

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ  
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ  
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение  
высшего образования  
«ТЮМЕНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»  
ИНСТИТУТ ХИМИИ  
Кафедра органической и экологической химии

РЕКОМЕНДОВАНО К ЗАЩИТЕ  
В ГЭК И ПРОВЕРЕНО НА ОБЪЕМ  
ЗАИМСТВОВАНИЯ

Заведующий кафедрой

*Т.А. Кремлева*  
д.х.н., профессор

Т.А. Кремлева

*18 июня* 2019 г.

**ВЫПУСКНАЯ КВАЛИФИКАЦИОННАЯ РАБОТА**  
(магистерская диссертация)

ПОДБОР ЭФФЕКТИВНЫХ ДЕСТРУКТОРОВ АКРИЛОВЫХ ПОЛИМЕРОВ

04.04.01 Химия. Химия нефти и экологическая безопасность.

Выполнила работу  
Студентка 2 курса  
очной формы обучения



Миронова  
Эмилия  
Фаилевна

Научный руководитель  
(канд.хим.наук)



Каюгин  
Аркадий  
Александрович

Рецензент  
Ведущий научный сотрудник  
НИО ОГСПП НПК ПИ  
Тюменского отделения  
«СургутНИПИнефть»  
(канд.техн.наук)



Грошева  
Татьяна  
Викторовна

г. Тюмень, 2019

## Содержание

Введение .....	5
Глава 1. Литературный обзор .....	8
1.1 Общие представления о формировании призабойной зоны пласта .....	8
1.2 Причины снижения проницаемости призабойной зоны продуктивного пласта .....	14
1.2.1 Первичное вскрытие продуктивного пласта .....	15
1.3 Обзор методов повышения проницаемости призабойной зоны пласта .....	23
1.3.1 Кислотные обработки .....	23
1.3.2 Некислотное воздействие .....	32
1.3.3 Физические методы воздействия на пласт .....	35
1.4 Процессы бурения скважин .....	38
1.5 Применение буровых растворов .....	38
1.5.1 Свойства буровых растворов .....	40
1.5.2 Классификация буровых растворов .....	41
1.5.3 Буровые растворы на основе полимеров .....	42
1.6 Акриламид и полиакриламиды .....	43
1.6.1 Акриламид, его свойства .....	43
1.6.2 Полиакриламиды, их свойства, получение и применение .....	44
1.7 Химическая деструкция полиакриламидов .....	47
1.8 Процессы образования растворов полимеров .....	50
1.8.1 Разбавленные растворы полимеров .....	51
1.9 Методы определения молекулярной массы полимеров .....	52
1.9.1 Молекулярно-массовые характеристики полимеров .....	52
1.9.2 Эксклюзионная хроматография .....	53
1.9.3 Метод вискозиметрии .....	58
Глава 2. Экспериментальная часть .....	68
2.1 Материалы и реактивы .....	68

2.2 Приготовление реактивов.....	69
2.2.1 Приготовление раствора полиакриламида .....	69
2.2.2 Приготовление раствора персульфата калия.....	70
2.2.3 Приготовление раствора пероксида мочевины .....	71
2.2.4 Приготовление раствора бихромата калия.....	72
2.3 Экспериментальная установка для определения вязкости .....	72
2.4 Методика проведения эксперимента по определению вязкости .....	74
2.4.1 Калибровка вискозиметра.....	74
2.4.2 Построение кинетических кривых изменения вязкости .....	75
2.4.2 Определение начальной молекулярной массы полиакриламида .....	76
2.5 Хроматографический анализ .....	76
2.5.1 Приготовление элюента.....	76
2.5.2 Подготовка проб .....	77
2.5.3 Хроматографическая система .....	78
2.6 Экспериментальная модель насыпного пласта для определения восстановления проницаемости .....	79
2.7 Методика проведения эксперимента по определению восстановления проницаемости .....	81
2.7.1 Подготовка насыпной модели пласта .....	81
2.7.2 Стабилизация насыпной модели пласта .....	82
2.7.3 Определение порового объема насыпной модели пласта.....	82
2.7.4 Построение графиков восстановления проницаемости насыпной модели пласта.....	83
Глава 3. Результаты и их обсуждение .....	85
3.1 Калибровка вискозиметра.....	85
3.2 Определение начальной молекулярной массы полиакриламида .....	85
3.3 Оптимизация методики определения вязкости и хроматографического анализа.....	86

3.4 Деструкция полиакриламида .....	87
3.4.1 Деструкция полиакриламида с персульфатом калия .....	87
3.4.2 Деструкция полиакриламида с бихроматом калия .....	89
3.4.3 Деструкция полиакриламида с гидроперитом.....	91
3.5 Восстановление проницаемости насыпной модели пласта после воздействия наиболее эффективного деструктора.....	94
3.5.1 Стабилизация насыпной модели пласта .....	94
3.5.1 Влияние концентрации наиболее эффективного деструктора на проницаемость насыпного материала после воздействия полимера .....	95
Заключение .....	100
Список литературы.....	101

порядка – коллектора, особенно низкопроницаемых пластов. Гетерогенность характера материала и размер порового пространства оказывают большое влияние на проницаемость призабойной зоны пласта.

Основными причинами снижения фильтрационных свойств продуктивного пласта являются: наличие продуктивным пластом бурового раствора, которое сопровождается образованием трех зон с различными проницаемостями (зона проникновения фильтрата бурового раствора, зона проникновения дисперсной фазы, глинистая корка); образование нерастворимых осадков в результате взаимодействия бурового раствора с пластовым флюидом; набухание скелета горной породы в результате взаимодействия с буровым раствором; коагуляция призабойной зоны частицами твердой фазы бурового раствора.

Одной из причин сужения порового пространства, является адсорбция коллоидной составляющей бурового раствора, что подтверждается лабораторными исследованиями механизма повреждения пласта. Повреждение продуктивного пласта и снижение его коллекторских свойств происходит в результате фильтрации бурового раствора, что приводит к образованию коагуляционной зоны призабойной зоны, который

## Введение

Увеличение потребности населения в энергии и углеводородном топливе, ведет к необходимости развития нефтяной промышленности. И как следствие возникает необходимость в открытии новых или запуске в доработку старых месторождений.

Для увеличения объемов добычи нефти в настоящее время при бурении нефтяных скважин очень часто применяют полимерные буровые растворы, которые представляют собой малоглинистые системы на основе акриловых полимеров, крахмалов и биополимеров. Они являются хорошими ингибиторами набухания глин, обладают легко регулируемыми параметрами в процессе бурения и имеют высокие реологические характеристики. Существенным недостатком является снижение фильтрационных свойств породы – коллектора, особенно низкопроницаемых пластов. Глинистость кернового материала и размер порового пространства оказывают большое влияние на проницаемость призабойной зоны пласта.

Основными причинами снижения фильтрационных свойств продуктивного пласта являются: поглощение продуктивным пластом бурового раствора, которое сопровождается образованием трех зон с различными проницаемостями (зона проникновения фильтрата бурового раствора, зона проникновения дисперсной фазы, глинистая корка); образование нерастворимых осадков в результате взаимодействия бурового раствора с пластовым флюидом; набухание скелета горной породы в результате взаимодействия с буровым раствором; кольматация призабойной зоны частицами твердой фазы бурового раствора.

Одной из причин сужения порового пространства, является адсорбция полимерной составляющей бурового раствора, что подтверждается лабораторными исследованиями механизма повреждения пласта. Повреждение продуктивного пласта и снижение его коллекторских свойств происходит в результате фильтрации бурового раствора, что приводит к образованию кольматационной корки призабойной зоны, который

проявляется на всех стадиях строительства и эксплуатации скважин. Для восстановления коллекторских свойств необходимо разрушение фильтрационной корки.

В настоящее время уделено малое внимание проблеме деструкции полимерных компонентов фильтрата бурового раствора, именно этим вызван наш научный интерес.

Объектом исследования проведенной работы является деструкция водорастворимых акриловых полимеров и восстановление проницаемости, на объемном макете насыпной модели пласта в условиях приближенных к пластовым под воздействием окислителей – окислительная деструкция. По сравнению с другими типами химической деструкции, данный вид деструкции обладает низкой избирательностью. Окислительная деструкция - это свободнорадикальный процесс, характерный для многих полимеров, следовательно данный подход к решению поставленной задачи может оказаться эффективным.

В данной работе было изучено влияние трех различных соединений выполняющих функцию деструктора: Калий надсернокислый (персульфат калия), бихромат калия и пероксид мочевины (гидроперит). Для наблюдения за процессом деструкции применяли следующие аналитические методы:

- вискозиметрический метод, сущность данного метода заключается в измерении реологических свойств раствора;
- метод эксклюзионной хроматографии, сущность данного метода заключается в разделении раствора по размеру молекул.

Из рассмотренных при исследовании деструкторов, был выбран гидроперит, так как показал наиболее лучшие характеристики, такие как: «мягкое» воздействие на пласт, быстрое снижение вязкости раствора, а так же низкую токсичность вещества.

В данной работе процесс деструкции изучался на насыпной модели пласта в условиях приближенных к пластовым.

Таким образом, были определены задачи, которые необходимо решить в ходе проведения исследований:

- Создание условий и модели для проведения эксперимента.
- Исследование деструкции при воздействии окислителя методом измерения вязкости раствора и проницаемости насыпной модели пласта.
- Выбор эффективной концентрации для наиболее эффективного деструктора, а так же определение условий и методов проведения процесса деструкции для раствора полиакриламида.

## **Глава 1. Литературный обзор**

### **1.4 Процессы бурения скважин**

Бурение – это процесс предполагающий воздействие специальной техники и инструментов на грунтовые слои, целью которого, является образование скважины. [42] Со скважины производится добыча углеводородных ресурсов.

Процесс бурения может быть, горизонтальным, вертикальным или наклонным в зависимости от местоположения горного или почвенного пласта. В результате бурения образуется скважина, которая представляет собой глубокое цилиндрическое отверстие в породе. Размер диаметра скважины варьируется в зависимости от назначения скважины, но длина скважины во много раз его превышает.

Условно скважину можно разделить на три участка: начало скважины (устье), ствол и забой. Устье располагается на поверхности почвы, стены отверстия называют стволом скважины, а дно – забоем. [43]

### **1.5 Применение буровых растворов**

При разработке нефтяных или газовых скважин применяют специальные промывочные жидкости, называемые буровыми растворами. [44]

Буровые растворы используют для решения следующего ряда задач:

- Смазывание и охлаждение поверхностей буровых долот. Учитывая то, что работа бурильного оборудования характеризуется возникновением большого трения, данные составы используют для повышения износостойкости техники, в качестве состава для уменьшения температуры и в качестве смазывающей жидкости.

Очистка забоя скважины. Буровые растворы обладают высокой вязкостью и другими физико-химическими свойствами, а так же геологическими особенностями, что способствует эффективному вымыванию выбуренной



породы из скважины и выносу бурового шлама на поверхность. В связи с этим при приготовлении нужно учесть состав пород месторождения.

- Создание защитной корки на поверхностях ствола. Формируемый слой имеет низкую проницаемость, поэтому обеспечивает устойчивое состояние грунтов верхней зоны разреза и способствует разделению проницаемых слоев и скважины.
- Способствует предотвращению проявления углеводородных флюидов и пластовой воды.
- Укрепление стенок ствола скважины для предотвращения обвалов, которые могут быть связаны с выпучиванием неустойчивых глинистых пород.
- Обеспечение высоких характеристик при вскрытии различных горизонтов: современные буровые растворы в своем большинстве позволяют в процессе бурения не допускать загрязнения горизонтов и избегать их полного закупоривания, что облегчает трудоемкость процесса разработки скважины.
- Экономическая эффективность благодаря уменьшению затрат в связи с отсутствием необходимости использования фиксации при помощи колонн.
- Одно из вспомогательных назначений раствора это набор аналитических данных при работе разведывательных скважин; проводится анализ шлама и выносимых частей породы, что является предметом изучения для усовершенствования качества буровых работ.
- Повышение коррозионной устойчивости оборудования и труб.
- Последнее назначение – обеспечение безопасных условий труда и промышленной безопасности процессов разработки скважин и улучшение экологической обстановки района, уменьшением воздействия на окружающую среду.

### **1.5.1 Свойства буровых растворов**

Качество буровых растворов оказывает существенное влияние на эффективность процессов бурения. Такие показатели качества раствора как вязкость, плотность, статическое напряжение сдвига и водоотдача являются основными при выборе бурового раствора.

Измерение плотности осуществляют ареометрами, значения плотности варьируются в диапазоне 1000-2500 кг/м<sup>3</sup>. Условную вязкость определяют временем истечения жидкости, за которое раствор в заданном объеме истекает из классической воронки. При помощи вискозиметра проводят измерения эффективной вязкости, данный показатель выражается соотношением напряжения в общем потоке и скоростным градиентом. Показатель напряжения сдвига измеряют вискозиметром, диапазон стандартных значений данного показателя находится в пределах 0-20 Па. По объему фильтрата выделяющегося через очистное оборудование за полчаса при перепаде давления на 100 кПа и более, определяют показатель водоотдачи.

Максимальная эффективность бурения обеспечивается введением специальных добавок, которые изменяют свойства растворов. Для уменьшения водоотдачи, к примеру, вводят добавки на крахмальной целлюлозной, углещелочной основе, а так же сульфитно-спиртовые составы. Полифенолы, фосфаты и т.п. применяют для снижения вязкости. Повышение плотности состава бурового раствора способствует предотвращению проявлений нефти, газа или воды при повышенных давлениях. Повышения плотности добиваются введением в раствор утяжелителей, таких как: бармит, мел, гематит. Введение смазок таких как: графиты, гудроны, нефти улучшает антифрикционные качества растворов. Обогащая буровые растворы антиоксидантами, хроматами кальция и натрия, повышают температурную устойчивость составов. Если возникает необходимость пеногашения, применяется резиновая крошка, кислоты и спирты. [45]

### **1.5.2 Классификация буровых растворов**

В издании World Oil [46] перечислены следующие категории буровых растворов:

- Растворы на основе пресной воды
- Солевые растворы
- Нефтяные или синтетические системы
- Аэрированные жидкости и пены

При бурении конкретной скважины основополагающими факторами, определяющими тип раствора являются три ключевых:

- Стоимость
- Технические характеристики
- Воздействие на окружающую среду

Нефтяные и синтетические растворы применяют при необходимости обеспечения надежного ингибирования сланца, либо для достижения максимальной смазывающей способности. Такие растворы являются дорогостоящими и имеют ограниченное применение. Наибольшее распространение получили растворы на водной основе, которые менее дорогостоящие в сравнении с углеводородными растворами.

Растворы на водной основе используются для бурения примерно 80% всех скважин [47]. В качестве основы этих растворов применяют солевой раствор, пресную или морскую воду. Вид жидкости, выбранной для раствора, определяется исходя из конкретного интервала бурения и ожидаемых условий скважины.

В свою очередь буровые растворы на водной основе могут подразделяться на две категории: дисперсионные и не дисперсионные

Не дисперсионные растворы представляют собой систему, содержащую в своем составе высокомолекулярные соединения, с незначительным содержанием бентонита либо без него.

Дисперсионные системы представляют собой микрогетерогенные многофазовые полидисперсные системы, включающие в себя частицы глины, утяжелителя, выбуренной породы, химические реагенты и воду, содержащую

различные ионы. Иногда в буровой раствор добавляют нефть и графит для придания ему специальных технологических свойств. [48]

### **1.5.3 Буровые растворы на основе полимеров**

Полимерные буровые растворы начали применяться с начала 1970-х годов. [49] В состав данных растворов включаются высокомолекулярные полимеры алифатического строения, как правило эти растворы водные. Данные растворы наиболее широко применяются при бурении твердых пород, так как они обладают псевдопластическими свойствами, гидрофильностью и высокой вязкостью.

Полимерные буровые растворы классифицируют по содержанию глинистых веществ, входящих в состав раствора, на малоглинистые и безглинистые.

Безглинистые растворы изготавливают на основе частично гидролизованного полиакриламида (ГПАА) карбоксиметилцеллюлозы (КМЦ) или оксиэтилированной целлюлозы (ОЭЦ), либо на основе некоторых биополимеров. Комплексообразователями таких растворов выступают соли хрома и алюминия.

Полиакриламид нашел широкое применение в буровых растворах с 1958 г. в качестве полимерного флокуляционного агента. Данный реагент был признан полным флокулянтом за счет своих свойств, способности флокулировать бентонит и буровые шламы. [50] В 1960 году начали применять частично гидролизованный полиакриламид (ГПАА) в качестве флокулирующего агента. ГПАА обладает селективным флокуляционным характером, было обнаружено, что он избирательно флокулирует крупные частицы выбуренной породы и при этом гелеобразующие глины остаются незатронутыми. [51]

Полимеры двойного действия выступающие в роли стабилизаторов глинистых суспензий и коагуляторов высокодисперсных частиц используют при приготовлении малоглинистых полимерных буровых растворов. В

качестве основы таких растворов применяют полиакрилонитрил-гипан, ГПАА и другие полимеры. Для утяжеления данных растворов при необходимости используют соли тяжелых металлов, хорошо растворимые в воде. Добавки хлорида калия вносят с целью уменьшения набухания при бурении глинистых отложений.

Буровые растворы на основе полимеров обладают способностью уменьшения абразивного воздействия на движущиеся элементы буровых установок (насосов, коронок, долота и т.д.), благодаря чему способствуют увеличению механической скорости бурения.

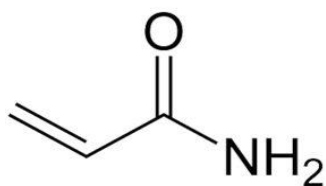
## **1.6 Акриламид и полиакриламиды**

Несмотря на то, что акриламид является основным мономером полиакриламида, однако данные соединения имеют совершенно разные свойства. В данном разделе рассмотрим основные биологические, химические и физические характеристики полиакриламидов и акриламида. Характеристики полиакриламида и его мономеров необходимы для представления процессов их деструкции.

### **1.6.1 Акриламид, его свойства**

Акриламид  $\text{H}_2\text{C}=\text{CHC}(\text{O})\text{NH}_2$  — амид акриловой кислоты, мономер, применяемый в основном в многотоннажном производстве важных полимеров, имеющих общее название полиакриламиды

По своим свойствам акриламид — это белое кристаллическое вещество с температурой плавления  $84,5\text{ }^\circ\text{C}$ , температурой кипения  $215\text{ }^\circ\text{C}$ , плотностью  $1,122\text{ г/см}^3$ , не имеющее цвета и запаха, имеет хорошую растворимость в воде, спирте и в любых полярных растворителях. В состав входят две первичные функциональные группы: амидная группа и двойная связь у крайнего углеродного атома.



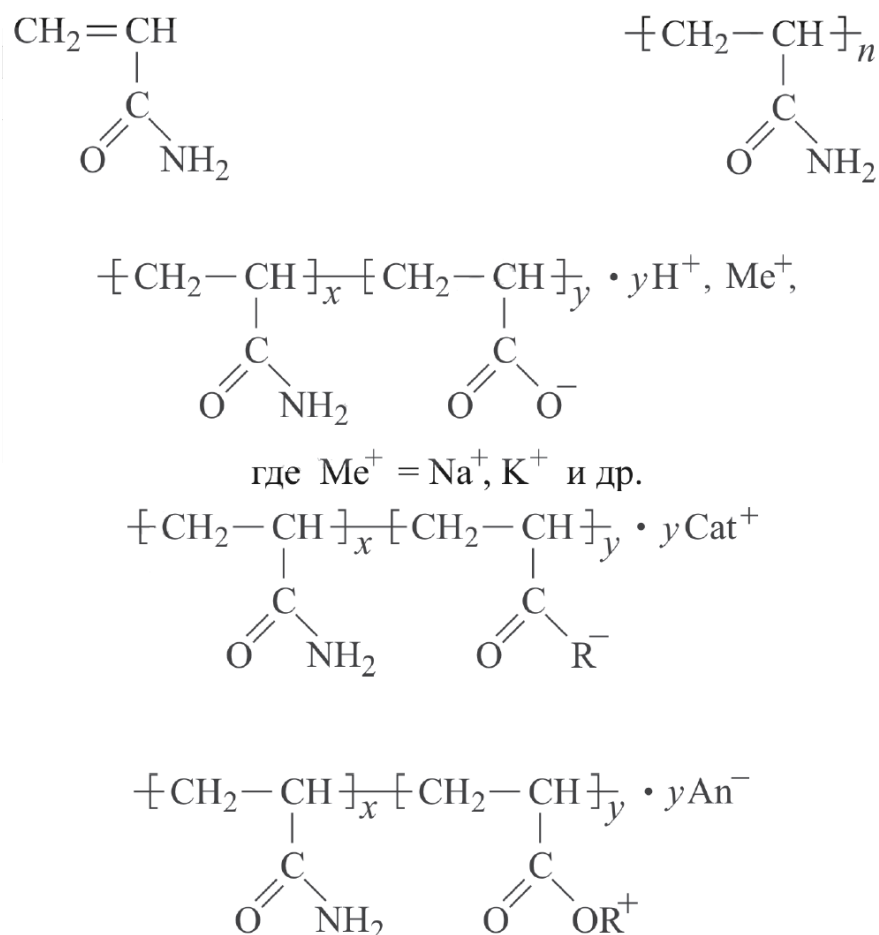
Акриламид, имея две функциональные группы, способен вступать в реакции характерные для алифатических амидов и карбоновых кислот, так же благодаря двойной углерод-углеродной связи у крайнего атома углерода легко вступает в реакции нуклеофильного присоединения.[52]

Акриламид – является токсичным веществом, легко усваивается организмом при вдыхании и проглатывании, впитываясь через слизистые оболочки и кожу, он быстро распространяется в организме через кровь и поражает нервную систему, печень и почки.

Полулетальная доза (LD50) при оральном употреблении составляет 100-170 мг/кг для мышей. При попадании на кожу LD50 составляет 400 мг/кг для крыс. Акриламид является кумулятивным нейротоксином, который может привести к повреждению нервной системы при хроническом пероральном воздействии. У людей и животных при таком воздействии появляются такие симптомы как онемение и слабость в руках и ногах. Кроме этого так же был зарегистрирован риск развития рака, благодаря чему, акриламид классифицирован как B2 (возможно обладает канцерогенными свойствами). [53]

### **1.6.2 Полиакриламиды, их свойства, получение и применение**

Полиакриламид (сокр. ПАА)  $(-H_2C-CHC(O)NH_2-)_n$  — общее название группы полимеров и сополимеров на основе акриламида и его производных. В эту группу входят: полиакриламид – неионогенный полимер, его анионные производные (например, частично гидролизованный полиакриламид) и катионные производные.



Полиакриламиды нашли применение в качестве флокулянтов для очистки воды [54], в качестве агентов для кондиционирования почвы [55], в качестве гидрогелей, включая производство контактных линз, и других областях медицины [56-57]. Гели или мембраны, изготовленные из полиакриламидов, широко используются в настоящее время для выделения белка [58].

Полиакриламиды получают из акриламида радикальной полимеризацией, с использованием множества иницирующих систем (персульфатов, пероксидов, окислительно-восстановительных пар и фотохимических) в водном растворе, суспензии или дисперсии. [59] Основным способом синтеза полимеров из акриламида наиболее важна полимеризация в водных растворах. Высокая скорость образования полимера и получение полимера с высокой молекулярной массой являются основными факторами, определяющими преимущество процесса полимеризации в водных растворах. Другие причины широкого использования полимеризации

в воде: сокращение энергетических затрат на выделение исходного мономера, на регенерацию органических растворителей, снижение загрязнения окружающей среды, а также исключение стадии растворения полимерных реагентов, использующихся, как правило, в виде водных растворов.

Каждый полимер (полиакриламидный продукт) имеет определенные физические свойства. Например, полиакриламид может находиться в твердом состоянии, в виде эмульсии или раствора с молекулярной массой от тысячи до более чем миллиона Дальтон. Полиакриламид в отличие от мономера (акриламида) является менее токсичным для людей, животных, рыб или растений. [60] Полулетальная доза при приеме внутрь более 5000 мг/кг массы тела для крыс, и более 100 мг/ кг для рыб. [61] Реакционная способность акриламида преимущественно объясняется наличием у него двойной связи, полиакриламиды при этом инертны из-за отсутствия двойной связи. Полиакриламиды в свою очередь подвергаются процессам разложения, в зависимости от условий в которых они находятся, природы полимера и присутствия различных примесей.

Например: амидная группа в полиакриламидах может быть обезвожена или подвержена процессу гидролиза. Подобные реакции изучают, т.к. они могут способствовать увеличению токсичности полимера вследствие образования акриламидных мономеров.

Деструкция полимеров акриламида сопровождается разрывом связей С-С, сопровождается понижением молекулярной массы полимера и ухудшает его прикладные свойства. Для предотвращения деструкции водных растворов применяют стабилизирующие добавки (нитриты и йодиды щелочных металлов, пиросульфиты, тиоцианаты, гликоли, эфиры и т.д.), бактерициды (гексахлорфенол, пентахлорфенол, диафен) и др. [77]

Деструкция полиакриламидов может протекать пятью основными путями:

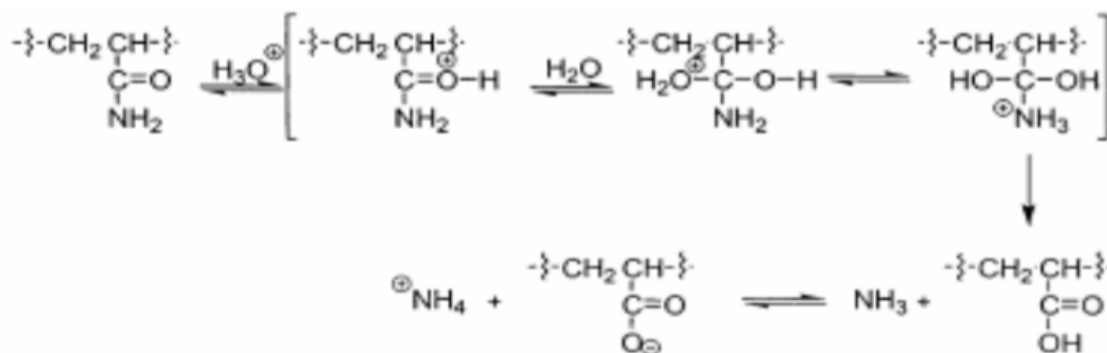


- Термическая
- Фотохимическая
- Химическая
- Биологическая
- Механическая

Наиболее подробно будет рассматривать химическую деструкцию, т.к. в скважине снижение вязкости раствора полиакриламида наиболее приемлемо при проведении химической деструкции.

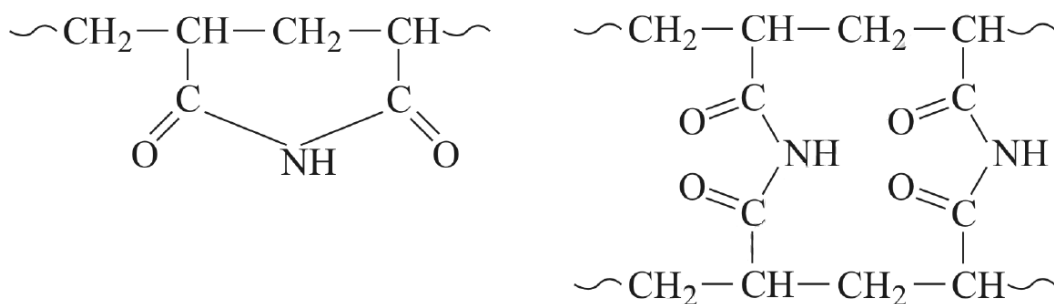
### 1.7 Химическая деструкция полиакриламидов

Полиакриламиды способны к химическим превращениям с образованием ионных производных, разветвленных и сшитых полимеров. Наиболее важные из них – это реакции полимераналогичных превращений и деструкции. Полиакриламиды легко гидролизуются в кислой и щелочной средах. В качестве гидролизующих агентов чаще всего используют низкомолекулярные ( $H_2SO_4$ ,  $H_3PO_4$  и др.) и полисульфоновые кислоты. В ходе кислотного гидролиза протекает реакция нуклеофильного присоединения воды к протонированному амиду с последующим отщеплением аммиака.



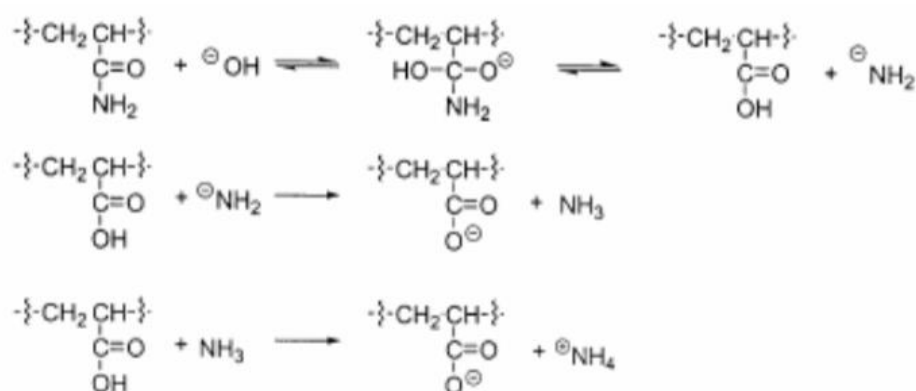
Особенность кислотного гидролиза – образование частично или полностью нерастворимых продуктов реакции вследствие протекания

имилизации, в результате которой идет образование циклических структур.



Вследствие имилизации кислотный гидролиз не нашел большого применения для получения гидролизованных полиакриламидов, однако щелочной гидролиз наоборот нашел широкое промышленное применение в этом направлении.

Гидролиз в щелочной (основной) среде проводится в присутствии гидроксидов или карбонатов щелочных металлов. В ходе процесса щелочного гидролиза сначала протекает нуклеофильное присоединение иона гидроксидов к карбониламиду с отщеплением  $\text{NH}_2$ , в результате происходит образование остатка акриловой кислоты. Далее от остатка акриловой кислоты происходит отщепление протона, в результате идет образование более стабильного карбоксилат-аниона и выделяется аммиак. [61]



Щелочным гидролизом получают частично гидролизованные полиакриламиды со степенью гидролиза до 30-35%. Необходимо учитывать следующее: в ходе реакций гидролиза изменениям подвергается только амидная группа, основная цепь при этом остается нетронутой. Таким

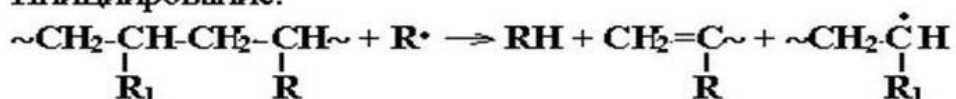
образом, реакции гидролиза можем отнести к полимер-аналогичным превращениям, а не к реакциям деструкции. Следовательно, процесс гидролиза нельзя рассматривать как способ снижения молекулярной массы.

В результате частичного превращения амидных групп в карбоксилатные, а так же протекающего в ходе реакции увеличения размеров макромолекулярных клубков и вязкости раствора происходит усиление загущающих, флокулирующих, структурирующих и др. свойств полимеров.

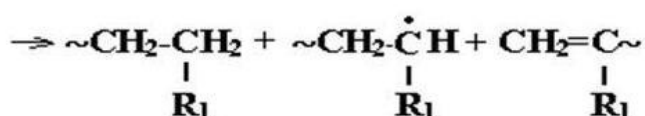
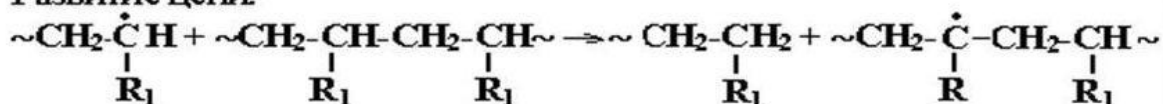
Снижения молекулярной массы полимера можно путем разрыва длинных полимерных цепочек на более короткие. Достичь такого результата можно, если проводить реакции по свободно-радикальному механизму. Инициаторами таких реакций могут быть различные соединения, например: персульфаты, перекиси или другие окислители.

Механизм свободно-радикальной деструкции полиакриламида в общем виде представим следующим образом:

**Иницирование:**



**Развитие цепи:**



## 1.8 Процессы образования растворов полимеров

Механизм процесса растворения полимеров (высокомолекулярных веществ) имеет существенные отличия от процесса растворения низкомолекулярных веществ. Данные отличия обусловлены тем, что размеры молекул полимера в значительной степени превышают размеры молекул

растворителя. Начальной стадией процесса растворения высокомолекулярных веществ является процесс диффузии молекул растворителя в межмолекулярный объем полимера, в результате данного процесса идет ослабление межмолекулярных связей полимера, то есть протекает стадия набухания полимера. При растворении полимеров сетчатого строения или сшитых полимеров процесс останавливается на стадии набухания, при этом говорят об ограниченном набухании полимера. Ограниченное набухание обусловлено наличием у полимера прочных межмолекулярных связей. Для количественной оценки ограниченного набухания используется такая характеристика как степень набухания. [62]

При отсутствии у полимера прочных межмолекулярных связей процесс набухания будет продолжаться до заполнения полимером всего объема растворителя, при этом образуется гомогенная система полимер-растворитель. Система полиакриламид-вода относится к таким системам.

Растворители, применяемые для растворения полимеров в химии полимеров, принято условно подразделять на «хорошие» и «плохие» для каждого полимера. К «хорошим» относят растворитель, с которым данный полимер неограниченно смешивается в любых соотношениях. «Плохим» называют растворитель с которым полимер образует истинный раствор только при определенных температурных условиях и при определенных концентрациях. Система может переходить из гомогенной в гетерогенную при изменении определенных условий. При определенных условиях хороший растворитель может становится плохим и наоборот. Следовательно, следует подчеркнуть, что разделение растворителей на «плохие» и «хорошие» является чисто условным. Например, система, обладающая ВКТР и НКТР. ВКТР – это температура, выше которой ни при какой концентрации полимера в системе не происходит расслаивание системы, соответственно, НКТР – это температура, ниже которой ни при какой концентрации полимера в системе не происходит расслаивание. Таким образом, при повышении

температуры до НКТР качество растворителя ухудшается, вплоть до расслаивания, при дальнейшем увеличении температуры до ВКТР качество растворителя проходит через максимум. По достижении ВКТР система снова расслаивается, а дальнейшее повышение температуры переводит систему в гомогенное состояние.

### **1.8.1 Разбавленные растворы полимеров**

Разбавленным раствором полимера называется раствор, в котором макромолекулы полимера находятся на расстояниях (относительно друг друга), значительно превышающих собственные геометрические размеры макромолекул. В разбавленном растворе имеются области, занятые и не занятые макромолекулами, это хорошо выраженные области. В областях, занятых макромолекулами, средняя концентрация звеньев отлична от нуля (обычно около единицы процентов), в областях, не занятых макромолекулами концентрация звеньев макромолекул равна нулю [63].

Осмотическая сила, возникающая в разбавленном растворе полимера и приводящая к диффузии растворителя внутрь полимерного клубка, значительно зависит от энергии Гиббса взаимодействия системы полимер – растворитель. Чем сильнее взаимодействие полимер – растворитель (сильнее взаимодействие в «хороших» растворителях), тем больше при достижении равновесия растворителя оказывается внутри полимерного клубка, т.е. отталкивание между сегментами макромолекулы оказывается выше. Таким образом, увеличение размеров макромолекулярного клубка зависит от улучшения качества растворителя. Следовательно, улучшение качества растворителя приводит к дополнительному набуханию полимера.

Из вышеизложенного можно сделать вывод о том, что поведение полимера в растворе зависит от свойств конкретного растворителя по отношению к данному полимеру и данный факт необходимо учитывать при изучении поведения полимера. Характеристики раствора одного и того же полимера в разных растворителях такие как вязкость, статическое

напряжение сдвига могут кардинально отличаться в зависимости от растворителя.

## **1.9 Методы определения молекулярной массы полимеров**

### **1.9.1 Молекулярно-массовые характеристики полимеров**

В зависимости от условий синтеза и возможности их случайной деструкции большинство синтетических полимеров являются полимолекулярными (полидисперсными), т.е. в состав полимера могут входить молекулы с разной молекулярной массой, молекулы полимера могут быть линейными, разветвленными и пространственно-сшитыми сетками. Макромолекулы, имеющие различную молекулярную массу, но при этом состоящие из одних и тех же химических звеньев называются полимергомологами. Чем больше молекулярная масса полимергомологов, тем меньше проявляются различия в их свойствах. Практически невозможно разделить смесь полимергомологов на индивидуальные вещества с одинаковыми молекулярными массами. Для характеристики подобных полимеров используют усредненные значения молекулярных масс. В зависимости от типа усреднения различают среднечисловую, среднемассовую и средневязкостную молекулярную массу. Для определения молекулярных масс и получения картины молекулярно-массового распределения используют ряд методов фракционирования, которые основаны на зависимости растворимости полимера от его молекулярной массы (чем больше молекулярная масса, тем хуже растворимость). [64-65]

### **1.9.2 Эксклюзионная хроматография**

Эксклюзионная хроматография представляет собой хроматографический метод разделения молекул в растворе в соответствии с их размерами, при этом молекулы в растворе разделяются по их размерам и в некоторых случаях по молекулярной массе. Наибольшее применение данный

метод находит при определении молекулярных масс полимеров как искусственного (синтетического), так и природного происхождения [66].

Различают два вида эксклюзионной хроматографии: гель-проникающую хроматографию (при использовании органической подвижной фазы) и гель-фильтрационную хроматографию (при использовании водной подвижной фазы). В случае гель-фильтрационной хроматографии для транспортировки образца через колонки используется водный раствор. Отличие от гель-проникающей хроматографии в том, что в качестве подвижной фазы используется органический растворитель.

Сущность метода заключается в том, что проба вводится в колонку, заполненную гелем или пористыми частичками наполнителя, и переносится подвижной фазой через колонку. Разделение в соответствии с размерами происходит за счет неоднократного обмена молекул растворенного вещества между молекулами растворителя подвижной фазы и тем же растворителем, находящимся в порах материала, которым заполнена колонка (неподвижная фаза). Диапазон размеров пор наполнителя определяет диапазон размеров распределяемых молекул, достаточно маленькие молекулы проникают во все поры материала наполнителя и элюируются в полном проникающем объеме колонки, молекулы с большими размерами (превышающими размер всех пор материала колонки) мигрируют, не удерживаясь, через пространство между частицами наполнителя и элюируются в свободном объеме колонки или объеме эксклюзии (объем пустот). Разделение молекул в соответствии с размерами происходит между объемом эксклюзии и полным проникающим объемом колонки; наиболее эффективное разделение происходит в первые две трети данного диапазона.

Для проведения анализа полиакриламидов данным методом используют хроматографические колонки, заполненные полимерными сорбентами. Размер пор этих сорбентов используют для оценки размеров макромолекул. Данный метод способен обеспечить достаточно хорошие

результаты молекулярно-массового распределения для полимеров, именно поэтому получил большое распространение.

Основное применение гель-фильтрационной хроматографии - это фракционирование белков и других водорастворимых полимеров, для анализа молекулярно-массового распределения органических растворимых полимеров в большей степени используется гель-проникающая хроматография.

При этом гель-проникающая хроматография имеет ряд ограничений. Одно из ограничений гель-проникающей хроматографии – это отсутствие стандартного маркера молекулярного веса. [67] Таким образом, данный метод дает только относительный результат и не является абсолютным, поэтому для точного определения молекулярной массы следует использовать другие методы. Преимущество метода гель-проникающей хроматографии заключается в том, что она обеспечивает хорошее разделение молекул по их размерам.

Возможность определения приблизительной молекулярной массы соединения так же является достоинством гель-проникающей хроматографии, т.к. в некоторых случаях этого достаточно для дальнейшего применения полимеров. Определение приблизительной молекулярной массы соединений проводят путем сравнения с соответствующими стандартными образцами с точно известной молекулярной массой и строят калибровочный график зависимости молекулярной массы от времени удерживания [68-69].

Принцип работы данного хроматографического метода основан на том, что крупным молекулам полимера требуется гораздо меньше времени на прохождение через колонку, чем маленьким, т.к. макромолекулы мигрируют, не удерживаясь, через пространство между частицами наполнителя и элюируются в свободном объеме колонки (объеме пустот). Используется специальная колонка, состоящая из полый металлической трубки, плотно заполненная маленькими пористыми полимерными шариками. Поры



представляют собой углубления на поверхности шариков или же каналы, идущие насквозь. При перемещении раствора через колонку, некоторые частицы попадают внутрь пор. Количество пор, доступных для больших частиц значительно меньше, чем для маленьких, следовательно, более крупные молекулы проходят через колонку быстрее, чем более мелкие молекулы. Итак чем меньше молекула, тем больше время ее удерживания.

В данном методе используют колонки в соответствии с диапазоном молекулярных масс, которые могут быть разделены. Предел разделения определяется молекулярной массой верхнего конца рабочего диапазона колонки, где молекулы настолько велики, что не могут попасть в поровое пространство сорбента. Нижний край диапазона определяют пределом проницаемости, этот предел определяется молекулярной массой молекулы, которая является достаточно малой для проникновения во все поры неподвижной фазы. Все молекулы ниже этой молекулярной массы настолько малы, что элюируются как одна полоса. [70]

Одно из основных требований эксклюзионной хроматографии является то, что анализируемое вещество должно быть инертным по отношению к сорбенту, т.е. не должно взаимодействовать с поверхностью неподвижной фазы. В идеале различия во времени элюирования должны быть основаны исключительно на размерах молекул, а не на химических или электростатических воздействиях со стационарной фазой.

### **Типы детекторов для эксклюзионной хроматографии**

Детектор – составная часть хроматографа, которая служит для преобразования физических или физико-химических параметров элемента детектора (ячейки), чувствительного к изменению концентрации определяемых веществ, в электрический сигнал, передаваемый на регистратор хроматограммы (пишущий потенциометр) или компьютерную систему, связанную через интерфейс с хроматографом. [71]

Детекторы бывают универсальные и селективные. Селективные реагируют только на изменение каких-либо физико-химических свойств растворителя, обусловленное присутствием в нем определяемых компонентов, либо на определенный класс соединений. Универсальные детекторы реагируют на все или почти все возможные соединения.

По принципу действия детекторы делятся на:

- Оптические детекторы
- Рефрактометрические детекторы
- Флуориметрические детекторы
- Электрохимические детекторы

### **Оптические детекторы**

Принцип действия оптических детекторов основан на измерении поглощения (абсорбции) света в видимой или ультрафиолетовой областях спектра. Обусловлено это тем, что большинство химических соединений в диапазоне длин волн 200 - 800 нм имеют достаточно интенсивные полосы поглощения. Такие детекторы применяются в основном для определения соединений, которые могут поглощать излучение в ультрафиолетовой, видимой и инфракрасной области спектра. [72]

### **Рефрактометрические детекторы**

В отличие от оптических (фотометрических) детекторов, реагирующих на вещества, поглощающие свет в ультрафиолетовой, видимой и инфракрасной области спектра, рефрактометрические детекторы являются универсальными. Если вещества не флуоресцируют, не обладают электрохимической активностью и не имеют интенсивного поглощения в ультрафиолетовой области, рефрактометрические детекторы являются незаменимыми. Принцип действия данного детектора основывается на раздельном измерении показателя преломления чистого растворителя и раствора исследуемого вещества в этом растворителе. [72]

### **Флуориметрические детекторы**

Принцип действия флуориметрического детектора основан на измерении флуоресцентного излучения поглощенного света. Поглощение обычно проводят при длине волны максимального поглощения для данной группы веществ в УФ-области спектра, далее измеряют излучение на выходе фильтра, не пропускающего лучи возбуждения. Длины волн флуоресцентного излучения всегда превышают длины волн поглощенного света. В связи с тем, что детектирование ведется от нулевой интенсивности флуоресценции, данный тип детектора более чувствителен по сравнению с детекторами поглощения. [72]

### **Электрохимические детекторы**

Работа электрохимических детекторов основана на определении электрохимических свойств соединений в потоке элюента. Различают детекторы, которые реагируют на конкретный сорбат, либо на изменение свойств элюента. Первый тип - это амперометрический детектор, второй – кондуктометрический. В амперометрическом режиме работает большинство электрохимических детекторов, при этом поддерживают постоянное напряжение между двумя электродами, погруженными в поток элюента, и регистрируют зависимость силы тока от времени. [72]

### **Элюенты для эксклюзионной хроматографии**

Элюент (подвижная фаза) в жидкостной хроматографии играет очень важную роль. Выполняя транспортировку сорбата, элюент одновременно участвует в самом процессе разделения вещества, а так же влияет на возможности детектирования. Более четкое разделение отдельных компонентов, улучшение формы пиков может происходить даже при незначительном изменении состава элюента.

В эксклюзионной хроматографии элюенты должны удовлетворять следующим основным требованиям:

- Чистота (иметь высокую степень чистоты)
- Химическая инертность (предотвращать адсорбцию и другие взаимодействия разделяемых веществ с поверхностью сорбента)
- Смачивать поверхность сорбента и не ухудшать эффективность колонки
- Совместимость с детектором (обеспечивать максимально высокую чувствительность детектирования)
- Достаточная растворяющая способность (полностью растворять образец при температуре разделения)
- Безопасность (иметь низкую токсичность)
- Низкая вязкость

### 1.9.3 Метод вискозиметрии

Наиболее распространены три метода измерения вязкости: капиллярный, вибрационный и ротационный. Чаще всего используют метод капиллярной вискозиметрии, по которому вязкость определяется по скорости течения жидкости в капилляре. В вибрационном методе измерения вязкости — по сопротивлению колебательному движению тела в среде или, что применяется реже, по интенсивности поглощения колебаний, а в ротационном — по изменению крутящего момента при заданной угловой скорости.

По значению вязкости можно оценить не только такие характеристики полимеров как молекулярная масса, но и разнообразные характеристики различных материалов, такие как степень диспергирования наполнителя, существование полимерных связующих между его частицами и т. д.

Метод капиллярной вискозиметрии считается одним из простых методов. Для его реализации требуется вискозиметр и прибор для измерения времени (секундомер). Однако, при всей простоте данный метод позволяет получить такие характеристики макромолекул как: размеры, коэффициент

набухания макромолекулярного клубка, молекулярная масса и степень полидисперсности.

Вязкость (внутреннее трение жидкости) проявляется при течении жидкости и обусловлена взаимодействием молекул. Течение жидкости в капилляре диаметром  $x$ , характеризуется градиентом скорости  $\frac{dv}{dx}$  вследствие того, что молекулярный слой, непосредственно примыкающий к стенке капилляра, остается подвижным, а слой, находящийся в центре капилляра, движется с максимальной скоростью. Ламинарное течение жидкости описывается законом Ньютона, согласно которому напряжение сдвига  $\tau$ , вызывающее течение жидкости, пропорционально градиенту скорости течения:

$$\tau = \eta \frac{dv}{dx}$$

Коэффициент пропорциональности  $\eta$  называется коэффициентом вязкости или просто вязкостью.

Вязкость - это мера энергии, рассеиваемой в форме теплоты в процессе течения жидкости. Растворы полимеров обладают более высокой вязкостью по сравнению с низкомолекулярными жидкостями. Даже в разбавленных растворах макромолекулы, присутствуя в ламинарном потоке растворителя, разными своими частями оказываются в слоях, движущихся с разными скоростями. В результате чего молекулярный клубок, подвергшийся действию момента сил, вращается в потоке, что приводит к дополнительной затрате энергии.

Измерение вязкости жидкостей проводят преимущественно в капиллярных вискозиметрах. Оно основано на использовании уравнения Пуазейля, которое, в свою очередь, выведено из закона Ньютона:

$$Q = \frac{\pi r^4 \Delta P t}{8 \eta l}$$

где  $Q$  – количество жидкости, протекающей через капилляр за время  $t$ ;

$r, l$  – радиус и длина капилляра соответственно;

$\Delta P$  – разность давлений на концах капилляра.

Если жидкость течет под действием собственного веса, то  $\Delta P = \Delta h \rho g$  (здесь  $\Delta h$  – высота столба жидкости в приборе;  $\rho$  – плотность жидкости;  $g$  – ускорение свободного падения) и, решая уравнение относительно  $\eta$ , получим:  $\eta = K \rho t$ , где  $K = \frac{\pi r^4 \Delta h g}{8 Q l}$  называется постоянной вискозиметра и находится по времени течения жидкости с известной вязкостью и плотностью.

При проведении анализа разбавленных растворов полимеров определяют обычно не абсолютную величину вязкости, а относительную, т.е. отношение вязкости раствора полимера  $\eta$  к вязкости чистого растворителя  $\eta_0$ . При условии, что плотности разбавленного раствора и чистого растворителя практически совпадают ( $\rho/\rho_0 \approx 1$ ), тогда относительная вязкость равна:

$$\eta_{\text{отн}} = \frac{\eta}{\eta_0} = \frac{t}{t_0},$$

где  $t$  и  $t_0$  – времена истечения соответственно раствора и чистого растворителя.

Рассмотрим отношение 
$$\eta_{\text{уд}} = \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0}$$

Данное отношение показывает относительный прирост вязкости вследствие введения в растворитель полимера и называется удельной вязкостью  $\eta_{\text{уд}}$ .

Отношение удельной вязкости к концентрации полимера в растворе называется приведенной вязкостью 
$$\eta_{\text{пр}} = \eta_{\text{уд}}/C.$$

При концентрации полимера в растворе стремящейся к нулю  $C \rightarrow 0$  получаем величину, которая называется характеристической вязкостью:

$$[\eta] = \lim_{C \rightarrow 0} \frac{\eta_{\text{уд}}}{C}$$

Вязкость разбавленных растворов непроницаемых сплошных не взаимодействующих сферических частиц описывают формулой Эйнштейна: 
$$\eta_{\text{уд}}/\eta_0 = 1 + 2,5\varphi$$

где  $\varphi$  – объемная доля растворенного вещества;

2,5 – коэффициент, учитывающий гидродинамическое взаимодействие жесткой сферической частицы со средой, если частицы не сферические, тогда коэффициент 2,5 будет иметь другое значение.

Тогда формулу можно запишем в виде:

$$\lim_{C_{при} \rightarrow 0} \frac{\eta_{уд}}{C} = [\eta] = \frac{2,5\varphi}{C} = \frac{1}{\rho_2}$$

где  $\rho_2$  – плотность растворенного вещества.

Из уравнения Эйнштейна следует, что характеристическая вязкость раствора сплошных невзаимодействующих частиц не зависит от молекулярной массы и размеров частиц, а определяется только плотностью вещества. Это следствие того, что масса таких частиц строго пропорциональна их объему. При этом приведенная вязкость  $\eta_{пр}$  постоянна в широком интервале концентраций, т.к. предполагается, что частицы являются невзаимодействующими. В первом приближении уравнению Эйнштейна подчиняются разбавленные растворы глобулярных белков разных молекулярных масс. Для таких систем  $[\eta] \approx 0,04$  дл/г независимо от молекулярной массы полимера.

Гибкие линейные макромолекулы в растворе представляют собой рыхлые клубки, в которых лишь 2–5 % объема занято самим полимером, а 95–98 % – растворителем. Подобные рыхлые клубки, перемещаясь в потоке, вращаются вместе с включенным в них растворителем, поэтому, рассматривая процесс течения, такие клубки можно принять условно непроницаемыми для растворителя.

Предположим, что макромолекулярный клубок в  $\theta$ -растворителе имеет форму шара. Радиус эквивалентной сферы примем равным  $R_e$ , средний радиус инерции – равным  $R_g$ . Можем применить к ним уравнение Эйнштейна, считая, что частицы непроницаемы для растворителя в потоке, причем объемная доля вещества в этом случае учитывает их эффективный

объем в растворе вместе с включенным в них растворителем, а не собственный объем макромолекул.

Тогда, учитывая, что в  $\theta$ -условиях  $\bar{R}_g^2 = \frac{\bar{h}_\theta^2}{6}$ , преобразуем уравнение для характеристической вязкости к виду:

$$[\eta]_\theta = 2,5 \frac{3}{4} \pi \left( \frac{\bar{h}_\theta^2}{6} \right)^{3/2} \frac{CN_A}{MC} = \Phi \frac{(\bar{h}_\theta^2)^{3/2}}{M}$$

Это формула Флори – Фокса для вязкости полимера в  $\theta$ -растворителе. Здесь  $\Phi$  – постоянная Флори, в первом приближении не зависящая от свойств полимера. Данную формулу обычно используют для определения невозмущенных размеров макромолекулы  $[(\bar{h}^2)_\theta^{1/2}]$ . Зная невозмущенные размеры макромолекул, можем рассчитать размер статистического сегмента макромолекулы.

Ранее отмечалось, что в «хороших» растворителях (в условиях, отличных от  $\theta$ -условий) молекулярный клубок дополнительно набухает. Принимаем, что формула Флори – Фокса также справедлива для растворов полимер в «хорошем» растворителе, подставляем значение  $(h^2)^{1/2}$  в уравнение Флори – Фокса, получим:

$$[\eta] = \Phi \frac{\alpha^3 (\bar{h}_\theta^2)^{3/2}}{M}$$

Сопоставляя полученное уравнение с уравнением Флори – Фокса и, пренебрегая зависимостью  $\Phi$  от качества растворителя, можем оценить коэффициент набухания макромолекулы:

$$\alpha = \left( \frac{[\eta]}{[\eta_\theta]} \right)^{1/3}$$

Поведение большинства полимеров в растворах отличается от эйнштейновских частиц (твердые сферические частицы), для них характеристическая вязкость зависит от молекулярной массы полимера. Эта зависимость обусловлена тем, что:



- либо эффективный объем макромолекулярного клубка в растворе растёт быстрее, чем его молекулярная масса;

- либо тем, что клубок имеет несферическую форму и частично проницаем для потока растворителя.

Выражая  $(\bar{h}^2)_\theta^{1/2}$  через молекулярную массу полимера:  $\bar{h}_\theta^2 = zb^2 = \frac{Mb^2}{M_c}$

(где  $M_c$  – молекулярная масса сегмента) и подставляя это значение в уравнение Флори – Фокса, получим:

$$[\eta]_\theta = \Phi \frac{1}{M} \left( \frac{M}{M_c} b^2 \right)^{3/2} = K_\theta M^{1/2}$$

Данное уравнение показывает зависимость характеристической вязкости от молекулярной массы полимера в  $\theta$ -условиях.

Для раствора полимера в любом растворителе имеем:

$$[\eta] = \Phi \frac{\alpha(\bar{h}_\theta^2)^{3/2}}{M} = \Phi \frac{b^3}{M_c^{3/2}} \alpha^3 M^{1/2} = KM^a$$

Приведенное уравнение носит название уравнения Марка – Куна – Хаувинка, первоначально оно было получено эмпирически. Это уравнение является основным уравнением вискозиметрии разбавленных растворов полимеров и справедливо для большого числа полимерных веществ.

Постоянная  $K$  в уравнении изменяется в диапазоне  $K = 10^{-2} \div 10^{-5}$  и зависит от природы полимера и растворителя, а так же от температуры. Показатель  $a$  непосредственно связан с конформацией макромолекулы в растворе и зависит от всех факторов, влияющих на конформацию цепи: для очень компактных частиц типа эйнштейновских  $a = 0$ ; для гауссовых клубков в  $\theta$ -условиях  $a = 0,5$ ; для гибких макромолекул в хороших растворителях  $a = 0,6-0,8$ ; для жестких макромолекул, т. е. протекаемых клубков  $a = 1,0-1,5$ ; для палочкообразных частиц  $a = 2,0$ . Таким образом, постоянная  $a$  в общем случае изменяется в пределах:  $0 \leq a \leq 2,0$ .

Для расчета молекулярной массы полимера по формуле Марка – Куна – Хаувинка необходимо предварительное определение констант  $K$  и  $a$ ,

поэтому вискозиметрический метод определения молекулярной массы полимера относится к относительным методам. Константы  $K$  и  $a$  находят, представляя уравнение Марка – Куна – Хаувинка в логарифмической форме:

$$\lg[\eta] = \lg K + a \lg M$$

Молекулярные массы для серии узких фракций полимера определяют с помощью каких-либо абсолютных методов (светорассеяния, осмометрии и др.). Из прямолинейной зависимости  $\lg[\eta]$  от  $\lg M$  находят  $K$  и  $a$ .

Уравнение Хаггинса описывает зависимость приведенной вязкости от концентрации раствора полимера:

$$\eta_{уд}/C = [\eta] + K'[\eta]^2 C$$

где  $K'$  – константа Хаггинса, характеризующая взаимодействие макромолекул в данном растворителе.

Зависимость приведенной вязкости от концентрации раствора полимера имеет линейный вид, приведенный на рисунке:

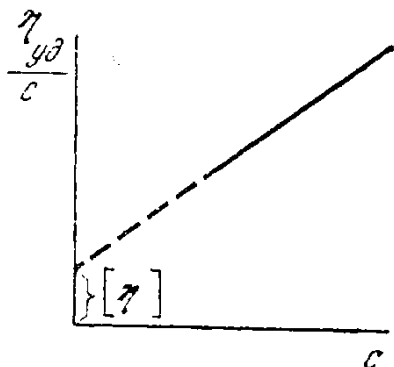


Рисунок – Зависимость приведенной вязкости от концентрации раствора полимера.

В «хороших» растворителях константа Хаггинса находится в диапазоне  $K' = 0,2 - 0,3$ , в «плохих» –  $K' \geq 0,5$ .

Характеристическая вязкость определяет поведение изолированных макромолекул. Она является мерой потерь энергии на трение изолированных макромолекул о растворитель при их вращении в результате поступательного движения в потоке с градиентом скорости, отличным от нуля. Характеристическая вязкость зависит от температуры раствора, от природы

растворителя и от размера макромолекул в растворе. В «хорошем» растворителе вязкость увеличивается, т.к. макромолекулярный клубок набухает. Для систем с ВКТР при повышении температуры вязкость раствора полимера возрастает, это улучшает качество растворителя; в системах с НКТР с повышением температуры качество растворителя ухудшается, при этом происходит уменьшение вязкости раствора полимера.

Характеристическая вязкость  $[\eta]$  можно использовать в качестве оценочного критерия при переходе от разбавленного к умеренно концентрированному раствору. Значение  $[\eta]$  пропорционально объему макромолекулярного клубка, поэтому раствор считают разбавленным, если для него справедливо неравенство:  $C \ll 1/[\eta]$ . Последнее неравенство означает, что объем раствора, занятый макромолекулами, значительно меньше общего объема раствора.

Раствор принимают концентрированным при условии, что  $C \gg 1/[\eta]$  и умеренно концентрированным при условии  $C \approx 1/[\eta]$ .

Молекулярная масса, определяемая по уравнению Марка – Куна – Хаувинка, в случае полидисперсного полимера является средневязкостной. Учитывая, что константы  $K$  и  $a$  не зависят от молекулярной массы, а вязкость разбавленного раствора является аддитивным свойством, для вязкости раствора полидисперсного полимера можно написать:

$$\eta_{\text{уд}} = \sum_i (\eta_{\text{уд}})_i = \sum_i K M_i^a C_i = K \bar{M}_\eta^a C$$

откуда:

$$\bar{M}_\eta = \left[ \frac{\sum_i C_i M_i^a}{C} \right]^{1/a} = \left[ \sum_i \omega_i M_i^a \right]^{1/a} = \left[ \frac{\sum_i N_i M_i^{1+a}}{\sum_i N_i M_i} \right]^{1/a}$$

Можно заключить, что  $\bar{M}_\eta = \bar{M}_\omega$  только в частном случае при  $a = 1$ .

Молекулярные массы и характеристические вязкости для одного и того же полимера, измеренные в разных растворителях, для которых константы  $a$

уравнения Марка – Куна – Хаувинка различны (например, в «хорошем» и «плохом» растворителях), различаются:

$$\bar{M}_{\eta_1} = \left( \sum_i \omega_i M_i^{a_1} \right)^{1/a_1}, \quad \bar{M}_{\eta_2} = \left( \sum_i \omega_i M_i^{a_2} \right)^{1/a_2}$$

Обусловлено это тем, что в «хорошем» растворителе макромолекулярные клубки находятся в относительно набухшем состоянии и средняя молекулярная масса более чувствительна к присутствию высокомолекулярной фракции, тогда как в «плохом» растворителе макромолекулы имеют компактные конформации и вклады макромолекул разной длины различаются в меньшей степени. Отношение  $\bar{M}_{\eta_1} / \bar{M}_{\eta_2}$  может служить мерой полидисперсности, как и отношение  $\bar{M}_w / \bar{M}_n$ . Чем больше разность между  $a_1$  и  $a_2$ , тем чувствительнее эта характеристика. [73]

На основе проведенного литературного обзора стоит отметить, что существует множество факторов, приводящих к кольматированию призабойной зоны продуктивного пласта. Комбинации данных факторов могут давать преумноженный эффект загрязнения продуктивного коллектора.

Наименее изученной является проблема борьбы с закольматированной призабойной зоной пласта полимерными составляющими, которые в последнее время получили широкое распространение и применяются в составе промывочных жидкостей при первичном вскрытии, в жидкостях глушения при ремонте скважин, а также в технологических жидкостях, применяемых для гидроразрыва пласта.

Следующим этапом необходимо провести экспериментальные исследования по разрушению полимерных реагентов, а именно полиакриламида, для того, чтобы опытным путем определить возможные эффективные деструкторы полимерных кольматантов.

Деструкция ПАА будет рассмотрена при помощи нескольких деструктурирующих агентов, а так же после выбора наиболее эффективного, на насыпной модели пласта, с целью приближения лабораторных испытаний к практическому применению на месторождениях.

## **Глава 2. Экспериментальная часть**

**Глава изъята автором**

## **Глава 3. Результаты и их обсуждение**

**Глава изъята автором**

## Заключение

На основании проведенных испытаний можно сделать следующие выводы:

- Гидроперит показал себя как хороший деструктор полиакриламида, за счет относительно быстрого снижения вязкости раствора, «мягкого» воздействия на пласт, а так же низкой токсичности соединения.
- Так же после подбора наиболее эффективного деструктора было рассмотрено его воздействие на насыпной модели пласта и выбрана наиболее эффективная концентрация. Максимально эффективной оказалась концентрация гидроперита 10г/л. При данной концентрации фильтрационные свойства восстанавливаются на 99,1%, а так же не происходит дальнейшего снижения коллекторских свойств насыпной модели и количество промывочной жидкости гораздо ниже чем при других концентрациях раствора.
- Так же можно сказать о том, что в динамическом режиме результаты эффективности гидроперита подтвердились, несмотря на более низкую температуру испытания.



## Список литературы

1. Басарыгин Ю.М. Бурение нефтяных и газовых скважин: учеб. пособие для вузов / Ю.М. Басарыгин, А.И. Булатов, Ю.М. Проселков. – М.: ООО Недра-Бизнесцентр, 2002. – 632 с.
2. Заканчивание скважин: учеб. пособие для вузов / В.П. Овчинников [и др.]. – Тюмень: Экспресс, 2008. – 346 с.
3. Иванов С.И. Анализ научных и практических решений заканчивания скважин / С.И. Иванов [и др.]. – М.: ООО Недра-Бизнесцентр, 2004. – 334 с.
4. Крылов В.И. Основные факторы, влияющие на загрязнение продуктивных пластов, и разработка рекомендаций по повышению продуктивности скважин / В.И. Крылов, В.В. Крецул, В.М. Гимазетдинов // Строительство нефтяных и газовых скважин на суше и море. – 2015. – №12. – С. 31–36.
5. Михайлов Д.Н. Комплексный экспериментальный подход к определению параметров проникновения и захвата компонентов бурового раствора и сопутствующего изменения проницаемости породы коллектора / Д.Н. Михайлов, Н.И. Рыжиков, В.В. Шако // Тр. Российского государственного университета нефти и газа им. И.М. Губкина. – 2013. – № 4 (273). – С. 65–78.
6. Камбулов Е.Ю. Комплексный подход к выбору рецептур промывочных жидкостей для бурения и вскрытия истощенных коллекторов Юрских отложений Западной Сибири / Е.Ю. Камбулов // Вестник Ассоциации буровых подрядчиков. – 2011. – №3. – С. 12–16.
7. Артамонов В.Ю. Современные представления о формировании кольматационного слоя и фильтрационной корки / В.Ю. Артамонов, С.Р. Ганиев, Ю.С. Кузнецов // Строительство нефтяных и газовых скважин на суше и на море. – 2015. – №5. – С. 29–32.

8. Живаева В.В. Модель для расчета радиуса проникновения фильтрата бурового раствора при вскрытии пласта / В.В. Живаева, В.И. Никитин // *Modern high technologies*. – 2016. – №6. – С. 250–254.
9. Исламов Х.М. Влияние буровых растворов на изменение фильтрационно-емкостных свойств пород / Х.М. Исламов // *Строительство нефтяных и газовых скважин на суше и на море*. – 2015. – №6. – С. 18–20.
10. Крылов В.И. Современные технологические жидкости для заканчивания и капитального ремонта скважин. Часть 1 / В.И. Крылов, В.В. Крецул, С.В. Меденцев // *Строительство нефтяных и газовых скважин на суше и море*. – 2015. – №1. – С. 36–44.
11. Сидоровский В.А. Вскрытие пластов и повышение продуктивности скважин / В.А. Сидоровский. – М.: Недра, 1978. – 256 с.
12. Абдуллин Ф.С. Повышение производительности скважин / Ф.С. Абдуллин. – М.: Недра, 1975. – 262 с.
13. Калинин А.Г., Левицкий А.З., Никитин Б.А. Технология бурения разведочных скважин на нефть и газ: Учеб. для вузов. – М.: Недра, 1998. – 435 с.: ил.
14. Ахметов А.А. Капитальный ремонт скважин на Уренгойском месторождении. Проблемы и решения / А.А. Ахметов. – Уфа: Изд-во УГНТУ, 2000. – 219 с.
15. Некрасова И.Л. Технология подготовки ствола скважины к освоению после вскрытия продуктивных пластов на инвертно-эмульсионных буровых растворах / И.Л. Некрасова [и др.] // *Нефть. Газ. Новации*. – 2015. – № 3. – С. 59–63.
16. Орлов Л.И. Влияние промывочной жидкости на физические свойства коллекторов нефти и газа / Л.И. Орлов, А.В. Ручкин, Н.М. Свихтушин. – М.: Недра, 1975. – 212 с.
17. Сидоровский В.А. Вскрытие пластов и повышение продуктивности скважин. – М.: Недра, 1978. – 200 с.

18. Крысин Применение безглинистых полимерсолевых буровых растворов / Крысин Н.И. [и др.]. – Пермь: Изд-во ПермНИПИнефть, 1983. – 72 с.
19. Черемисинов О.А. Состав природного газа по данным газо-метрии скважин / О.А. Черемисинов, Н.Р. Шорохов. – М.: Недра, 1975. – 148 с.
20. Беляев Ю.А. Разработка инновационных термохимических элементов для очистки насосно-компрессорных труб и призабойной зоны пласта / Ю.А. Беляев, В.С. Бороздин // Экспозиция Нефть Газ. – 2015. – №1 (40). – С. 18–21.
21. Ахметова В.М. Новые эффективные химические деструкторы для ликвидации полимерного загрязнения (блокад) пласта при первичном вскрытии и капитальном ремонте скважин / В.М. Ахметова // Строительство нефтяных и газовых скважин на суше и на море. – 2011. – № 6. – С. 35–37.
22. Газизов А.А. Увеличение нефтеотдачи неоднородных пластов на поздней стадии разработки / А.А. Газизов. – М.: Недра, 2002. – 639 с.
23. Подгорнов В.М. Заканчивание скважин. Часть 2. Формирование призабойной зоны скважины: учебник для вузов / В.М. Подгорнов. – М.: ООО «Недра-Бизнесцентр», 2008. – 253 с.
24. Басарыгин Ю.М., Будников В.Ф., Булатов А.И., Проселков Ю.М. Технологические основы освоения и глушения нефтяных и газовых скважин: Учеб. для вузов. – М.: ООО «Недра-Бизнесцентр», 2001. – 543 с.: ил.
25. Садыков И.Ф. Универсальный химический реагент для кислотной обработки призабойной зоны нефтяных пластов из карбонатных и терригенных пород / И.Ф. Садыков, А.А. Марсов, А.А. Мокеев. // Вестник Казанского технологического университета. – 2013. – №13. – С. 190–192.

26. Подгорнов В.М. Стратегии формирования призабойной зоны скважины / В.М. Подгорнов // Вестник Российской академии естественных наук. – 2013. – №6. – С. 85–88.
27. Земцов Ю.В. Перспективные методы ОПЗ добывающих скважин месторождений Западной Сибири / Ю.В. Земцов // Нефть. Газ. Новации. – 2016. – №7. – С. 20–26.
28. Дмитриева А.Ю. Инновационная технология пенокислотной ОПЗ для интенсификации добычи нефти из карбонатных коллекторов в ПАО “Татнефть” / А.Ю. Дмитриева, М.Х. Мусабиров, Э.М. Абусалимов, Н.М. Мусабиров, В.В. Гаврилов // Экспозиция нефть газ. – 2016. – №5(51). – С. 30–33.
29. Саетгараев Р.Х. Результаты промышленного внедрения кислотной эмульсии (РЭКВД) в НГДУ «Бавлынефть» / Р.Х. Саетгараев, В.Б. Подавалов, А.Ф. Яртиева. // Георесурсы. – 2017. – №2. – С. 135–137.
30. Гиматудинов Ш.К. Справочное пособие по проектированию разработки и эксплуатации нефтяных месторождений. Добыча нефти. Под общ. Ред. Ш.К. Гиматудинова/ Р.С. Андриасов, И.Т. Мищенко, А.И. Петров и др. М., Недра, 1983, 455 с.
31. Николаев Н.И. Результаты исследований и эффективность применения комплексной технологии химической обработки призабойной зоны пласта / Н.И. Николаев, А.В. Шипулин, К.С. Купавых // Территория нефтегаз. – 2015. – №4. – С. 79–83.
32. Купавых К.С. Оценка влияния ПАВ на эффективность кислотной обработки карбонатных пород / К.С. Купавых, Н.И. Николаев, Д.А. Волкотрубов, А.А. Петров // Проблемы разработки месторождений углеводородных и рудных полезных ископаемых. – 2014. – №1. – С. 119–121.
33. Чулкова А.О. Эффективность деэмульгаторов в процессе разрушения нефтекислотных эмульсий / А.О. Чулкова, К.Ю. Прочухан, Е.А.

- Шафикова, Г.И. Апкаримова, Ю.А. Прочухан // Нефтепромысловое дело. – 2016. – №7. – С. 26–29.
34. Мисолина Н.А. Анализ эффективности применяемых ОПЗ скважин по технологии “Шквал” и растворителем парафинов на Зюзеевском нефтяном месторождении с учетом сложности геологического строения / Н.А. Мисолина, Р.Р. Харитонов, Ш.Г. Ягудин, М.А. Петров // Проблемы разработки и эксплуатации месторождений высоковязких нефтей и битумов. — 2009.— С. 139-141.
35. Ишбаев Г.Г. Технологическая жидкость для химической очистки призабойной зоны ствола скважины при заканчивании открытым стволом / Г.Г. Ишбаев, М.Р. Дильмиев, В.А. Горпинченко // Бурение и нефть. – 2013. – №12.
36. Обработка призабойной зоны пласта газовых скважин жидкими углеводородами с использованием колтюбинговых установок / “АСБУР” Всероссийская ассоциация (электронный ресурс). Режим доступа: свободный. URL:  
[http://asbur.ru/bank\\_technology/kapital\\_nyj\\_remont\\_skvazhin\\_krs/koltyubin\\_govoe\\_burenie/opz/obrabotka\\_prizabojnoj\\_zony\\_plasta\\_gazovyh\\_skvazhin\\_zhidkimi\\_uglevodoro/](http://asbur.ru/bank_technology/kapital_nyj_remont_skvazhin_krs/koltyubin_govoe_burenie/opz/obrabotka_prizabojnoj_zony_plasta_gazovyh_skvazhin_zhidkimi_uglevodoro/) (дата обращения: 21.03.2018)
37. Технология восстановления продуктивности скважин, в которых проведен гидроразрыв пласта / Ю. В. Земцов [и др. ] // Нефтяное хозяйство. — 2007 .— N 3 .—С. 56-59.
38. Ахметова В.М. Новые эффективные химические деструкторы для ликвидации полимерного загрязнения (блокад) пласта при первичном вскрытии и капитальном ремонте скважин / В.М. Ахметова // Строительство нефтяных и газовых скважин на суше и на море. — 2011.—№ 6 .—С. 35-37.
39. Паникаровский, Е. В. Процессы декольматации призабойной зоны пласта / Е. В. Паникаровский, В. В. Паникаровский // Известия вузов. Нефть и газ. —2011 .—N 1 .—С. 48-51 .—ISSN 0445-0108.

40. Градов О. М. Особенности применения эффекта акустического течения для декольматации нефтяных скважин / О. М. Градов // Материаловедение. — 2013 .—№ 2 .—С. 15-21 .—(Современные технологии) .—ISSN 1684-579X.

Иванников В.И. Декольматация продуктивных пластов в скважинах / В.И. Иванников, И.В. Иванников // Строительство нефтяных и газовых скважин на суше и на море. —2010.—