YMC 现有一套 7000t/a 铜催化剂法丙烯酰胺生产装置,生化法新装置投产后,YMC 公司的丙烯酰胺总产能将增至 $1.2 \times 10^4 \text{t/a}$ 。三井化学品公司在日本拥有生产 $3.8 \times 10^4 \text{t/a}$ 丙烯酰胺产能,在印尼有生产 5000t/a 产能,新装置投产后,在 3 个国家的丙烯酰胺总产能将增至 $5.5 \times 10^4 \text{t/a}$ 。新装置采用的生化法是由三井化学品公司用基因重组技术开发的一种酶催化剂生产工艺,与现有方法相比,新方法简单,投资费用低,具有极强的竞争力。

亚洲丙烯酰胺需求量为 $20 \times 10^4 \text{t/a}$ 。亚洲领先的丙烯酰胺生产商是 Dia - Nitrix 公司,该公司于 2001 年由三菱化学公司和三菱合成纤维公司合并而成,拥有生产丙烯酰胺能力为 $6.5 \times 10^4 \text{t/a}$ 。2001 年生产的聚丙烯酰胺达到 $48 \times 10^4 \text{t/a}$ 。

第二节 我国聚丙烯酰胺生产技术概况

我国聚丙烯酰胺产品的开发起步较晚,1962 年上海天原化工厂建成第一套聚丙烯酰胺生产装置,生产水溶胶产品。目前聚丙烯酰胺的生产厂家有 70 多家,2008 年总生产能力约为 35t。生产厂家主要有大庆炼化公司聚合物厂、山东胜利长安实业集团公司、广州聚丙烯酰胺工程技术中心、河北京冀油田化学品公司、北京朝阳水处理厂、浙江余姚市有机化工厂、天津大学化工实验厂、齐鲁石化公司丙烯腈厂、抚顺化工六厂和山东淄博石油化工厂等。其中大庆炼化公司聚合物厂于 1995 年从法国 SNF 公司引进的 $5 \times 10^4 \text{t/a}$ 聚丙烯酰胺生产装置是目前我国最大的生产装置(相对分子质量为 1500×10^4),1998 年该厂聚丙烯酰胺产量为 5.0t,截至 2010 年聚丙烯酰胺产量已达 $11.5 \times 10^4 \text{t/a}$,现在该公司正在产能扩建,预计产能将达到 $15.8 \times 10^4 \text{t/a}$,其产品主要用于三次采油。

在工业上,聚丙烯酰胺泛指含有 50% 以上丙烯酰胺(AM)单体的聚合物,它是一种线型的水溶性聚合物。聚丙烯酰胺分子的主链上带有大量化学活性很大的酰胺基团,此酰胺基

团既可以与多种化合物反应而生成各种聚丙烯酰胺衍生物，又可以与多种可形成氢键的化合物形成很强的氢键。这就赋予聚丙烯酰胺的多种性能，如表面活性、增黏性、絮凝性等，因而使聚丙烯酰胺具有较为广泛的应用领域。

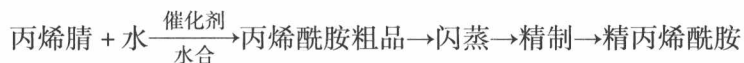
聚丙烯酰胺最早是在 1893 年初 Moureu 用丙烯酰氯与氨在低温下反应制得的，1955 年才获得工业化生产。我国是 20 世纪 60 年代初期开始生产聚丙烯酰胺，主要用于净化电解用的食盐水。直到 20 世纪 80 年代末期，由于采油工业的需要，扩大了对聚丙烯酰胺的需求，从而促进了聚丙烯酰胺生产技术的发展。

聚丙烯酰胺按产品形态可分为粉末、乳液（固含量 30% ~ 50%）、黏性液体（固含量约 30%）和胶粒等形式；按结构可分为均聚和共聚两类；按离子类型可分为非离子型、阴离子型和阳离子型 3 种类形。可赋予聚丙烯酰胺阳离子电荷的共聚单体有二甲基氨基乙基甲基丙基酸酯、二烯丙基二甲基氯化铵、甲基丙烯酰氧乙基三甲基铵甲基硫酸酯，可赋予聚丙烯酰胺阴离子电荷的共聚单体有丙烯酸、甲基丙烯酸、2-丙烯酰氨基-2-甲基丙磺酸、苯乙磺酸钠。不同的聚合单体赋予聚丙烯酰胺不同的性能和不同的应用领域。

聚丙烯酰胺生产技术包括丙烯酰胺单体生产技术和丙烯酰胺聚合技术。

一、丙烯酰胺单体生产技术

丙烯酰胺单体的生产是以丙烯腈为原料，在催化剂作用下水合生成丙烯酰胺单体的粗产品，经闪蒸、精制后得精丙烯酰胺单体，此单体即为聚丙烯酰胺的生产原料。



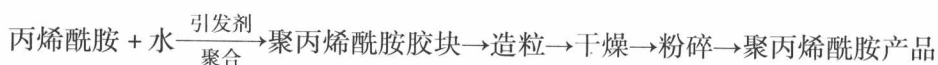
按催化剂的发展历史来分，单体技术已经历了三代：第一代为硫酸催化水合技术，此技术的缺点是丙烯腈转化率低，丙烯酰胺产品收率低、副产品多，给精制带来很大负担，此外由于催化剂硫酸的强腐蚀性，使设备造价高，增加了生产成本；第二代为二元或三元骨架铜催化生产技术，该技术的缺点是在最终产品中引入了影响聚合的金属铜离子，从而增加了后处理精制的成本；第三代为微生物腈水合酶催化生产技术，此技术反应条件温和，常温常压下进行，具有高选择性、高收率和高活性的特点，丙烯腈的转化率可达到 100%，反应完全，无副产物和杂质，产品丙烯酰胺中不含金属铜离子，不需进行离子交换来除去生产过程中所产生的铜离子，简化了工艺流程，此外，气相色谱分析表明丙烯酰胺产品中几乎不含游离的丙烯腈，具有高纯性，特别适合制备超高相对分子质量的聚丙烯酰胺及食品工业所需的无毒聚丙烯酰胺。

微生物催化丙烯酰胺单体生产技术，首先由日本在 1985 年建立了 6000t/a 的丙烯酰胺装置，其后俄罗斯也掌握了此项技术，20 世纪 90 年代时日本和俄罗斯相继建立了万吨级微生物催化丙烯酰胺装置。我国是继日本、俄罗斯之后，世界上第三个拥有此技术的国家。微生物催化剂活性为 2857 国际生化单位，已经达到了国际水平。我国微生物催化丙烯酰胺单体生产技术是由上海市农药所经过“七五”、“八五”和“九五”等 3 个五年计划开发完成的，微生物催化剂腈水合酶是在 1990 年筛选出的，是由泰山山脚土壤中分离出的 163 菌株和无锡土壤中分离出的 145 菌株，经种子培养得到的腈水合酶，代号为 Norcardia-163。该技术现已在江苏如皋、江西南昌、胜利油田及河北万全先后投产，目前运行平稳，质量上乘，达到了生产超高相对分子质量聚丙烯酰胺的质量指标。现在正利用该技术的改进型工艺

的有两家：一个是配备 2×10^4 t/a 微生物催化法丙烯酰胺装置的北京恒聚油田化工集团有限公司，另一个是 1.3×10^4 t/a 微生物催化法丙烯酰胺装置的配备大庆炼化公司聚合物二厂。目前北京恒聚油田化工集团有限公司的万吨级装置已进入投产阶段，这标志着我国也将拥有自己的万吨级微生物催化丙烯酰胺技术，标志着我国微生物催化丙烯酰胺技术已经达到了国际先进水平。

二、聚丙烯酰胺聚合技术

聚丙烯酰胺生产是以丙烯酰胺水溶液为原料，在引发剂的作用下，进行聚合反应，在反应完成后生成的聚丙烯酰胺胶块经切割、造粒、干燥、粉碎，最终制得聚丙烯酰胺产品。关键工艺是聚合反应，在其后的处理过程中要注意机械降解、热降解和交联，从而保证聚丙烯酰胺的相对分子质量和水溶解性。



我国聚丙烯酰胺生产技术大概也经历了 3 个阶段：第一阶段是最早采用盘式聚合，即将混合好的聚合反应液放在不锈钢盘中，再将这些不锈钢盘推至保温烘房中，聚合数小时后，从烘房中推出，用铡刀把聚丙烯酰胺切成条状，进绞肉机造粒，烘房干燥，粉碎制得成品。这种工艺完全是手工作坊式。第二阶段是采用捏合机，即将混合好的聚合反应液放在捏合机中加热，聚合开始后，开动捏合机，一边聚合一边捏合，聚合完后，造粒也基本完成，倒出物料，经干燥、粉碎得成品。第三阶段是，20 世纪 80 年代后期，开发了锥形釜聚合工艺，由核工业部五所在江苏江都化工厂试车成功。该工艺在锥形釜中装入预热混合好的聚合反应液，通入氮气，聚合完成后用空气将物料压出，锥形釜下部带有造料旋转刀，聚合物在压出的同时，即成粒状，经转鼓干燥机干燥，粉碎得产品。为了避免聚丙烯酰胺胶块黏附在聚合釜釜壁上，有的技术采用氟或硅的高分子化合物涂覆在聚合釜的内壁上，但此涂覆层在生产过程中易脱落而污染聚丙烯酰胺产品。

目前国内外的聚丙烯酰胺生产技术基本上与上述的第三阶段相似，只是在设备上有些不同：聚合釜大小及类型（有固定锥形釜，也有可旋转的锥形釜，聚合反应完成后，聚合釜倒转将聚丙烯酰胺胶块倒出）、造粒方式（有机械造粒、切割造粒，也有湿式造粒即分散液中造粒）、干燥方式（有采用穿流回转干燥，也有用振动流化床干燥）及粉碎方式。这些不同中有些是设备质量上有差异，有些是采用的具体方式上有差异，但总的来看，聚合技术趋向于固定锥形釜聚合，振动流化床干燥技术。

聚丙烯酰胺生产技术除了上述的单元操作外，在工艺配方上还有较为明显的差别，比如目前生产超高相对分子质量聚丙烯酰胺的生产工艺，同样是低温引发，就有前加碱共水解工艺和后加碱后水解工艺之分，两种方法各有利弊，前加碱共水解工艺过程简单，但存在水解传热易产生交联和相对分子质量损失大的问题，后加碱后水解虽然工艺过程增加了，但水解均匀不易产生交联，对产品相对分子质量损失也不大。

目前我国聚丙烯酰胺聚合用的引发剂有无机引发剂、有机引发剂和无机—有机混合体系 3 种类型。

(1) 过氧化物。

过氧化物大致分为无机过氧化物和有机过氧化物。无机过氧化物如过硫酸钾，过硫酸

铵、过溴酸钠和过氧化氢等。有机过氧化物如过氧化苯甲酰、过氧化月桂酰和叔丁基羟基过氧化物等。它们配用的还原剂有硫酸亚铁、氯化亚铁、偏亚硫酸钠和硫代硫酸钠等。

(2) 偶氮化合物类。

如偶氮二异丁腈、偶氮双二甲基戊腈、偶氮双氰基戊酸钠和 20 世纪 80 年代开发的偶氮脒盐系列，如偶氮 N-取代胍丙烷盐酸盐是一类竞相开发的产品，它们的加入浓度为万分之 0.005~1，催化效率很高，有助于生产相对分子质量高的产品，且易溶于水，便于使用。

第三节 国内外聚丙烯酰胺共聚物的研究进展

一、疏水缔合聚丙烯酰胺共聚物的研究进展

聚丙烯酰胺类聚合物在油田的应用越来越广泛，它在流度控制、提高原油收率、化学调剖、污水处理等领域具有非常重要的作用。聚丙烯酰胺分子上的 $-\text{COO}^-$ 对盐极其敏感，在高温、高矿化度的环境下，会导致水溶液黏度大幅度下降，不能适应高温、高矿化度油藏驱油和钻井方面的要求。因此必须对水解聚丙烯酰胺进行改性，其中研究较多的是对疏水缔合水溶性聚合物的研究。疏水缔合水溶性聚合物是指在聚合物亲水性大分子上引入少量疏水基团的一类水溶性聚合物。在水溶液中，疏水基团由于憎水作用而发生聚集，使大分子链产生分子内与分子之间的缔合。在临界缔合浓度以上，以分子间缔合为主，增大了流体力学体积，因此，具有较好的增黏作用。疏水基团的加入可大幅度改变聚物流变性能。

目前，鉴于三次采油中的油藏温度高及矿化度高的特点，要使驱油剂达到理想的效果，聚合物必须具有很好的增黏能力和很强的耐温、抗盐及抗剪切能力。由此在设计耐盐抗高温聚合物分子时，引入了含有对盐不敏感的磺酸基团的功能单体与带有空间位阻较大的环状结构的苯乙烯磺酸钠与 N-乙烯基-2-吡咯烷酮的功能单体，使相对分子质量高的聚合物分子链刚性增强，以阻止其在高矿化度条件下发生链卷曲，提高聚合物的耐温、抗盐性能。

疏水改性的聚丙烯酰胺，由于疏水缔合作用形成的空间网状结构受无机盐影响小，抗温能力强，增大了聚合物的流体力学体积，使溶液的黏度显著提高，因而具有良好的增黏作用，其耐温、抗盐性能明显优于水解聚丙烯酰胺。疏水改性的聚丙烯酰胺的大分子链上含有许多带电基团与疏水基团，分子内电性斥力与极性基团的水化作用使大分子主链呈疏松伸展状态。当聚合物浓度达到临界缔合浓度时，大分子链交联，形成具有一定强度的空间网状结构，使流体力学体积增加，增黏能力增强。

AMPS (2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸)、 AMC_{14}S 及 AMC_{16}S 等是一类多功能阴离子单体，具有良好的聚合活性，可与多种单体共聚，这些单体分子中含有对盐不敏感的磺酸基团 ($-\text{SO}_3^-$)，磺酸基团中含有的两个 S—O 配位键，增强了 S 从 $-\text{OH}^-$ 上吸引电子的能力，使 $-\text{SO}_3^-$ 较稳定，表现出对外界阳离子的进攻不敏感，提高了聚合物的耐温、抗盐性能。

1. 国外研究现状

在国外，美国埃克森研究与工程公司的 D. N. Schulz 等人、McCormick 等人及 Bock 等人对疏水缔合耐温抗盐聚丙烯酰胺共聚物做了大量的研究。

(1) 美国南密西西比大学的 McCormick 等人用十二烷基硫酸钠作表面活性剂，以过硫酸钾为引发剂，合成了不同疏水侧链长度及不同单体含量的 AM/N-烷基丙烯酰胺，并对共

聚物水溶液在不同浓度、不同矿化度、温度、剪切速率下的性质进行了试验。在试验中发现,随着疏水链长度的增加,共聚物水溶液的黏度下降。AM/C₃AM 与 AM/C₁₀AM 共聚物,在疏水单体投料超过 0.75% 时仍可溶于水,超过 1.0% 后就不再溶于水。当疏水单体比例增加时,溶液的表观黏度对溶液浓度的依赖性增加。当溶液的浓度达到临界浓度时,表观黏度发生突跃,这是由于疏水缔合作用引起的。当疏水单体投料为 0.75% (摩尔分数) 时,AM/C₁₀AM 共聚物在 0.342mol/L 的 NaCl 溶液中配制浓度为 2mg/L 的溶液时,该溶液在 25℃ 条件下的表观黏度为 9mPa·s,符合驱油的要求。

(2) McCormick 等人在共聚物分子链上引入了离子基团,增加了疏水缔合水溶性聚合物在水溶液中的溶解性。通过此方法改性的疏水缔合聚合物在水溶液中的性能受静电斥力与疏水缔合作用的影响。静电斥力倾向于使分子链扩张,增大流体力学体积,同时使聚合物分子内缔合受到限制,疏水基团的存在有利于提高聚合物的增黏效果。采用胶束聚合的方法合成了 3 种疏水缔合共聚物: AM/C₁₀AM/NaA、AM/C₁₀AM/AMPS 和 AM/C₁₀AM/NaMB。它们在水溶液中显示出典型聚电解质的高效增黏性。当加入小分子电解质后,静电荷被屏蔽,同时介质的极性增加。在临界缔合浓度以下,分子链收缩,流体力学体积减小,溶液的表观黏度减小;在临界缔合浓度以上,缔合作用受离子基团的种类与主链距离的影响。

(3) Bock 等人研究了水解度为 18% 的特性黏度分别为 0.20L/g、0.76L/g 和 0.84L/g 的 3 种 N-正辛基丙烯酰胺/AM 的共聚物,在 2% 的盐浓度与给定聚合物浓度下,随聚合物特性黏度的增加,共聚物溶液黏度显著增加,缔合作用明显增强。

(4) 美国埃克森研究与工程公司的 SchulzD. N. 等人通过不加入表面活性剂,而直接使用表面活性大的单体,如丙烯酸聚氧乙烯酯、丙烯酰胺基烷基乙磺酸等,它们同时含有疏水基与亲水基,采用传统的自由基水溶液共聚的方法合成了疏水缔合共聚物,当它们与丙烯酰胺共聚时,得到的聚合物在盐水中具有较高的黏度,能够达到驱油的要求。

(5) Bock 等人采用胶束聚合的方法,以过硫酸钾为引发剂,在水溶液中通过自由基聚合的方法合成了 AM/C₈AM/NaA 三元共聚物。研究表明,该缔合聚合物具有独特的流变性能,由于疏水基的存在,发生缔合作用,流体力学体积增大,在盐水中具有很好的增黏作用。

油田的应用越来越多,应在现有的基础上实现该类产品的工业化,降低生产成本,逐步完善其性能,不断满足油田勘探开发的需要。还应尽快研制与开发出一种超级耐温、抗盐能力好且性能优良、利于环境保护的新型单体,来满足深井钻井和高温油藏驱油的需要。

2. 国内研究现状

(1) AMPS/PM (丙烯酰胺)/AN (丙烯腈) 的三元共聚物。它在钻井液体系中有显著的降滤失作用;在淡水及饱和盐水钻井液中抗温达 200℃,在盐水井液中抗温达 180℃;抗盐至饱和,可抗浓度为 120000mg/L 的钙、镁离子污染。

(2) 王中华合成的 DMDAAC/AA (丙烯酸)/AM/AMPS 四元共聚物。该共聚物的降滤失能力强,抗温达 180℃,抗盐至饱和,并可有效地抑制钻屑分散。

(3) 王中华合成的 DMDAAC/AM/AMPS/淀粉四元共聚物。该共聚物在淡水钻井液中的加量为 0.3%,在盐水钻井液中加量为 0.7%,在饱和盐水钻井液中加量为 0.9%,可有效地降低滤失量,抗温达 180℃,防塌效果较好。

(4) AA/AMPS/MA (马来酸酐) 的三元共聚物,具有较强的抗温、抗盐能力,降低黏度、切力的效果好。