

□ 高等学校教材 □

高分子实验教程

GAOFENZI SHIYAN JIAOCHENG

◎ 卿大咏 何毅 冯茹森 编



化学工业出版社



高分子实验教程

GAOFENZI SHIYAN JIAOCHENG

◎ 卿大咏 何毅 冯茹森 编



化学工业出版社

· 北京 ·

本实验教程共分为七章,其中第一章重点概述油气田开发过程中高分子材料的应用及制备情况,第二章为高分子实验基础,其余章为实验部分,共包含实验 58 个。其中实验部分从试剂精制实验,聚合物的合成实验,高分子的化学反应实验,高分子的表征及性能评价,综合、设计、创新型实验五个方面设计了实验项目。并在本书的附录部分收集整理了大量高分子实验相关的基础数据和资料。

本教程可供与石油天然气密切相关的应用化学、化学工艺、高分子材料等专业学生作为独立设课的高分子实验课程教材。也可作为相关专业的教学、科研、设计、生产和应用的人员的参考资料,尤其可以作为油气田高分子化学助剂生产领域相关人员的实验指导教程。

图书在版编目 (CIP) 数据

高分子实验教程/卿大咏,何毅,冯茹森编. —北京:化学工业出版社,2011.1

高等学校教材

ISBN 978-7-122-10356-7

I. 高… II. ①卿…②何…③冯… III. 高分子化学-化学实验-高等学校-教材 IV. 063-33

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2011) 第 001869 号

责任编辑:杨 菁 金 杰

文字编辑:李 玥

责任校对:边 涛

装帧设计:韩 飞

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 装:大厂聚鑫印刷有限责任公司

787mm×1092mm 1/16 印张 14½ 字数 358 千字 2011 年 2 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: 32.00 元

版权所有 违者必究

前 言

随着时代的进步,高分子材料已经与人类的生活、社会的发展密不可分,高分子材料已经广泛地应用于人们生产、生活、工作的每一个领域和每一种行业。从宇航员太空行走的特殊服装中的特种纤维到我们每个人的服装中的涤纶,这些材料无不与高分子化学、高分子物理、高分子材料科学密切相关。高分子实验包括高分子化学实验、高分子合成、高分子的结构表征、高分子材料的性能评价等几个方面的内容,是化学、材料学、物理学、现代分析测试技术等几个领域和学科的交叉。在很多高校开设的应用化学、高分子材料、化学工艺等专业中均开设有高分子实验课程。通过实验课程,尤其是以独立设课的实验教学方式,进行实验,促进学生对理论知识的深化,培养学生的动手能力和实验技能、提高学生的实验设计思维和激发创新意识。

《高分子实验教程》是适应新时期高分子科学人才的培养需要,在西南石油大学教师多年的高分子实验教学改革的基础上,参考国内外有关高分子实验相关教材和资料,为独立设课的高分子实验课程而编写,尤其是加重了应用于石油勘探、开采,以及提高原油采收率等方面的高分子化学助剂的设计、研发等过程中密切相关高分子材料的实验技术的总结。

教程的编写介绍了油田钻井、完井中的高分子材料,油气开采及增产措施中的高分子材料的相关性能及生产、使用现状。在实验基础部分对实验基本思路、有关高分子实验的基本注意事项、实验理论等进行了总结,尤其打破一般教程的编写模式,编写了试验设计与数据分析处理,为很多实验的优化设计等提供了参考。实验部分的设置在充分尊重聚合机理体系的框架下,根据常用聚合实验方法优选了有一定代表性的实验项目。在“高分子化学反应及高分子性能及结构表征”实验部分坚持了每一个实验代表一类反应或一种方法的思路,确保了每个实验有一定的代表性。在第七章的综合、设计、创新型实验部分中突破了一般实验教程将综合实验、创新实验项目编写得非常复杂和详细的思路,仅为每个实验提供了一条实验思路或实验研究技术路线,为学生进行该实验时提供更多查阅资料、设计实验方案等的锻炼机会和留有更多空间,进一步提高学生的创新思维能力。

本教程共分为七章,其中第一章重点概述油气田开发过程中高分子材料的应用及制备情况,第二章为高分子实验基础,其余章为实验部分,共包含实验 58 个。教程的第五章实验三十三、第六章实验四十二、实验四十四、实验四十五、实验四十六、实验四十七、实验四十八由何毅编写。第一章,第六章的实验四十九、实验五十、实验五十一、实验五十二、实验五十三,第七章实验五十六、实验五十七、实验五十八由冯茹森编写。其余部分内容全部由卿大咏编写并对所编写的实验进行了反复试做。全书的统稿工作由卿大咏负责。西南石油大学化学化工实验教学中心主任陈馥教授对本教程进行了审定。

限于编者水平,本教程在编写过程中,难免会出现一些错误,敬请各位读者斧正。不胜感激。

编 者

2010 年 10 月

目 录

第一章 油气田开发过程中高分子材料的应用及制备情况概述	1
第一节 钻井、固井及完井中的高分子材料	1
第二节 油气开采及增产措施中的高分子材料	15
第二章 高分子实验基础	32
第一节 实验室的安全概述	32
第二节 实验程序	34
第三节 实验反应装置	35
第四节 聚合物化学实验准备工作	40
第五节 聚合物的分离和纯化	43
第六节 聚合机理	45
第七节 高分子的化学反应	52
第八节 聚合物的性能评价	53
第九节 试验设计与数据分析处理	54
第三章 试剂精制	62
实验一 常用引发剂的精制	62
实验二 偶氮二异丁腈的精制	64
实验三 阴离子聚合引发剂烷基钠的制备	65
实验四 离子型引发剂甲醇钠的制备	67
实验五 偶氮二异丁腈的分解速率测定	68
实验六 甲基丙烯酸甲酯的精制及纯度分析	70
实验七 乙酸乙烯的精制和纯度分析	74
实验八 实验室合成聚丙烯酰胺的纯化	75
第四章 聚合物的合成	77
实验九 甲基丙烯酸甲酯本体聚合	77
实验十 丙烯酰胺水溶液聚合	80
实验十一 丙烯酰胺的反相悬浮聚合	82
实验十二 苯乙烯-二乙烯基苯的悬浮聚合	83
实验十三 丙烯酸钠-丙烯酰胺共聚高吸水树脂的合成与吸水率评价	85
实验十四 乙酸乙烯酯的溶液聚合	87
实验十五 乙酸乙烯酯的乳液聚合	89
实验十六 酚醛树脂的合成	91
实验十七 苯乙烯-顺丁烯二酸酐树脂的合成及改性	93
实验十八 丙烯腈阴离子聚合	95

实验十九	低相对分子质量聚丙烯酸(钠盐)的合成和分析	96
实验二十	低相对分子质量端羟基聚酯的制备	98
实验二十一	聚醚型聚氨酯泡沫塑料的制备	100
实验二十二	尼龙-66 熔融缩聚	102
实验二十三	脲醛树脂的制备	104
实验二十四	三聚氰胺甲醛树脂的合成	105
实验二十五	双酚 A 环氧树脂的制备	106
实验二十六	四氢呋喃阳离子开环聚合	109
第五章	高分子的化学反应	112
实验二十七	聚丙烯酰胺的交联	112
实验二十八	聚丙烯酰胺的水解及水解度的测定	113
实验二十九	聚乙烯醇的制备	115
实验三十	聚乙烯醇缩甲醛的制备	117
实验三十一	丙烯酰胺-聚乙烯醇接枝反应	118
实验三十二	聚甲基丙烯酸甲酯的解聚反应	119
实验三十三	聚苯乙烯的磺化	121
第六章	高分子的表征及性能评价	124
实验三十四	红外光谱法分析聚合物结构	124
实验三十五	稀溶液黏度法测定聚丙烯酰胺的分子量	135
实验三十六	端基分析法测定聚酯的分子量	142
实验三十七	碘-淀粉法测定聚丙烯酰胺溶液浓度	144
实验三十八	聚乙烯醇醇解度的测定	147
实验三十九	膨胀计法测定聚苯乙烯的玻璃化温度	148
实验四十	缩醛度的测定	150
实验四十一	用旋转黏度计测定聚丙烯酰胺溶液的流动曲线	151
实验四十二	偏光显微镜法观察聚合物的结晶形态	153
实验四十三	凝胶渗透色谱法测高聚物的分子量分布	156
实验四十四	光散射法测定聚合物的重均分子量及分子尺寸	158
实验四十五	聚合物的差示扫描量热分析	163
实验四十六	用扫描电子显微镜观察聚合物形态	168
实验四十七	多晶聚合物的 X 射线衍射分析	173
实验四十八	高聚物熔融指数的测定	178
实验四十九	流变仪测定聚丙烯酰胺溶液的流动曲线和黏度曲线测试	182
实验五十	丙烯酰胺溶液的动态振荡实验	185
实验五十一	聚丙烯酰胺溶液的第一法向应力差测试	189
实验五十二	聚丙烯酰胺溶液的蠕变-回复测试	193
实验五十三	聚丙烯酰胺溶液的应力松弛测试	198
第七章	综合、设计、创新型实验	201
实验五十四	淀粉接枝共聚物的制备	201
实验五十五	聚乙酸乙烯酯乳胶涂料的配制	202

实验五十六	紫外线引发法合成聚丙烯酰胺·····	203
实验五十七	微波引发法合成部分水解聚丙烯酰胺·····	205
实验五十八	超声波引发法合成聚丙烯酰胺·····	207
附录	·····	210
附录一	常用单体物理常数表·····	210
附录二	常见聚合物的溶剂和沉淀剂·····	211
附录三	某些单体和聚合物的密度·····	212
附录四	常用干燥介质的性质·····	213
附录五	某些常见聚合物的折射率·····	213
附录六	常用单体物理常数·····	214
附录七	结晶聚合物的密度·····	214
附录八	几种聚合物的特性黏度-分子量关系式 ($[\eta]=KM^a$) 的常数·····	215
附录九	一些聚合物英文简称·····	216
附录十	MCR-301 旋转流变仪的基本操作 ·····	219
参考文献	·····	223

第一章 油气田开发过程中高分子材料的应用及制备情况概述

各种高分子材料的应用贯穿于油田生产的各个环节，本章主要从钻井、固井及完井、油气开采及增产措施这两个方面分别对油田用高分子材料的应用和制备情况进行简要介绍。

油田用各种高分子处理剂研发途径主要有两种，①天然高分子化学改性，比如腐殖酸、木质素、纤维、淀粉的改性。改性的方法主要有两种，一是高分子的相似转变，如磺化、醚化、酯化等；二是接枝、交联等聚合度变大的化学反应，比如淀粉的接枝和交联等。②聚合物及其化学改性产品，主要包括阴离子、阳离子、两性离子等水溶性多元共聚物。

第一节 钻井、固井及完井中的高分子材料

钻井、固井及完井过程都离不开各自的油田化学工作液。钻井液是指油气钻井过程中以其多种功能满足钻井工作需要的各种循环流体的总称。钻井液又称为钻井泥浆，或简称泥浆。

为了保证钻井泥浆的稳定性和调整泥浆的各种工艺性能，以适应各种情况下的钻井要求，泥浆中使用着各种各样的化学处理剂。随着钻井工艺向高速优质、超深井、海洋和复杂地层发展，泥浆体系不断发展，泥浆处理剂的种类也在不断的增加和更新。目前，美国的泥浆处理剂已经超过 3000 种，其中各种性质的天然改性高分子和聚合物是这些处理剂中重要组成部分。按处理剂在泥浆中所起作用不同，高分子泥浆处理剂主要用途为：①增黏、降失水；②絮凝、分散；③井壁稳定及堵漏材料等。

完井工作一般是指从钻开油气层开始，包括钻开油气层、下油层套管、固井、射空、下油管 and 井下装置，到完井井口、替喷投产或进行测试。钻开油气层的洗井液和完井后长期停留在套管和油管之间的封闭液统称为完井洗井液。

为了给任何井下条件提供最优性能的水泥浆，尤其对高压、高温井和具有复杂地质结构的井段进行固井施工，需要在油井水泥中加入外加剂。油井水泥外加剂可分为分散剂、速凝剂、缓凝剂、降失水剂、加重剂、减轻剂、防漏剂以及特殊外加剂等。前四类是常用的油井水泥外加剂。

钻井、固井及完井过程中常用的高分子处理剂主要包括：腐殖酸衍生物、木质素衍生物、纤维素衍生物、淀粉衍生物、改性树脂及其衍生物、多元共聚物、水溶性多元共聚物等。

一、腐殖酸衍生物

腐殖酸 (humic acid, HA) 是动植物遗骸, 主要是植物的遗骸, 经过微生物的分解和转化, 以及一系列的化学过程和积累起来的一类有机大分子物质。它是由芳香族及其多种官能团构成的高分子有机酸, 具有良好的生理活性和吸收、络合、交换等功能。它广泛存在于土壤、湖泊、河流、海洋以及泥炭 (又称草炭)、褐煤、风化煤中。

腐殖酸是分子量高低不一、组成结构相似而又各不相同的复杂物质的混合物, 分子结构大体为: 中间是一个含芳环的骨架, 周围有许多羧基、羟基等官能团和一些氨基、氨基糖等残片, 如图 1-1 所示。

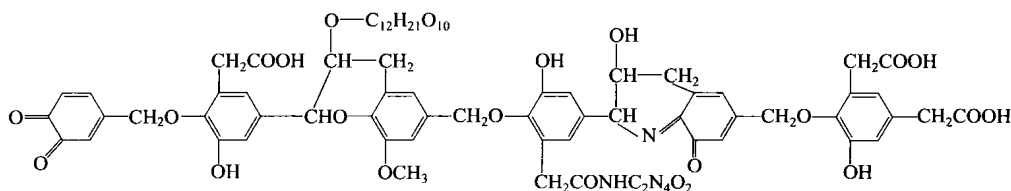


图 1-1 腐殖酸的结构

我国煤炭腐殖酸资源储量丰富, 发展腐殖酸类处理剂具有成本优势; 由于腐殖酸分子含有较多可与黏土吸附的官能团, 特别是邻位双酚羟基, 又含有水化作用较强的羧基等基团, 使腐殖酸衍生物既有降失水的作用, 还兼有降黏作用; 由于腐殖酸分子的基本骨架是碳链和碳环结构, 因此它的热稳定性相当突出, 它在 232℃ 的高温下仍能有效控制淡水泥浆的失水量, 是深井和超深井中不可或缺的钻井液添加剂。

1. 煤碱剂 (代号 NaC)

煤碱剂是由褐煤粉加适量烧碱和水配制成的, 其有效成分为腐殖酸钠。褐煤含有大量的腐殖酸 (20%~80%), 腐殖酸难溶于水, 易溶于碱 (生成腐殖酸钠)。现场常用配方为: 褐煤: 烧碱: 水 = 15 : (1~3) : (50~200)。

煤碱剂又名褐煤碱液, 能够在高温下有效控制淡水泥浆的失水量; 煤碱剂遇大量钙侵蚀会生成微溶性的腐殖酸钙沉淀而失效, 此时应配合纯碱除钙。除了起降滤失作用外, 还可以作降黏剂。当主要用作降失水剂使用时, 浓度可配制得高一些。当作降黏剂时, 浓度可适当低些。煤碱剂的有效成分为腐殖酸钠, 腐殖酸钠主要作为水基钻井液的降黏剂, 也有一定降滤失作用。一般在钻井液中添加 2%~3% 的腐殖酸钠, 就可使黏度和切力降到通用标准。但是, 只用腐殖酸钠还达不到高效钻井液的要求, 特别是对高盐含量、高温和易坍塌地层, 腐殖酸钠就无能为力了。因此, 目前各油田都采用改性和复合后的腐殖酸产品 (如腐殖酸+合成树脂、腐殖酸与高价金属络合等), 效果都很好。

2. 铬褐煤 (或铬腐殖酸)

铬褐煤是重铬酸钠 (钾) 和褐煤的混合物, 其中腐殖酸与重铬酸盐的质量比为 3 : 1 或 4 : 1。此混合物在 80℃ 以上反应生成腐殖酸 (或氧化腐殖酸) 的铬螯合物——铬腐殖酸是其有效成分。反应包括氧化及螯合两步: 氧化使腐殖酸的亲水性增强, 同时重铬酸盐被还原成 Cr^{3+} , Cr^{3+} 再与氧化腐殖酸或腐殖酸进行螯合。铬腐殖酸在水中有较大的溶解度, 其抗盐、抗钙能力也比腐殖酸钠强。

铬腐殖酸既有降失水作用, 又有降黏作用。特别是它和铁铬盐配合使用时 (常用配

比是铁铬盐：铬腐殖酸=2：1），有良好的协同作用。铬褐煤可在井下高温条件下通过煤碱剂的钻井液中加重铬酸钠转化而得。实验表明，它既有降滤失作用，又有降黏作用。由铁铬盐、铬腐殖酸和表面活性剂组成的钻井液具有很高的热稳定性和较好的防塌效果，曾在 6280m 的高温深井（井底温度为 235℃）和易塌地层中使用，效果良好。

3. 硝基腐殖酸

硝基腐殖酸可用 3mol/L 的稀硝酸与褐煤在 40~60℃ 下反应制成，配比以腐殖酸：硝酸=1：2 较好。反应包括氧化和硝化。反应使腐殖酸平均分子量降低，羧基增多，并引入硝基等。

硝基腐殖酸碱剂具有良好的降失水作用和降黏作用。其突出的特点是抗盐能力大大增强，加盐 20%~30% 后仍能有效地控制失水量和黏度，其突出特点：一是热稳定性，抗温可达 200℃ 以上；二是抗盐能力比煤碱剂明显增强，可用于不同 pH 值的石灰钻井液。此外，硝基腐殖酸还有良好的乳化作用和较高的热稳定性（抗温可达 200℃ 以上），抗钙能力也较强。硝基腐殖酸钠具有良好的降滤失作用和降黏作用。

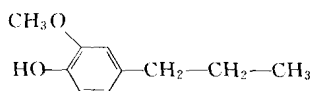
4. 磺甲基腐殖酸（代号 SMC）

磺甲基腐殖酸，又称磺甲基褐煤或磺化褐煤，为黑褐色粉末或颗粒，易溶于水，水溶液的 pH 值在 10 左右。可用甲醛和 Na_2SO_3 （或 NaHSO_3 ）在 pH=9~11 的条件下对褐煤进行磺甲基化反应制得，所得产物进一步用 $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 进行氧化和螯合，生成的磺甲基腐殖酸铬既有降失水作用，又有降黏作用。

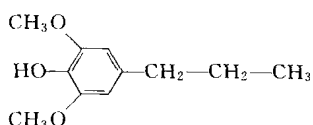
SMC 具有良好的耐热稳定性，是一种能耐 200~220℃ 高温的淡水泥浆失水控制和稀释剂。SMC 可单一使用，也可以与其他多种处理剂复配使用，均能收到良好效果。磺甲基腐殖酸铬既有降失水作用，又有降黏作用。用 SMC 处理的淡水泥浆，经受 200~220℃ 高温作用后仍能较好地控制失水，保持良好的流变性。在全国各油田 2000~7000m 井段的数百口井中的使用证明，SMC 是一种能适用于深井和超深井的泥浆处理剂，为钻成我国第一口 6000m 超深井（女基井）和第一口 7000m 超深井（关基井）做出了贡献。

二、木质素衍生物

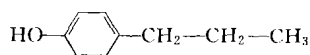
木质素又称木质或木素，是一种广泛存在于植物体中的无定形的、分子结构中含有氧代苯丙醇或其衍生物结构单元的、在酸作用下难以水解的相对分子质量较高的芳香族高分子化合物。因单体不同，可将木质素分为 3 种类型（图 1-2）：紫丁香基木质素（syringyl lignin，S-木质素）、愈创木基木质素（guaiacyl lignin，G-木质素）、对羟苯基木质素（hydroxy-phenyl lignin，H-木质素）。



愈创木基结构



紫丁香基结构



对羟苯基结构

图 1-2 木质素的基本结构

木质素衍生物是目前国内外用途较广、用量最大、价格较低的钻井液处理剂。从使用上看，木质素衍生物主要用作稀释剂（又称降黏剂）及降滤失剂。在钻井液使用和维护过程中，木质素衍生物作为稀释剂，可以降低体系的黏度和切力，使其具有适宜的流

变性；木质素衍生物作为降滤失剂，在井壁上形成低渗透率、柔韧、薄而致密的滤饼，能降低钻井液的滤失量。常用的木质素衍生物主要有木质素磺酸盐、木素胺、木质素接枝共聚物等。

1. 木质素磺酸盐

木质素与纤维质共存于植物中，不溶于水，因此除作为堵漏材料外，木质素一般不能直接在钻井液中应用。通常采用蒸煮法将木质素磺化成为水溶性磺酸盐，如图 1-3 所示。

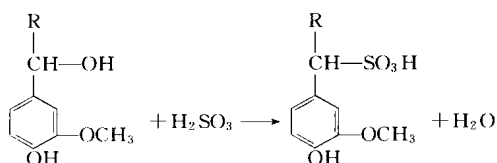


图 1-3 木质素的磺化

木质素磺酸盐是一类高分子电解质，其水溶性与磺化度有关，磺化度低于某数则会变成水不溶物，超过此限值时，则磺化度愈高，水溶性愈好。由于其磺化基团是以其硫原子直接和木质素

分子侧链上的碳原子相结合，因而是一种不易脱离的非常稳定的有机酸。作为一种有机强酸，可与不同金属生成中性、碱性及酸性盐；木质素磺酸盐分子中除了含酚羟基外，还含醇羟基、甲氧基和羰基，可与 Fe^{2+} 与 Cr^{3+} 等形成稳定内络合物，而不因 pH 值的变化产生氢氧化物沉淀。根据制浆工艺不同，可制得酸木质素（酸制浆）和碱木质素（烧碱制浆）。在一般条件下，大约 2~5 个苯基丙烷单元中有一个磺酸基团。在此过程中，同时会发生缩合，使其结构复杂化，其相对分子质量大约在 20000~100000 之间。用于生产钻井液处理剂的木质素磺酸盐以木质素磺酸钙为主，它是由亚硫酸盐木浆木质素液经浓缩、干燥而成，其主要成分是木质素磺酸钙、半纤维素、还原糖、无机盐等物质。木质素磺酸钙是一种多组分阴离子高分子电解质，外观为棕黄色粉末状物，气味芳香，相对分子质量一般在 800~100000 之间，具有很强的分散性、黏结性、螯合性。

迄今为止，我国实际上能够在现场大量推广应用者仅有铁铬木质磺酸盐一种。铁铬木质磺酸盐，简称铁铬盐，是由木质素磺酸钙（亚硫酸纸浆废液的主要成分）与重铬酸钾和硫酸亚铁在一定条件下反应制得，其成品为棕黑色粉末，易溶于水，呈弱酸性，大量加入泥浆时应配合烧碱。铁铬盐的有效成分是 Fe^{2+} 、 Cr^{3+} 与木质素磺酸形成的内络合物，其结构是由 Fe^{2+} 、 Cr^{3+} 螯合成的带有苯环的芳香族有机物。

铁铬盐是一种抗盐、抗钙和抗温能力强的有效降黏剂和稀释剂，能用于淡水、海水和饱和盐水泥浆、各种钙处理泥浆和超深井泥浆。使用时 pH 值应在 9~11 之间，太低会减效，太高易起泡。按钻井液标准化委员会通过的质量标准，其含铬量不得低于 3%~3.8%，铬的络合度大于 68%（未络合的铬盐达 20% 以上，在泥浆碱性的条件下，可形成 Cr^{6+} ），这就会造成含 Cr^{6+} 废浆对环境的严重污染，故这种废浆对各类生物会造成极为不利的影响。使用废池储放此类废浆亦会因为带铬的滤液渗进地层而造成水源的污染。在海上钻井使用该种泥浆时，更不允许把废浆排放入海，因为它将导致海洋生物的死亡。因而，不管在国外或国内，以 FCLS 处理的钻井液使用范围受到了限制，使用数量在逐步减少。

近年来，开发了许多非铬体系的木质素衍生物产品，如铁锰木质磺酸盐、铁钛木质磺酸盐、木质素与丙烯酸、有机磷或栲胶的接枝共聚产品等。其中，无铬铁钛木质素钻井液降黏剂以钛铁矿粉、木质素磺酸盐、氧化剂为原料制得。该产品无毒、无污染，是铁铬木质磺酸盐的替代品种之一，用作钻井液降黏剂，具有良好的降黏效果，抗盐达饱和，抗温大于 150℃，适用于多种水基钻井液体系。

木质素磺酸盐及其衍生物常常作为水泥浆缓凝剂使用,用于 4000m 以上井深,井底温度在 150℃ 以内。既可单独使用,也可以与硼酸、硼砂或蜜胺树脂复配使用。磺烷基木质素是高效缓凝剂,通过与酒石酸、葡萄糖、硼酸或它们的盐复配可望用于 200℃ 高温,特别适用于 C_3A 含量低的水泥。

2. 木质素胺

在木质素的结构单元中,苯环上酚羟基的邻位和对位以及侧链上的羰基的 α -位上的氢原子较活泼,容易与醛和胺发生曼尼希反应,生成木质素胺,如图 1-4 所示。

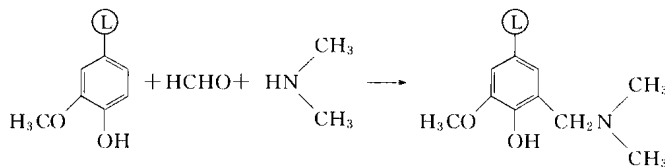


图 1-4 木质素胺的制备

该反应可以在碱性水溶液、有机溶剂(如醇类、二氧六环等),以及水和有机溶剂的混合体系中进行。一般在常压下反应,温度为 25~100℃。醛和胺的投料量取决于木质素中酚羟基的含量,一般是木质素物质的量浓度的 1~3 倍。

同木质素相比,木质素胺不仅保留了木质素中的羟基和磺酸基等亲水基团,而且通过曼尼希反应引入脂肪族碳链等亲油基团,表现出更加优良的表面活性,因此在石油开采,特别是三次采油方面具有较大的发展空间。磺化木质素或磺甲基木质素与多胺、甲醛按照 1:(2~5) 的物质的量比缩合的产物与羧酸钠、磷酸钠、亚硫酸钠、萘磺酸钠等一起加入油井用水泥浆,可以有效地加快泥浆的凝结速度,抑制水分的流失。并且,随着多胺和甲醛的投料量增加,木质素胺的降失水性有所提高,泥浆的凝结速度加快。以含有 0.3% 的降失水剂的泥浆为例,加入未改性的磺甲基化木质素的泥浆的凝固时间为 5.5h,而与 5mol 的胺和甲醛反应后的磺甲基化木质素胺可使泥浆的凝固时间降至 1.75h。而且,这种降失水剂的使用量很小,每 100 份固体水泥中只需加入 0.5~2.5 份木质素胺。

3. 木质素接枝共聚物

接枝共聚是木质素化学改性的重要方法之一,它能够赋予木质素更高的性能和功能。木质素的接枝反应通常是在其主链上连接不同组成的支链,可分为两种方式:一是在木质素分子主链上引入活性中心,引发第二单体聚合形成支链,包括链转移反应法、大分子引发剂法、辐射接枝法;二是通过功能基反应将带末端功能基的支链连接到带侧基功能基的主链上。

AMPS/AA/DMDAAC/木质素磺酸接枝共聚物是由丙烯酸(AA)和 2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸(AMPS)、二甲基二烯丙基氯化铵(DMDAAC)单体与木质素磺酸钙接枝共聚而成,是一种无毒、无污染的木质素接枝共聚物。反应过程如图 1-5 所示。

AMPS/AA/DMDAAC/木质素磺酸接枝共聚物可作为钻井液降黏剂,由于分子中引入了新的基团,当其用作钻井液降黏剂时具有很强的耐温、抗盐和抗钙、镁污染的能力。在淡水钻井液、盐水钻井液、聚合物钻井液和含钙钻井液中均具有较好的降黏作用。

AM/AMPS/木质素磺酸接枝共聚物采用丙烯酰胺和 2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸(AMPS)单体与木质素磺酸钙接枝共聚而成。反应过程如图 1-6 所示。

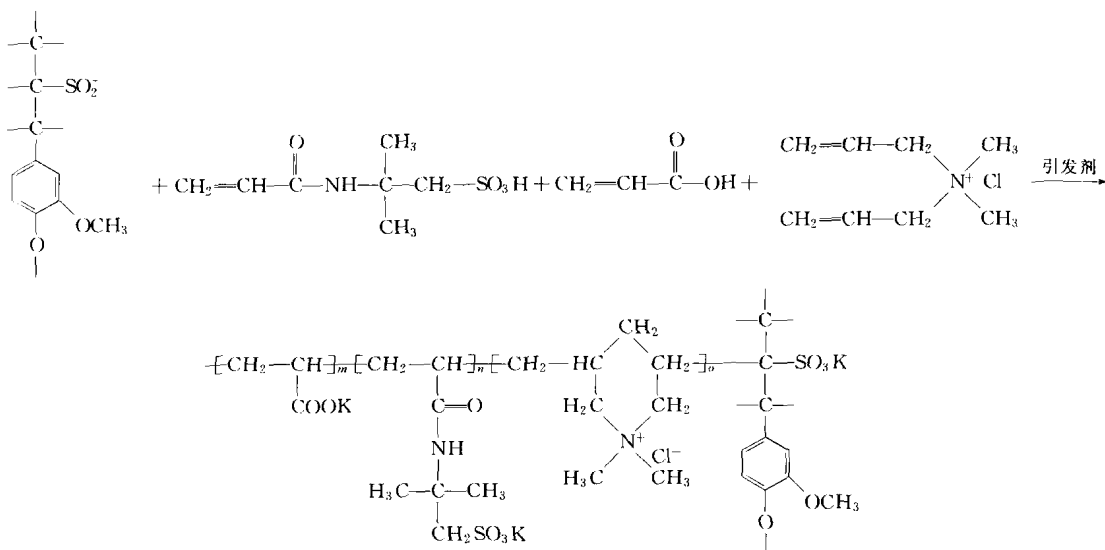


图 1-5 AMPS/AA/DMDAAC/木质素磺酸接枝共聚物的制备过程

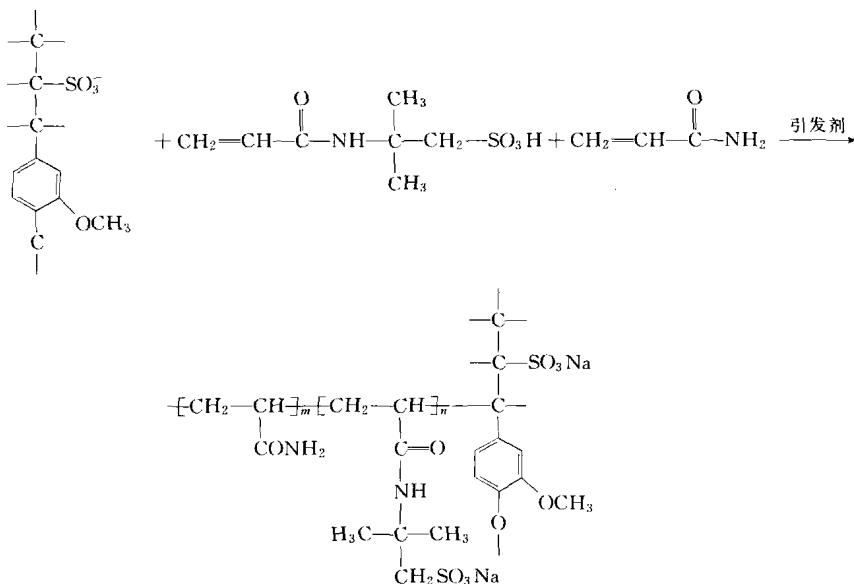


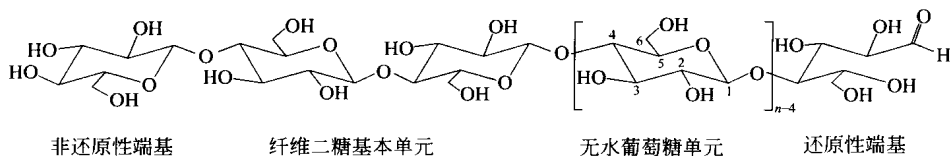
图 1-6 AM/AMPS/木质素磺酸接枝共聚物的制备过程

AM/AMPS/木质素磺酸接枝共聚物可作为钻井液降滤失剂。其中，当 2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸（AMPS）用量 20%（占 AM 和 AMPS 总量的摩尔分数）、木质素用量（占 AM、AMPS 和木质素磺酸总量的质量分数）在 50%~60% 时可以得到成本降低且降滤失效果较好的接枝共聚物，在淡水钻井液、饱和盐水钻井液以及复合盐水钻井液中均具有良好的降滤失效果和较强的抗盐、抗温和抗钙、镁能力。

三、纤维素衍生物

纤维素是由 D-吡喃葡萄糖环经 β -1,4-糖苷键组成的直链多糖（图 1-7），它来源于棉花、木材、麻、草类、某些海洋生物的外膜及各种农产品。

由于纤维素分子链上大量反应性强的羟基的存在，十分有利于形成分子内和分子间的氢

图 1-7 纤维素的化学结构 (n = 聚合度)

键,使得纤维素分子链易于聚集在一起,趋于平行排列而形成结晶性的原纤结构。纤维素必须经过化学反应改性才能用于各种油田化学工作液,改性方法主要是衍生化反应,包括纤维素的酯化、醚化、亲核取代、接枝共聚和交联等化学反应。

纤维素的酯、醚化反应是最为重要的纤维素衍生化反应,纤维素分子链上的羟基可与酸反应生成酯,与烷基化试剂反应生成纤维素醚。纤维素醚主要有两大类:一种是非离子型,如羟乙基纤维素(HEC);另一种是离子型,如羧甲基纤维素(CMC)、阳离子纤维素醚(CHEC)。油气田开发过程中主要使用以羧甲基纤维素(CMC)、羟乙基纤维素(HEC)、羟丙基纤维素(HPC)、羟丙基甲基纤维素(HPMC)等为代表的纤维素醚类衍生物。

1. 钠羧甲基纤维素(代号 CMC)

羧甲基纤维素用作泥浆处理剂的都是钠盐,叫钠羧甲基纤维素 Na-CMC(图 1-8)。Na-CMC 是长短不一的链状水溶性高分子,它的两个重要性能指标是聚合度和取代度(或醚化度)。

聚合度是组成 Na-CMC 分子的环式葡萄糖链节数。同一种 Na-CMC 产品中各分子的链长不一,实测的是平均聚合度。一般产品的聚合度在 200~600 左右,Na-CMC 的聚合度是决定其水溶液黏度的主要因素,对于等浓度溶液,其黏度随聚合度增加而增大,而且浓度越高黏度差别越大。工业上常根据其水溶液黏度大小,将 CMC 分为三个等级,其实质是聚合度不同,具体如下。

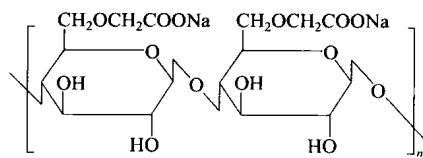


图 1-8 Na-CMC 的分子结构

① 高黏 CMC 在 25℃ 时,1% 水溶液的黏度为 400~500mPa·s。一般用做低固相钻井液的悬浮剂、封堵剂及增稠剂。其取代度为 0.6~0.65,聚合度大于 700。

② 中黏 CMC 在 25℃ 时,2% 水溶液的黏度为 50~270mPa·s。用于一般钻井液,既起降滤失作用,又可提高钻井液的黏度。其取代度为 0.8~0.85,聚合度为 600 左右。

③ 低黏 CMC 在 25℃ 时,2% 水溶液的黏度小于 50mPa·s。主要用做加重钻井液的降滤失剂,以免引起黏度过大。其取代度为 0.8~0.9,聚合度为 500 左右。

取代度是每个环式葡萄糖链节上的羧甲基的数目。原则上葡萄糖链节上的三个羟基上的氢都可被羧甲基取代,例如,规定其取代度为 3,若只有一个被取代,则其取代度为 1;若两个链节中只有一个被取代,则其取代度为 0.5。取代度是决定钠羧甲基纤维素的水溶性、抗盐和抗钙能力的主要因素。取代度大于 0.5 的才溶于水,取代度越高其水溶性越好。CMC 在黏土上的吸附活性也主要取决于它的取代度,取代度在 0.6~0.9 之间时,吸附活性随取代度增大而增加,取代度超过 0.9 以后,吸附活性又随取代度增大而降低。一般说来,用作泥浆处理剂的 CMC 取代度为 0.8~0.9 效果较好。通常用做钻井液处理剂的 CMC 的取代度在 0.65~0.85 之间。

CMC 的制备主要包括两步化学反应,一是纤维素的碱化反应;二是碱纤维素和一氯乙酸的醚化反应(图 1-9)。

第一步碱化: $[\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_2(\text{OH})_3]_n + n\text{NaOH} \longrightarrow [\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_2(\text{OH})_2\text{ONa}]_n + n\text{H}_2\text{O}$

第二步醚化: $[\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_2(\text{OH})_2\text{ONa}]_n + n\text{ClCH}_2\text{COONa} \longrightarrow [\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_2(\text{OH})_2\text{OCH}_2\text{COONa}]_n + n\text{NaCl}$

图 1-9 CMC 的制备过程

Na-CMC 是一种抗盐、抗温能力较强的降失水剂,也有一定的抗钙能力。降失水的同时还有增黏作用(高黏 CMC 增黏更显著),适用于配制海水泥浆、饱和盐水泥浆和钙处理泥浆,目前应用比较广泛。近年来,在提高 CMC 的抗温、抗盐能力方面作了不少研究工作。一方面,在 CMC 生产或使用过程中渗入某些抗氧剂。例如常用的有机抗氧剂有乙醇胺、高分子联苯胺、乙二胺等,无机抗氧剂有硫化钠、硼砂、亚硫酸钠、水溶性硅酸盐和硫磺等。这些抗氧剂复配使用可以将 CMC 的抗温性提高 $20\sim 30^\circ\text{C}$ 。另一方面,在 CMC 分子中引入某些基团。例如,CMC 与丙烯腈反应引入腈乙基后,再加入亚硫酸氢钠引入磺酸基,所得产品的抗温、抗盐能力有明显提高。此外,还可使用甲醛使得 CMC 适度交联以提高其抗温性等。

羧甲基纤维素作为水泥浆降失水剂,聚合度 $n=200\sim 800$,取代度在 $0.5\sim 2.5$ 之间,用于水泥浆降失水剂的 CMC 多采用中黏 CMC,使用温度在 130°C 以下,加量 $0.1\%\sim 0.3\%$ 。由于含有大量羧基,CMC 有明显缓凝效应,故只能用于高温降失水剂,而且还要加入适当促凝剂如三乙醇胺、硅酸钠等,其优点是价格低廉,增黏能力强。

2. 羟乙基纤维素(代号 HEC)

羟乙基纤维素属非离子型可溶纤维素醚类,是一种无臭、无味、无毒的白色至类白色粉末或颗粒。HEC 由碱性纤维素和环氧乙烷(或氯乙醇)经醚化反应制备,HEC 结构如图 1-10 所示。

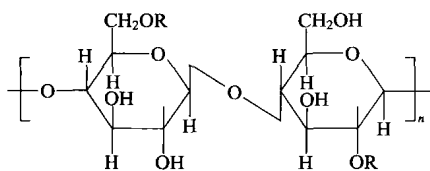


图 1-10 HEC 的分子结构

($\text{R}=\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 重复单元结构)

羟乙基纤维素具有增稠、悬浮、分散、保水等杰出性能,在钻井、完井、修井等工艺中主要被用作盐水中的增稠剂,与碳酸钙粉的掺和物常用于盐水增黏(兼有降失水作用)。羟乙基纤维素(HEC)具有耐热、耐盐、有一定的抗高价金属离子的能力、在冷水和热水中溶解性都好等特点。水溶性 HEC 的摩尔取代度(MS)为 $1.5\sim 2.5$,作为降滤失剂仍然用中黏 HEC,即聚合度在 $300\sim 800$ 之间。HEC 有一定的缓凝作用,因此,用于中低温井($40\sim 90^\circ\text{C}$)时,需加入少量促凝剂。

3. 阳离子化羟乙基纤维素(代号 CHEC)

将羟乙基纤维素分散于异丙醇水溶液或叔丁醇水溶液中,加入碱催化剂氢氧化钠溶液和阳离子醚化剂环氧丙基三甲基氯化铵, 65°C 反应,将反应混合物中和、过滤、洗涤、干燥得到阳离子化羟乙基纤维素。其阳离子醚化剂的反应效率为 46.6% ,取代度为 0.66 。

CHEC 可用作钻井页岩水化抑制剂,增强与黏土颗粒的相互作用,提高对黏土水化膨胀的抑制功效。实验发现,阳离子化 HEC 的抑制效果明显优于未改性 HEC 的抑制效果,取代度较大的 CHEC 对黏土水化膨胀的抑制效果优于取代度较小的 CHEC。CHEC 在油田生产中还可以作为油层保护剂,它通过竞争吸附、螯合、屏蔽高价离子、疏水效应及吸附增溶等作用,在油层孔隙表面形成超薄膜,使吸附在岩石表面的聚合物完全脱附,并防止聚合物再吸附,从而达到恢复油层渗透率、降低注入压力的目的,而且不影响聚合物段塞的驱油效果。

4. 纤维素接枝共聚物

在纤维素功能化的分子设计中,通过接枝共聚改性赋予纤维素功能性,是一条常用

的途径, 它能赋予纤维素某些预想的性能而不改变纤维素的原有特征。纤维素的接枝共聚反应可分为三个基本类型, 游离基聚合、离子型聚合以及缩合或加成聚合。接枝共聚是改善纤维素及其衍生物的结构与性质, 以便能与日益增长的高分子合成材料相竞争的一种新颖而有效的技术。不同类型单体与纤维素的接枝共聚物, 具有不同性能而应用于不同领域。

使用硝酸铈离子作引发剂时, 纤维素 D-吡喃葡萄糖环 $C_2 \sim C_3$ 之间链断开, 可与丙烯酰胺、丙烯酸、丙烯腈等单体进行接枝共聚, 得到良好性能的降失水剂。按丙烯酰胺 (AM) 和 2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸 (AMPS) 的物质的量之比为 6 : 4, 羧甲基纤维素占单体总量的 30%, 在 pH 值为 9、反应温度为 60°C 、反应时间为 60min 的条件合成 AM/AMPS/羧甲基纤维素接枝共聚物产品, 在饱和盐水钻井液中具有较强的降滤失和增黏效果, 而且其抗温能力比羧甲基纤维素明显提高。

四、淀粉衍生物

淀粉为水溶性的天然高分子物质, 存在于植物的种子、块茎、根、果实和叶子的细胞组织。用于工业的主要有玉米、马铃薯、小麦和木薯淀粉。淀粉由两种分子链组成, 即直链淀粉和支链淀粉。直链淀粉由 D-葡萄糖经 α -1,4-糖苷键连接而成; 支链淀粉在支链交叉处为 α -1,6-糖苷键连接, 其余部分由 α -1,4-糖苷键连接 (图 1-11)。直链淀粉难溶于水, 支链淀粉易溶于水。两种分子链中都存在着大量可反应的羟基, 从而为淀粉的改性提供了结构上的基础。

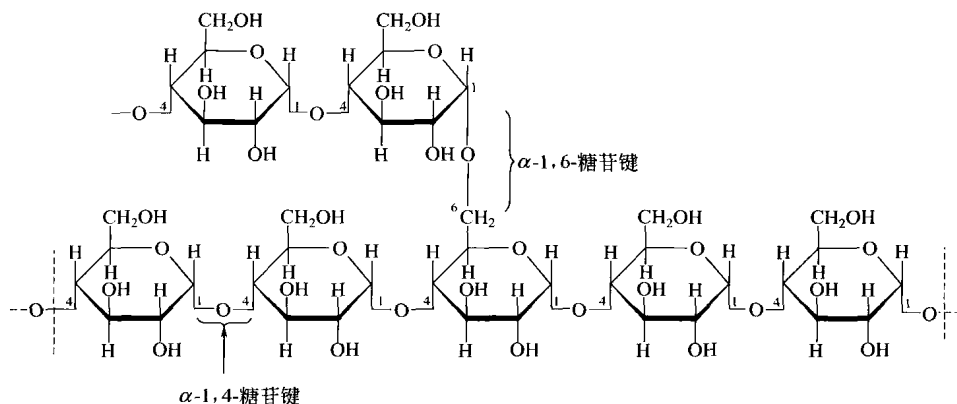


图 1-11 淀粉的分子结构

天然淀粉属水溶性高分子物质, 但是不能满足油田用添加剂的性能要求, 所以应对淀粉进行改性制备成改性淀粉。常用的改性方法有物理法、酶转化和化学方法, 以化学方法应用最为广泛。淀粉分子的基本结构为葡萄糖单元, 其 2、3、6 位上各有一个活性羟基, 可以和各种化学试剂反应, 生成相应的改性淀粉。目前国内通过化学方法生产的改性淀粉主要有羧甲基化淀粉、氧化淀粉、阳离子淀粉、交联淀粉、接枝淀粉、多元改性淀粉等。改性淀粉作为钻井液处理剂具有降滤失、增黏、降黏、稳定井壁和防塌等作用。

1. 羧甲基淀粉 (代号 CMS)

羧甲基淀粉, 简称 CMS, 是淀粉与氯乙酸在碱性条件下发生醚化反应而制得的水溶性淀粉衍生物, 是改性淀粉中的主要品种之一, 常用的配方为淀粉 : 氢氧化钠 : 氯乙酸 = 1 : 2 : 1。

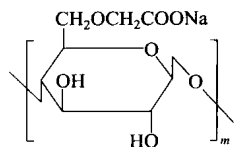


图 1-12 羧甲基淀粉的结构

CMS 的结构如图 1-12 所示。

CMS 为白色粉末，无毒无臭，能直接溶解于冷水，具有增稠、乳化、分散、CMS 黏合等优良性能。由于羧甲基淀粉的结构和性能与羧甲基纤维素（CMC）相近，因此可在许多场合代替 CMC。从现场试验情况看，羧甲基淀粉是一种优良的降失水剂，并具有耐盐性，可在各种浓度直至饱和盐水浆中使用。CMS 的降滤失效果较好，而且作用速度快。在提黏方面，对塑性黏度影响小，而对切力影响大，因而有利于携带钻屑。而且由于价格便宜，滤失量低，具有防塌作用。改性淀粉液更适于在盐水钻井液中使用，尤其在饱和盐水钻井液中效果较好。在钻井过程中遇到石灰、石膏、盐类浸污时，CMS 可保持泥浆性能基本稳定，对于保证安全顺利钻井有重要作用。例如，低取代度（0.2~0.5）的 CMS 具有优良的降失水性能和抗盐、抗钙能力，能耐 130℃ 的高温，改善钻井泥浆的流动性、触变性和失水值，具有增黏、保护油层不受污染的特点，已经大量用于海水或盐水泥浆的钻井液中。

2. 阳离子淀粉（代号 CP-ST）

阳离子淀粉是在淀粉的羟基上引入阳离子而形成的系列改性淀粉，阳离子淀粉主要有两种：一种是淀粉叔胺基烷基醚；另一种是季铵淀粉醚。阳离子淀粉的季铵盐分子结构如图 1-13 所示。

目前，工业上主要采用湿法制备阳离子淀粉，即先将淀粉加水糊化，然后再与碱及阳离子醚化试剂（大多是含氮化合物，少数也有含磷或硫的有机化合物）进行反应。

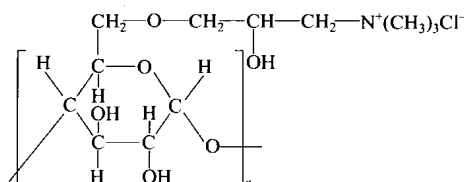


图 1-13 阳离子淀粉的季铵盐分子结构

阳离子淀粉作为钻井液处理剂适用于高盐含量和高钙含量的泥浆体系，具有良好的降失水功能、防塌性、抗发酵、抗高温（可达 149℃）、抗高价金属离子污染的能力。

3. 淀粉接枝共聚物

淀粉接枝共聚物兼备了淀粉和合成高分子的一些双重特性，更易进行分子结构设计，有助于改善淀粉类油田化学品的抗温、抗盐、胶体流变性、溶解性、耐腐蚀等性能，同时开拓淀粉油田化学品的新功能。淀粉与丙烯腈、丙烯酰胺、丙烯酸及其酯类的接枝共聚物可作为絮凝剂、吸水剂、酶的固定载体，广泛应用于造纸、石油、采矿、冶金及环保等行业。

AM/AA/淀粉接枝共聚物采用丙烯酰胺（AM）、丙烯酸（AA）与淀粉接枝共聚而成，制备反应过程如图 1-14（ST-OH 为淀粉分子）所示。

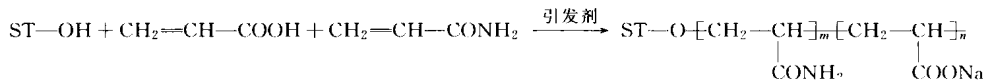


图 1-14 AM/AA/淀粉接枝共聚物的制备过程

AM/AA/淀粉接枝共聚物作为钻井液降滤失剂保持了淀粉类处理剂的抗盐性和丙烯酸聚合物产品的抗温性，在淡水钻井液、盐水、饱和盐水钻井液和复合盐水钻井液中均具有较强的降滤失能力，以及较好的抗盐抗温能力。

AMPS/AM/淀粉接枝共聚物是一种阴离子型接枝共聚物，可溶于水，水溶液为黏稠乳白色胶体。可在碱性条件下用加水糊化后的淀粉与丙烯酰胺（AM）和 2-丙烯酰胺基-2-甲基