

油 / 田 / 化 / 学 / 丛 / 书



油田用聚电解质的 合成及应用

马喜平 鲁红升 严思明 编著



化学工业出版社



油 / 田 / 化 / 学 / 丛 / 书

- **油田用聚电解质的合成及应用**
- 油田化学品的制备及现场应用
- 表面活性剂及其在石油工程中的应用
- 特殊油气井化学工作液



www.cip.com.cn
读科技图书 上化工社网

销售分类建议：应用化学

ISBN 978-7-122-12650-4



9 787122 126504 >

定价：58.00元

油/田/化/学/丛/书



油田用聚电解质的 合成及应用

马喜平 鲁红升 严思明 编著



化学工业出版社

· 北京 ·

本书为《油田化学丛书》之一,主要介绍了钻井、固井、完井、酸化、压裂、提高采收率等方面用离子型聚合物的合成、应用、特性、作用机理,系统地总结了聚电解质的合成、表征、性能评价及在油田的应用状况,并对今后的研究、应用的发展提出了建议。

可供相关专业大专院校师生,从事石油天然气钻井、开采和油田化学等工作的工程技术人员、研究人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

油田用聚电解质的合成及应用/马喜平,鲁红升,严思明
编著. —北京:化学工业出版社,2011.12
(油田化学丛书)
ISBN 978-7-122-12650-4

I. 油… II. ①马…②鲁…③严… III. 聚电解质-
应用-油田化学-研究 IV. TE39

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2011) 第 215864 号

责任编辑:曾照华
责任校对:陶燕华

文字编辑:冯国庆
装帧设计:刘丽华

出版发行:化学工业出版社(北京市东城区青年湖南街13号 邮政编码100011)

印刷:北京永鑫印刷有限责任公司

装订:三河市宇新装订厂

710mm×1000mm 1/16 印张14 1/4 字数290千字 2012年4月北京第1版第1次印刷

购书咨询:010-64518888(传真:010-64519686) 售后服务:010-64518899

网 址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书,如有缺损质量问题,本社销售中心负责调换。

定 价:58.00 元

版权所有 违者必究

丛书前言

油田化学是近几十年发展起来的一个交叉学科,针对油气田开发、生产过程中的化学问题,涉及石油钻井、固井、完井、油气增产的酸化、压裂、提高采收率等各方面,是化学和石油工程结合的特殊学科。石油开发中的泥浆工程师、固井工程师、采油工程师、井下作业工程师都要具备油田化学知识。油田化学已经是油气田开发、生产中必需的知识,也是保证油气正常生产的技术。

随着石油化工的发展,一些高性能,专用性的高分子材料、表面活性剂和无机材料相继问世,高分子工业、表面活性剂工业和无机材料有了突飞猛进的发展。由于这些材料具有多种应用功能,在原油勘探开发(钻井、固井)、油井增产、提高采收率、稠油开采输送、石油工程材料保护、油田环境治理中都是必不可少的化学用品。目前油田化学方面的丛书很少,为此我们编写了《油田化学丛书》。

本套丛书在分子、表面活性剂、石油地质及开发知识的基础上,介绍了高分子材料、表面活性剂和无机材料在石油工程各环节中应用研究的最新进展,由西南石油大学油田化学教研室组织编写。作者根据多年来在分子材料、表面活性剂和无机材料及其在油气田开发中的应用领域不断的探讨,将相关的研究工作和心得融合在书中。本丛书包括《油田用聚电解质的合成及应用》、《油田化学品的制备及现场应用》、《表面活性剂及其在石油工程中的应用》和《特殊油气井化学工作液》四册。分别介绍了钻井、固井、完井、酸化、压裂、提高采收率等方面用离子型聚合物的合成、应用、特性、作用机理;油田化学品的主要制备方法,油气田钻井、固井、酸化、压裂、堵水调剖、化学驱油、防垢除垢、腐蚀与保护、集输和水处理方面化学品的制备及现场应用方法;表面活性剂在石油工程各环节中应用研究的最新进展;改善工作液材料、处理剂及工作液配方在固井、酸化、压裂、三次采油等方面的应用。

本套丛书可作为油气田应用化学、石油工程、油气田材料工程学等学科的本科高年级学生、研究生课外阅读书籍,也可作为相关油田化学工程技术人员和油田化学助剂生产单位技术人员参考用书。

西南石油大学油田化学教研室

2012年2月

前言

石油作为工业的血液，在当今世界显得越来越重要，其关系国民经济发展和国家战略安全，涉及工业、农业、国防、科技等各个领域。在石油勘探开发的各个环节，都涉及带电荷水溶性聚合物（聚电解质）的使用，其作用已经无法取代。

本书为《油田化学丛书》之一，主要介绍了钻井、固井、完井、酸化、压裂、提高采收率方面用离子型聚合物的合成、应用、特性、作用机理。较为系统地总结了聚电解质的合成、表征、性能评价及在油田的应用状况，并对今后的研究、应用的发展提出了建议。本书可供相关专业大专院校师生，从事石油天然气钻井、开采和油田化学等工作的工程技术人员、研究人员参考。

本书第一章、第二章由马喜平编写，第三章、第四章由鲁红升编写，第五章由马喜平和严思明编写。同时，本书在编写过程中还得到了其他同事的支持与帮助，在此一并感谢！

由于作者水平有限，书中难免有不足之处，敬请专家、读者批评指正。

编 者

2012 年 2 月

目录

第 1 章 阴离子聚合物

1.1 概述	1
1.2 丙烯酸类聚合物	1
1.2.1 丙烯酸类聚合物的单体及原料	1
1.2.2 丙烯酸类聚合物的合成	4
1.3 磺酸类聚合物	44
1.3.1 用磺酸类单体聚合	44
1.3.2 用聚合物改性进行磺化	61
1.3.3 用缩合聚合物进行磺化	65
1.3.4 磺化聚合物	66
1.4 阴离子聚合物在油田中的应用	67
1.4.1 在钻井液中的应用	67
1.4.2 高聚物的防塌作用	74
1.4.3 在油田处理中的应用	75

第 2 章 阳离子聚电解质

2.1 聚丙烯酰胺类阳离子聚合物	78
2.1.1 聚丙烯酰胺季铵化	78
2.1.2 阳离子化丙烯酰胺聚合	81
2.2 环氧氯丙烷和仲胺类阳离子聚合物	93
2.2.1 环氧氯丙烷的简介	93
2.2.2 环氧氯丙烷生产技术进展	94

2.2.3 环氧氯丙烷的应用	97
2.3 环氧氯丙烷和仲胺类阳离子聚合物	98
2.3.1 聚环氧氯丙烷二甲胺	98
2.3.2 二乙二胺四乙酸合成双子型阳离子表面活性剂	103
2.4 带偶极子侧基的两性聚合物	105
2.4.1 HY 的制备反应	105
2.4.2 HY 的结构	106
2.4.3 HY 制备反应的影响因素	107
2.4.4 HY 的溶液性质	108
2.4.5 性能评价	110
2.5 PVA 化学反应制备的阳离子聚合物	111
2.5.1 PVA 与醛基吡啶的化学反应制备 QW-1、QW-3	111
2.5.2 PVA 与异烟酸的化学反应制备 QW-2、QW-4	112
2.5.3 絮凝能力实验方法	112
2.5.4 QW 系列阳离子聚合物絮凝能力的比较	112
2.6 含磷盐和铈盐基的阳离子聚合物	113
2.6.1 含磷盐基的阳离子聚合物的合成	113
2.6.2 含铈盐基的阳离子聚合物的合成	116
2.7 带芳基的阳离子聚合物	122
2.7.1 聚苯乙烯类阳离子聚合物合成	122
2.7.2 聚乙烯吡啶类阳离子聚合物合成	125
2.8 应用性能	126
2.8.1 季铵盐类阳离子聚合物	126
2.8.2 季磷盐类阳离子聚合物	127
2.8.3 季铈盐类阳离子聚合物	127

第 3 章 改性天然聚电解质

3.1 木质素	129
3.1.1 木质素的结构和性质	129
3.1.2 木质素磺酸盐及其合成	131
3.2 纤维素类阴离子聚合物	150
3.2.1 纤维素	150
3.2.2 钠羧甲基纤维素的制备	151

3.2.3 甲基钠羧甲基纤维素	155
3.2.4 聚阴离子纤维素	156
3.2.5 微交联的羧甲基纤维素钠	156
3.2.6 用四硼酸钠对羧甲基纤维素钠交联	156
3.2.7 用 <i>N</i> -羟甲基丙烯酰胺对羧甲基纤维素钠交联	158
3.2.8 羟乙基纤维素	159
3.2.9 羧甲基羟乙基纤维素	161
3.2.10 羧甲基纤维素钠接枝共聚物	161
3.3 淀粉类	167
3.3.1 淀粉概述	167
3.3.2 淀粉的结构	168
3.3.3 淀粉的变性与转化	169
3.3.4 淀粉与合成单体接枝	170
3.4 淀粉接枝共聚物在油田应用概述	178
3.4.1 石油钻井方面的运用	179
3.4.2 改性淀粉类调堵剂	179
3.4.3 阳离子淀粉絮凝剂	180

第 4 章 两性离子聚合物

4.1 概述	181
4.2 两性离子聚合物的合成	181
4.2.1 阴离子基团单体	181
4.2.2 AMPS 的性质	182
4.2.3 AMPS 的制备	182
4.2.4 阳离子基团单体	183
4.2.5 两性离子聚合物的合成	185
4.3 两性离子聚合物的性质	186
4.4 两性离子聚合物的应用	187

第 5 章 疏水缔合水溶性聚合物

5.1 概述	188
---------------------	-----

5.2 疏水缔合水溶性聚合物的合成方法	190
5.2.1 共聚合法	190
5.2.2 大分子反应法	195
5.3 疏水缔合水溶性聚合物的表征	198
5.3.1 存在性表征	198
5.3.2 特征基团表征	200
5.4 疏水缔合水溶性聚合物的水溶液性质	201
5.4.1 一般疏水缔合水溶性聚合物的水溶液性质	201
5.4.2 离子型疏水缔合水溶性聚合物的水溶液性质	208
5.5 疏水缔合物在三次采油中的应用	212
5.5.1 三次采油用疏水缔合水溶性共聚物合成反应条件	212
5.5.2 三次采油用疏水缔合水溶性共聚物应用	215
参考文献	217

第1章

阴离子聚合物

1.1 概述

阴离子聚合物是大分子链上带有负电荷基团的聚合物，它在水溶液中表现出阴离子聚电解质的性质，主要包括羧酸类和磺酸类。通常通过以下方法制造：①用阴离子单体如丙烯酸、甲基丙烯酸、丙烯磺酸钠和 2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸等均聚、共聚或与其他非离子单体共聚；②非离子聚合物的改性；③马来酸酐与其他非离子单体共聚；④天然聚合物的阴离子化。

阴离子聚合物在油田中有非常广泛的用途，主要是作为钻井液降滤失剂、固井水泥浆降失水剂和注水用防垢阻垢剂。油田钻探开发中使用的丙烯酸类聚合物主要是聚丙烯酸、聚甲基丙烯酸、聚丙烯酸钠、聚甲基丙烯酸钠、聚丙烯酸钙、水解聚丙烯酰胺、水解聚丙烯腈、水解聚丙烯腈的盐（如钙盐、钠盐、铵盐）、丙烯酸-丙烯酰胺二元共聚物、丙烯酸-丙烯腈二元共聚物、丙烯酸与木质素的接枝共聚物、丙烯酸与腐殖酸的接枝共聚物、丙烯酸-丙烯酰胺-丙烯腈三元共聚物和丙烯酸-丙烯酰胺-丙烯腈-丙烯磺酸钠四元共聚、丙烯酸与阳离子单体的两性离子共聚物等。

1.2 丙烯酸类聚合物

1.2.1 丙烯酸类聚合物的单体及原料

丙烯酸类聚合物是指大分子链上含有羧酸基和羧酸盐的聚合物，主要有：丙烯酸和甲基丙烯酸的聚合物、聚丙烯酰胺的水解产物以及马来酸酐与非离子单体聚合

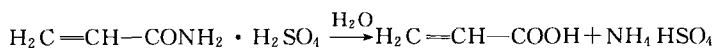
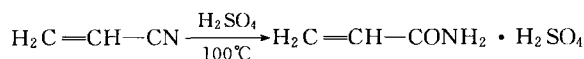
而成的共聚物。它们是聚电解质中很重要的一类水溶性聚合物。丙烯酸、甲基丙烯酸、马来酸酐、聚丙烯酰胺和聚丙烯腈都是合成丙烯酸类聚合物的单体和原料。

1.2.1.1 丙烯酸单体

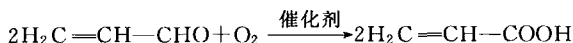
(1) 丙烯酸的性质 丙烯酸是无色液体，相对分子质量 71.06。结构式为： $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{COOH}$ 。有刺激性气味，能与水、乙醇、乙醚任意混溶。化学性质活泼，见光或受热易聚合。故常加入一定量的对苯二酚作阻聚剂。熔点 13°C ，沸点 141.6°C 。在沸点时聚合。相对密度 d_4^{20} ：1.0511。有腐蚀性和毒性。冷却到凝固点以下呈针状结晶，其酸性略强于乙酸和丙酸。

(2) 丙烯酸单体的工业制备 丙烯酸单体是制造聚丙烯酸的原料。现在使用的丙烯酸工业上是用丙烯腈水解、丙烯醛氧化、丙烯酸酯热解、酸解丙烯直接氧化法、氯乙醇法、氰乙醇法和高压 Reppe 等方法制备的。

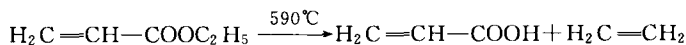
① 丙烯腈水解法 以硫酸作催化剂，在加热条件下使丙烯腈水解制得丙烯酸：



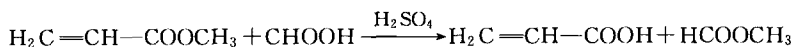
② 丙烯醛氧化法 用磷钼酸或其他适当的催化剂使丙烯醛氧化制得丙烯酸：



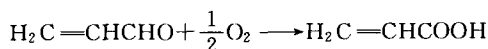
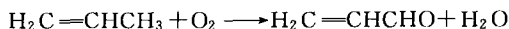
③ 热解法 用丙烯酸乙酯热解制得丙烯酸：



④ 酸解法 用丙烯酸甲酯在硫酸催化下与甲酸反应制得丙烯酸：



⑤ 丙烯直接氧化法 该法分为一步法和两步法。两步法是丙烯在水蒸气存在下进行气相反应，首先被氧化为丙烯醛，丙烯醛再进一步氧化成丙烯酸。反应方程式为：



这种方法生产工艺过程简单，反应的关键是氧化反应的催化剂技术。我国从日本引进了三套两步氧化法生产装置。

该方法的主要工艺条件如下。

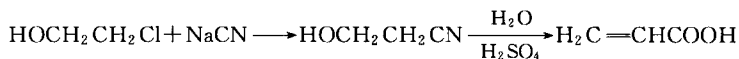
原料：丙烯、空气（氧气）、催化剂。

反应混合气体比：丙烯：氧气：水蒸气 = 6.5 : 10 : 11.7。

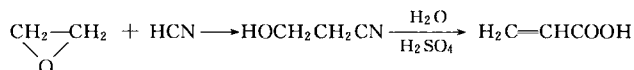
反应温度：第一步氧化 $290\sim 340^\circ\text{C}$ ；第二步氧化 $250\sim 300^\circ\text{C}$ 。

工艺流程特点：反应需要的水蒸气由吸收塔顶的循环空气供给。这样可以降低反应气体中水蒸气的含量，提高丙烯的比例，从而提高反应转化率，减少丙烯损失和空气污染。

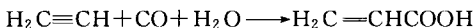
⑥ 氯乙醇法 氯乙醇法是用氯乙醇和氰化钠反应，然后再在硫酸作用下水解：



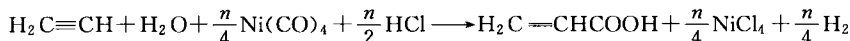
⑦ 氰乙醇法



⑧ 高压 Reppe 法 该方法是使用羰基镍为催化剂，在 10MPa 和 250℃ 条件下进行液相反应，溶剂采用四氢呋喃，以溶解乙炔。反应方程式为：



将该方法改良就得到改良 Reppe 法，反应方程式为：



改良的关键是 n 小于 1，如果 n 等于 1，即为 Reppe 法。

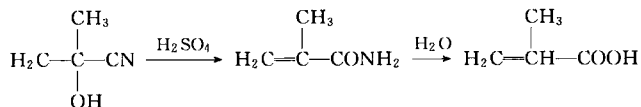
美国多采用氯乙醇法和氰乙醇法。丙烯腈水解法和丙烯醛氧化法所得的产物较纯、产出比高，后者成本较低。我国的大型工厂大多采用丙烯醛氧化法和丙烯直接氧化法制造丙烯酸。

1.2.1.2 甲基丙烯酸单体

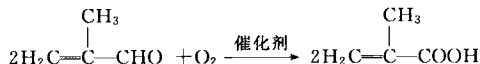
(1) 甲基丙烯酸的性质 甲基丙烯酸是一种带有支链的不饱和有机酸，相对分子质量 86.09。结构式为 $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOH}$ 。在常温下为无色透明的液体，有刺激性气味，能与水、乙醇、乙醚任意混溶。化学性质活泼，熔点 14℃，沸点 159~163℃。相对密度 d_4^{25} ：1.015。

(2) 甲基丙烯酸单体的工业制备 甲基丙烯酸单体在工业上是通过用硫酸处理丙酮氰醇，再水解制得甲基丙烯酸；用甲基丙烯醛氧化法制备。

① 用硫酸处理丙酮氰醇，再水解制得甲基丙烯酸单体。



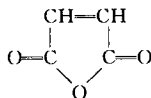
② 用甲基丙烯醛氧化也可以制造甲基丙烯酸。



另外还可以用甲基丙烯酸酯热解和酸解制造甲基丙烯酸。

1.2.1.3 顺丁烯二酸酐单体

顺丁烯二酸酐，也称为马来酸酐或 2,5-呋喃二酮，简称顺酐，白色晶体。结构式为：



相对分子质量 98.06。易溶于水、丙酮、三氯甲烷和乙醚；微溶于石油醚。易升华。本身不聚合，但能够与其他烯类单体共聚。熔点 60°C ，沸点 $179\sim 199^{\circ}\text{C}$ 。相对密度 d_4^{20} ：1.314。水解后生成顺丁烯二酸。

1.2.1.4 可改性生成丙烯酸和聚丙烯酸的单体和聚合物

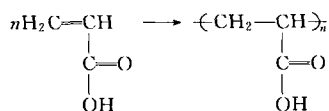
(1) 可改性生成丙烯酸的单体 丙烯酰胺和丙烯腈都属于可改性生成丙烯酸的单体。它们水解后均生成丙烯酸。丙烯酰胺在碱作用下发生水解，部分生成带羧酸基团的水解丙烯酰胺；丙烯腈水解则部分成为丙烯酸。将水解丙烯酰胺或水解丙烯腈聚合就得到丙烯酸阴离子聚合物。

(2) 可改性生成聚丙烯酸的聚合物 聚丙烯酰胺、聚丙烯腈、聚丙烯酸酯和聚甲基丙烯酸酯类都是可改性生成聚丙烯酸的聚合物。聚丙烯酰胺在碱作用下发生水解，生成分子链上带有部分羧酸基团的水解聚丙烯酰胺。聚丙烯腈、聚丙烯酸酯和聚甲基丙烯酸酯在碱或催化剂作用下部分发生水解，生成大分子链上带有羧酸基团、酰胺基团和腈基或羧酸基团和酯基的聚合物。

1.2.2 丙烯酸类聚合物的合成

1.2.2.1 丙烯酸和甲基丙烯酸单体聚合

由于油田用的聚合物基本上都是水溶性的，故用丙烯酸和甲基丙烯酸单体合成丙烯酸类阴离子聚合物采用水溶液聚合的方法，是属于自由基聚合。一般是在水中加入丙烯酸或甲基丙烯酸单体，然后加入引发剂，在加热下聚合。引发剂可用氧化剂如过硫酸钠、过硫酸铵、过硫酸钾、过氧化氢等，或者氧化-还原引发体系，如过硫酸钠、过硫酸铵、过硫酸钾与硫代硫酸钠、亚硫酸钠、亚硫酸氢钠、偏亚硫酸氢钾等。具体合成的方法是：将丙烯酸或甲基丙烯酸单体加入水中，配成 $1\%\sim 30\%$ 的溶液，加温至 $20\sim 90^{\circ}\text{C}$ ，将引发剂溶于水然后加入，搅拌数小时即可。合成的丙烯酸类阴离子聚合物采用的单体浓度、引发剂不同，则合成所用的温度和时间不同。通常单体浓度越高、引发剂量大，合成所用的温度越低、时间越短；氧化-还原引发体系比单一用氧化剂引发所用的温度低；温度高则合成速率快、反应时间短。在合成中要注意的是：在低温下最好用氮气保护，以排除空气；一般用氧化-还原引发体系作引发剂，在合成时，首先加入还原剂，然后加入氧化剂；根据工业要求用分子量调节剂异丙醇和乙基硫醇调节产品的分子量。它们的聚合反应为：



对于丙烯酸和甲基丙烯酸单体在水溶液中的均聚，pH 值对聚合速率的影响很大。在 $\text{pH}>7$ 时，聚合速率随 pH 值的增大略有提高；在 $\text{pH}<7$ 时，聚合速率随 pH 值的增大而下降。pH 值在 $6\sim 7$ 时，聚合速率最低。由于丙烯酸盐和甲基丙烯

酸盐的挥发度比丙烯酸和甲基丙烯酸低，而油田有时用的是它们的聚合物盐，这时可用它们的盐，如丙烯酸钠和甲基丙烯酸钠在水溶液中聚合。它们的盐的聚合速率低于丙烯酸和甲基丙烯酸的聚合速率。pH 值除影响它们的聚合速率外，还要影响其聚合物的分子量。在聚丙烯酸均聚反应中 pH 值上升，反应速率下降，分子量降低；但当 pH 值高至 10 以上，反应活性又有所提高。当 $\text{pH}=2.4\sim 2.8$ 时，AA 的 Q 与 E 分别为 0.40 和 0.25；当 $\text{pH}=6.8\sim 7.4$ 时，则分别为 0.11 和 0.15（ Q 和 E 是反应单体共轭效应和取代基极性的两个参数）。这说明当 pH 值从 2.4 降到 7.4 时，AA 分子中的共轭程度下降，取代基的电性能改变（由吸电子基变成斥电子基），这当然是不利于 AA 进行自由基聚合的。只是当 pH 值极高时，AA 单体电离成 $-\text{COO}^-$ 基团被溶液中大量的反离子所包围，一定程度地削弱了羧酸根负离子的斥电性，因此 AA 中的双键活性又提高。在反应条件为：AA 单体浓度 20%，引发温度 35°C ，引发剂 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8-\text{NaHSO}_3$ 比为 1:1，反应时间 2h，不同 pH 值下合成聚丙烯酸，它的 $[\eta]$ 与 pH 值的关系见表 1-1。

表 1-1 pH 对丙烯酸聚合的影响

pH 值	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
引发剂/单体(质量分数)/%	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08	0.12	0.12	0.12	0.12
转化率/%	100	57	49	37	22	微	微	微	微	90
聚合物 $[\eta]$ /(mL/g)	8.7	78.8	70.6	62.6	42.9	—	—	77.6	28.4	49.7

值得注意的是，丙烯酸和甲基丙烯酸被碱中和生成盐时，会产生大量的热，容易引起单体在中和时的聚合，而且中和程度的不同会影响聚合度。因此，用单体的盐类来制备聚合物会产生单体酸所没有的缺点。然而工业上仍然利用单体盐类制造聚合物。如在聚合过程中就加入了碱；先用碱调节单体的 pH 值成碱性，然后加入引发剂聚合。水溶液聚合得到的聚合物溶液一般直接使用；也可以干燥成为白色的片状固体；或者在聚合时用单体浓度很高的水溶液爆聚成半固体状态，烘干成固体。一般都是用单体在异丙醇分子量调节剂下，用引发剂聚合而成的。作水处理剂的平均相对分子质量一般在 1000~6000 范围内较好。用于海水、含盐的井水以及温度较高的环境时，相对分子质量要高一些，在 2000~4000。对硫酸钙垢，聚丙烯酸相对分子质量在 720 左右时，其阻垢效果最好。聚丙烯酸除有良好的阻垢性能外，还能对非晶状的黏土、粉尘和腐蚀产物以及碎屑等起分散作用。因此在现代使用的各种复合水处理剂中常加有聚丙烯酸，通常主要是用它的钠盐，即聚丙烯酸钠。它主要与水中的 Ca^{2+} 螯合生成溶于水的络合物而起到防垢的目的。聚甲基丙烯酸的阻垢和分散性能与聚丙烯酸（钠）相似。分子中甲基的存在增加了它的位阻效应，使其耐温性较好，优于聚丙烯酸钠，但价格较贵，一般不如聚丙烯酸那样使用广泛。聚丙烯酸和聚甲基丙烯酸主要作为水处理的阻垢分散剂使用。

除了用水溶液聚合丙烯酸类聚合物外，还可以用乳液聚合和悬浮聚合法聚合。丙烯酸和甲基丙烯酸单体都可以溶于有机溶剂中（如苯、醇），它们对单体是溶剂，而对聚合物则是非溶剂。如果在这些有机溶剂中进行聚合，生成的丙烯酸类聚合物

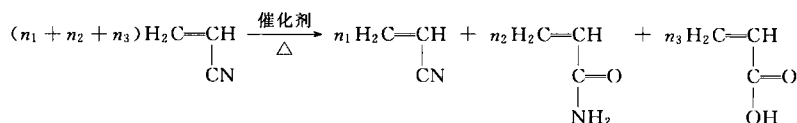
就沉淀出来,此时所使用的引发剂就必须是溶于这些有机溶剂的,如过氧化二苯甲酰、过氧化碳酸二异丙酯、偶氮二异丁腈。

1.2.2.2 通过改性制备

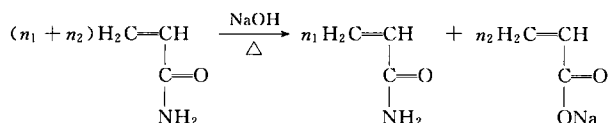
通过单体的改性产物聚合和用相应的聚合物的水解来制备丙烯酸类聚合物是工业上常用的方法之一。

在丙烯酰胺、丙烯腈和甲基丙烯腈溶液中加入氢氧化钠(丙烯腈和甲基丙烯腈中加催化剂)并加热到 60~90℃,则部分丙烯酰胺、丙烯腈和甲基丙烯腈发生水解,生成丙烯酸(钠)和甲基丙烯酸(钠)。

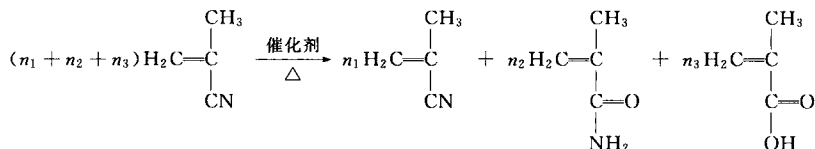
① 丙烯腈的水解



② 丙烯酰胺的水解



③ 甲基丙烯腈的水解



由于丙烯酰胺、丙烯腈和甲基丙烯腈水解都不完全,故产物中常还含有未水解的丙烯酰胺、丙烯腈和甲基丙烯腈;丙烯腈和甲基丙烯腈水解的产物中还含有水解的中间产物丙烯酰胺和甲基丙烯酰胺。在工业上通过分离后将未水解的丙烯酰胺、甲基丙烯酰胺和丙烯腈再进行水解,可得到较纯的产品。在水解过程中加入了氢氧化钠,得到的产物往往是酸的钠盐。将制得的丙烯酸(钠)或甲基丙烯酸(钠)在水溶液中加热、搅拌,用氧化剂或者氧化-还原引发体系作引发剂,数小时即可合成聚丙烯酸类阴离子聚合物。它们也可与其他乙烯类单体聚合生成丙烯酸类共聚物。

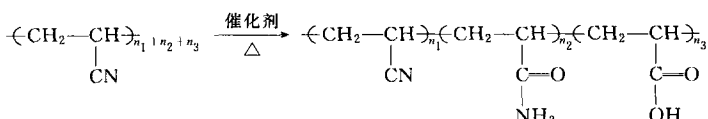
1.2.2.3 聚合物水解

在碱性条件下聚丙烯酰胺、聚丙烯腈、聚丙烯酸酯和聚甲基丙烯酸酯类等都可以发生上述单体的水解反应,只不过水解度也就是生成羧酸基的摩尔分数比它们小。像聚丙烯酰胺等这样的聚合物,水解程度都比聚合物的单体小。这是由于大分子的分子链长、卷曲和在溶液中的高黏度引起的。所以用聚合物水解的方法很难制造纯的聚丙烯酸类阴离子聚合物。聚丙烯酰胺、聚丙烯腈、聚丙烯酸酯和聚甲基丙烯酸酯类在碱作用下发生水解,生成链上带有羧酸基团的聚丙烯酸(钠)类阴离子

聚合物。水解所用碱主要有 NaOH 、 Na_2CO_3 和 NaHCO_3 等。水解反应速率随着水解度的增加而降低。通过碱性条件下的水解可制取低羧酸基的聚合物。用该法制得的聚合物羧酸基的摩尔分数一般为 20%~70%，70% 以上很难达到。这样制得的聚丙烯酸类阴离子聚合物分子链上既有羧酸基，又有未水解的基团，所得的物质是共聚物。

具体的合成步骤为：将要水解的聚合物溶于溶剂（如醇、水），或用聚合物的悬浮液、乳液，在一定的温度下（60~90℃）加入碱液，搅拌反应数小时即得到产品。值得注意的是聚丙烯腈则必须在有机溶剂中或高温高压下进行。比较而言聚丙烯酰胺、聚丙烯酸酯的水解比聚甲基丙烯酸酯水解容易进行。

（1）聚丙烯腈的水解 聚丙烯腈在碱等催化剂的作用和加热的条件下都可以水解，生成分子链上含有酰氨基和羧酸基或羧酸盐和氨基的产物，当然水解只能部分进行，分子链上还含有未水解的腈基，聚丙烯腈的水解反应式为：



水解反应产物中的丙烯酸单元和丙烯酰胺单元的总和与原料的总结构单元数之比 $(n_2+n_3)/(n_1+n_2+n_3)$ 称为聚丙烯腈的水解度。

聚丙烯腈的水解产物在油田用得很多。水解聚丙烯腈是油田常用的一类钻井液处理剂。主要是水解聚丙烯腈的盐，如水解聚丙烯腈钠盐、水解聚丙烯腈铵盐和水解聚丙烯腈钙盐等。水解聚丙烯腈不溶于水，并且价格高。在石油工业中常常是用腈纶废丝在高温、高压下用烧碱水解后，再用盐置换或沉淀来制造这些处理剂产品。腈纶废丝是人造羊毛的下脚料，它含有 95% 的聚丙烯腈，还含有聚丙烯酸、聚丙烯酸甲酯、聚磺烯腈及其他杂质。

① 水解聚丙烯腈钠盐 将聚丙烯腈用氢氧化钠水解，就可制得水解聚丙烯腈钠。工业上用腈纶废丝与氢氧化钠进行水解反应。水解温度 90~95℃，水解时间 2~4h，它实际上相当于丙烯腈、丙烯酰胺和丙烯酸钠的三元共聚物。分子链上含有腈基（—CN）、酰氨基（—CONH₂）和羧钠基（—COONa）。实际上由于是在碱（氢氧化钠）的作用下水解，聚丙烯腈的水解产物中不是丙烯酸单元而是丙烯酸钠单元；水解反应不是一步完成的，而是分两步进行的：首先是聚丙烯腈中的部分丙烯腈单元水解成丙烯酰胺单元，然后这些丙烯酰胺单元再部分水解成丙烯酸钠单元，反应式为：

