

УДК 622.245.42

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ И МАКРОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ
ХАРАКТЕРИСТИКИ НОВЫХ СТАБИЛИЗАТОРОВ БУРОВЫХ
РАСТВОРОВ**

Хакимов А.М.

Преподаватель, СБУМИПТК в городе Ташкенте.

Абдукадиров Ф.Б.

Преподаватель, Ташкентский архитектурно-строительный университет,
Ташкент, Узбекистан.

Юсупов М.Р.

Преподаватель, Чирчикский государственный педагогический университет
Чирчик, Узбекистан.

Аннотация: В статье рассмотрены вопросы исследования строения и структуры новых стабилизаторов-сополимеров для буровых растворов, полученных на основе отходов промышленности. Показано, что используемая буровая промывочная жидкость должна обладать определенными реологическими, физико-химическими и технологическими свойствами в зависимости от геологического строения разреза скважины и минерализации вскрываемых ею пластовых вод, стойкими к воздействиям агрессивных флюидов. На прикладные свойства буровых растворов огромное влияние оказывает природа, физико-химические и макромолекулярные характеристики применяемых полимеров. Определены молекулярные массы и молекулярно-массового распределения сополимеров. Исследование разбавленных растворов позволили выяснить размеры, строение и свойства индивидуальных

макромолекул.

Ключевые слова: буровой раствор, стабилизатор, сополимер, отход, вязкость, молекулярная масса, плотность, термостойкость, макромолекула, тиксотропность.

PHYSICOCHEMICAL AND MACROMOLECULAR CHARACTERISTICS OF NEW DRILLING FLUID STABILIZERS

Khakimov A.M.

Lecturer, SBUMIPTK in Tashkent.

Abdukadirov F.B.

Lecturer, Tashkent University of Architecture and Civil Engineering,
Tashkent, Uzbekistan.

Yusupov M.R.

Lecturer, Chirchik State Pedagogical University
Chirchik, Uzbekistan.

Abstract: In article are considered questions of the study of the construction and structures new stabilizer-copolymers for bore solution, got on base departure to industry. It is shown that used bore washing liquid must possess certain rheological, physic-chemical and technological characteristic depending on geological construction of the cut of the bore hole and mineralization opened by her ground of water steadfast to influence aggressive fluids. On applied characteristic bore solution enormous influence renders the nature, physic-chemical and macromoleculing of the feature applicable polymer. They are determined molecular masses and molecular-mass distribution copolymers. The

study diluted solution has allowed realizing the sizes, construction and characteristic individual macromoleculing.

Key words: bore solution, stabilizer, copolymer, departure, viscosity, molecular mass, density, thermo stabilizer, macromolecule, tixotroping.

Поиск и разведка месторождений нефти и газа в Республике Узбекистан на новых площадях и рост глубин бурения предопределили объективную необходимость в совершенствовании составов буровых растворов. При этом используемая буровая промывочная жидкость должна обладать определенными реологическими, физико-химическими и технологическими свойствами в зависимости от геологического строения разреза скважины и минерализации вскрываемых ею пластовых вод, стойкими к воздействиям агрессивных флюидов [1]. На прикладные свойства буровых растворов огромное влияние оказывает природа применяемых полимеров.

Как известно [2], среди огромного количества известных природных и синтетических полимеров лишь немногие обладают способностью растворяться в воде. Для водорастворимых полимеров характерно наличие в цепи макромолекул гидрофильных функциональных групп (гидроксильных, карбоксильных, амидных, сульфо и др.). Степень диссоциации водных растворов полиэлектrolитов связана с ионной силой раствора. С изменением последней изменяется форма макромолекул полиэлектrolитов. Следовательно, должны меняться и их эксплуатационные, например, коагулирующие, флокулирующие свойства и набухание. Увеличение числа кинетических единиц в растворе в результате диссоциации и изменения формы макромолекулы полимера приводит к изменению его гидродинамических свойств. Следовательно, вязкость и плотность бурового раствора должны быть такими, чтобы совместно с другими технологическими факторами и приемами можно

было обеспечить достаточное противодействие на проходимые пласты, но в то же время она не должна заметно ухудшать условия работы долота и эксплуатационные характеристики продуктивных горизонтов. Иными словами, в каждом конкретном случае должно выбираться оптимальные значения физико-химические и макромолекулярные характеристики полимеров, применяемых для стабилизации бурового раствора.

Синтезу и исследованию водорастворимых полимеров, в частности, содержащих в своей структуре функциональные группы, привлечено внимание многих исследователей вследствие их большого практического применения в различных отраслях народного хозяйства в качестве флокулянтов, коагулянтов, структуро-образователей почв, бактерицидных препаратов и т.д. [3-6]. Однако в литературе большое внимание уделено изучению растворов и молекулярно-массовых характеристик полимеров, применяемых в секторе экономики, а полимеров, необходимых для стабилизации буровых растворов, остались как бы без внимания. Фактически эти полимеры, обладая почти аналогичными свойствами, что и крупномасштабные, были исследованы в меньшей степени чем последние.

В этом аспекте для нас представляло интерес исследование молекулярной массы (ММ) и молекулярно-массового распределения (ММР) сополимеров, полученных на основе взаимодействия отхода делинтации хлопковых семян (ОДХС) с ГИПАН и лигносульфоната (ЛС) с акрилонитрилом (АН) [7]. Поскольку изучение полидисперсности этих сополимеров имеет принципиальное значение, так как возможность практического применения их для различных целей требует определения молекулярной массы, кроме того, интересно изучение влияния способа и условий синтеза на ММ и ММР полученных сополимеров.

Сополимеры ОДХС:ГИПАН ($T_{пл.}=172^{\circ}\text{C}$) и ЛС:АН ($T_{пл.}=158^{\circ}\text{C}$), представляют собой порошки светло - коричневого цвета, устойчивые при

длительном хранении. Плотности, определенные методом пикнометрии, равны соответственно: 1, 288 и 1,244, растворимые в воде, диметилформамиде, диметилсульфооксиде, этаноле и в других полярных растворителях.

Наличие в структуре сополимеров функциональных групп является характерным признаком растворимых сополимеров. Исследование разбавленных растворов позволяет выяснить размеры, строение и свойства индивидуальных макромолекул.

Для оценки структурных изменений макромолекул изучены вязкости растворов синтезированных полимеров. Зависимость приведенной вязкости водных растворов полимеров от концентрации имеет слегка вогнутый характер (рис. 1). Здесь сказывается одна из специфических особенностей полиэлектролитов - так называемое полиэлектролитное набухание, причина которого заключается в электростатическом отталкивании одноименно заряженных звеньев полимерной цепи, содержащих ионогенные группы. В результате происходят разворачивание клубков макромолекул и увеличение их линейных размеров.

Действительно, зависимость η/c от $\sqrt{c}$ для вышеуказанных растворов синтезированных сополимеров носит линейный характер, который свидетельствует о том, что поведение водных, водно-спиртовых и спиртовых растворов синтезированных сополиэлектролитов описывается уравнением Фуосса-Штрауса (рис.1) [8]. Зависимость приведенной вязкости раствора сополимера от концентрации синтезированных сополимеров в присутствии сильного электролита - 0,25 н раствора хлористого калия носит прямолинейный характер (рис.1), обусловленный созданием экранирующей "шубы" противоионов вокруг ионов макромолекул. Характеристические вязкости полимеров измеряли 0,25 н водном растворе KCl при 25° С в вискозиметре типа Убеллоде, которые оказались

равными $[\eta]=0,31$ и $0,23$ дл/г.

По данным вискозиметрических и пикнометрических, а также термогравиметрических исследований, сополимеры, полученные на основе ОДХС:ГИПАН и ЛС:АН, характеризуются высокой молекулярной массой и повышенной термостабильностью. Термостойкость синтезированных сополимеров выше как по температуре начала разложения, так и по потере массы сополимера при нагревании. Соплимеры, полученные при низкой температуре, более однородны по молекулярной массе и, следовательно, имеют более низкую степень полидисперсности (рис. 2).

При проведении реакции сополимеризации при высокой температуре ($T=60^{\circ}\text{C}$) и в этаноле, установлено, что сополимеры имеют более широкое распределение, чем сополимеры, полученные при низкой температуре ($T=30^{\circ}\text{C}$). Коэффициент полидисперсности M_w/M_n имеет для первых значение - 2,0, а для вторых - ниже 1,5 (рис. 3).

Полимеры, полученные в различных условиях, отличаются и теплостойкостью. Теплостойкость по Вика сополимеров на основе ОДХС:ГИПАН и ЛС:АН, синтезированных в этаноле при $T=30^{\circ}\text{C}$ равна 190°C и 212°C , а тех же полимеров и при $T=60^{\circ}\text{C}$ соответственно - 154°C и 174°C . Температура текучести у последних сополимеров также высокая - 225°C и 216°C , в то время, когда у сополимеров, синтезированных при $T=60^{\circ}\text{C}$, соответственно равны 196°C и 179°C . Повышение термо- и теплостойкости полимера связано с образованием высоко упорядоченных структур в условиях сополимеризации при относительно низкой температуре.

Молекулярную массу и ММР сополимеров, полученных на основе взаимодействия ОДХС:ГИПАН и ЛС:АН, определяли методом скоростной седиментации и вискозиметрии, поскольку скоростная седиментация - наиболее простой и доступный метод седиментационного

анализа полимеров, представляющий практический интерес. Определение молекулярной массы по скорости седиментации основано на использовании достаточно больших ускорений, обеспечивающих такую скорость седиментации молекул, которую можно измерить. Преимуществом этого метода является высокая чувствительность получаемых в опыте параметров к степени неоднородности препарата по молекулярным массам, при этом можно получить представление о его чистоте и количественные данные о степени Полидисперсности, рассчитать константу седиментации и молекулярную массу полимеров, выяснить возможность различных превращений макромолекул, связанных с конформационными изменениями формы. Коэффициент седиментации, так же как и характеристическая вязкость, при определенной молекулярной массе зависит только от размеров и формы макромолекул. Следовательно, изучая зависимость характеристической константы седиментации от температуры и состава растворителя, можно получить информацию о конформационных превращениях макромолекул в растворах. Индекс полидисперсности M_w/M_n рассчитывали непосредственно из седиментационных диаграмм с помощью приближенной методики [9] на основании установленного соотношения, связывающего коэффициент седиментации S_{01} с ММ фракции. Экстраполяция коэффициента седиментации к бесконечному разбавлению показывает, что при низких концентрациях растворенного полимера постоянную K_s для довольно широкого интервала молекулярных масс можно с достаточной точностью представить в виде произведения $K_s S_0$. Кроме того, в большинстве случаев величина K_s , в соотношении $S=S_0(1-K_sC)$ положительна, т.е. при разбавлении S возрастает. Это положение не удивительно, т.к. для многих линейных полимеров показано, что величина K_s пропорциональна характеристической вязкости полимера, а в идеальных условиях $[\eta]$ пропорциональна константе седиментации.

В ходе опытов было обнаружено сильное влияние диффузии для обоих исследованных нефракционированных образцов, что, вероятно, связано с довольно низкими значениями коэффициентов седиментации.

Путем построения зависимости $LgSo$ от LgM нашли константы в уравнении Флори-Манделькерна для сополимеров в этаноле при 25°C. (табл. 1).

Как видно из данных, приведенных в таблице 1, с повышением температуры сополимеризации при прочих постоянных условиях падает значение молекулярных масс сополимеров, увеличивается Mw/Mn и ухудшается растворимость. Снижение выхода сополимеров, по-видимому, связано с уменьшением концентрации эффективных активных центров и вызванное повышением температуры увеличение скорости роста молекулярных цепей на этих центрах должно способствовать возрастанию доли молекул с высокой молекулярной массой. Кроме того, при повышении температуры полимеризации возрастает роль реакций ограничения цепи, температурный коэффициент которых выше, чем у реакций роста цепи. Вследствие этого, по всей вероятности, увеличивается в сополимерах доля низкомолекулярных фракций.

Между вязкостью и формой макромолекулы в растворе существует прямая связь. Поэтому особый интерес представляет изучение вязкости в смешанных растворителях. Установлено, что при увеличении содержания этанола и диметилформамида в смеси уменьшается вязкость, однако при этом наблюдается характерная для полиэлектролитов аномалия зависимости. Согласно результатам опытов, диметилформамид эффективнее понижает вязкость водных растворов сополимеров, чем этанол, т.е. полимерные макромолекулы в диметилформамиде сворачиваются больше, чем в этаноле. Определение вязкости в смешанных растворителях позволяет предполагать, что при изменении состава

растворителя структурированные образования из макромолекул сополимеров разрушаются.

Таблица 1.

Влияние условий сополимеризации на молекулярно-массовые характеристики сополимеров в этаноле (*) и ДМФА(¹).

№ п/п	Полимеры, полученные при эквимоль. соотн.	Темпе- ратура, К	Выход, %	$\eta_{пр.}$ дл/г	$V \cdot 10^6$ мол/л с	$M_n \cdot 10^{-3}$	M_w/M_n
1.	ОДХС:ГИПА	30	63,0	0,25	1,42	52	1,7
2.	ОДХС:ГИПА	40	61,3	0,24	2,73	51	1,8
3.	ОДХС:ГИПА	50	52,4	0,20	6,72	41	2,5
4.	ОДХС:ГИПА	60	48,2	0,19	15,15	36	2,6
5.	ЛС:АН ¹	30	69	0,2	2,42	24	1,9
6.	ЛС:АН ¹	40	64	0,18	12,41	20	1,6
7.	ЛС:АН ¹	50	67,2	0,21	22,6	30	2,1
8.	ЛС:АН ¹	60	59,3	0,192	129,1	23	1,6

*Примечание: * - данные, полученные в этаноле, ¹ - полученные в ДМФА.*

Наибольшее влияние на конформацию макромолекул в растворах оказывает изменение концентрации водородных ионов, что связано с изменением заряда и гидратации макромолекул. Вследствие этого зависимость вязкости синтезированных сополимеров от pH имеет сложный характер.

Вязкость 0,1%-ных водных растворов сополимеров на основе ОДХС:ГИПАН и ЛС:АН при увеличении pH среды проходит через максимум (рис. 4). До pH 5,5 происходит медленное нарастание вязкости, а

затем начинается крутой подъем зависимости $\eta_{уд}/C$ от pH. Максимум достигается обычно при полной нейтрализации функциональных групп. Наиболее четко он проявляется в случае сополимеров на основе ОДХС:ГИПАН, имеющих большую вязкость. При полной нейтрализации, а также при избытке щелочи зависимость $\eta_{уд}/C$ от pH ослабевает. В нейтральной области pH размеры макромолекул фосфониевых полимеров сильно увеличиваются. Картина изменения зависимости η/C от pH отражает состояние полимера в растворе: для низких значений pH характерны максимально свернутые типы структур, образованные в результате взаимодействия макромолекул сополимеров и вследствие полной экранизации зарядов при добавлении электролита. Эти структуры по мере уменьшения экранизации зарядов на макромолекуле и гидратации набухают и разворачиваются, что сопровождается резким увеличением вязкости.

Это фиксируется максимальным значением на кривой вязкости, которое понижается при меньшей степени ионизации, что свидетельствует о начале распада агрегатов макромолекул. При дальнейшем введении щелочи, по-видимому, вновь возникает эффект экранизации заряда макромолекулы сополимера, и ее диссоциация подавляется, что, естественно, приводит к уменьшению вязкости.

Таким образом, нами выявлены зависимости макромолекулярных характеристик сополимеров, применяемых для стабилизации буровых растворов, на прикладные свойства и на эффективность работы буровых установок.

Литература.

1. Ковалев А. Ф., Туболкин, О. С. Буровые и тампонажные растворы; – М.; Недра. 2014 г. -262 с.
2. Ангелопуло О.К., Подгорнов В.М., Аваков В.Э. Буровые растворы для осложненных условий. – М.: Недра, 2014. – 135 с.

- 3.Платэ Н.А.,Литманович А.Д. Функционально-активные полимеры. – М.: Химия, 2000. - С. 93 – 126.
- 4.Жубанов Б.А., Таусарова А.Д. Полимеры для широкого применения.-Алма-ата,2012 г.-с.290.
5. Гембицкий П.А. Поликонденсационные полимеры.-М.:Химия.2013 г.-с.320.
- 6.Исмаилов Р.И. Катионные поверхностно-активные вещества для регулирования свойств текстильных волокон. Автореф.диссерт.д.х.н., - Т.:ИОНХ АН РУз.2014 г. –с.90.
- 7.Губовин А.Ж. Исследование тиксотропности буровых растворов. Журнал «Бурение+Нефть», №6, 2015 г. –с.44-46.
- 8.Френкель С.Я.,Китайгородский А.Р.,Рафиков С.Р. Исследование растворов полимеров.-М; Химия, 1995 г. -665 с.
- 9.Хэм В. Сополимеризация.-М.:Издательство Иностранная литература.2013.-с.325.