



УДК 622.20.46

## ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПОЛИМЕРОВ ПРИМЕНЯЕМЫХ В БУРОВЫХ РАСТВОРАХ

### E STUDY PHYSIC-CHEMICAL CHARACTERISTIC SOME POLYMERS APPLICABLE IN BORE SOLUTION

**Жумабаев Бердак Айтбаевич**

кандидат химических наук,  
доцент кафедры «Методика преподавания химии»,  
Нукусский государственный педагогический института  
им. Ажинияз  
id.yug2016@gmail.com

**Аймурзаева Лиза Гульмирзаевна**

ассистент кафедры «Методика преподавания химии»,  
Нукусский государственный педагогический института  
им. Ажинияз

**Шинекеева Гульназ Жумабаевна**

аспирант кафедры «Строительные материалы и конструкции»,  
Ташкентский архитектурно-строительный институт

**Аннотация.** В статье приведены результаты исследования физико-химических свойств новых сополимеров, синтезированных на основе отходов химической промышленности и местных сырьевых ресурсов. Установлено, что аномалия вязкости сополимера, даже сильно разбавленных растворов обусловлена наличием в них надмолекулярных структур. Применением современных методов анализа показаны полиэлектролитный характер водных растворов сополимеров, а также показаны возможности применения разработанных полимеров для стабилизации буровых растворов.

**Ключевые слова:** полимер, песок, почвогрунт, водорастворимый полимер, фильтрация, водоотдача, осадок, тиксотропность, вязкость, плотность.

**Zhumabayev Berdak Aytbayevich**

Candidate of Chemistry,  
Associate Professor of Technique of  
Teaching Chemistry department,  
Nukus state pedagogical institute of  
Azhiniyaz  
id.yug2016@gmail.com

**Aymurzayeva Lisa Gulmirzayevna**

Assistant of Technique of Teaching  
Chemistry department,  
Nukus state pedagogical institute of  
Azhiniyaz

**Shinekeeva Gulnaz Zhumabayevna**

Graduate Student of Construction  
Materials and Designs department,  
Tashkent architectural  
and construction institute

**Annotation.** In article are brought results of the study physic-chemical characteristic new copolymers synthesized on base departure to chemical industry and local raw materials resource. It is installed that anomaly to viscosity copolymer, even powerfully diluted solution is conditioned presence in them overmolecularying of the structures. Using the modern methods of the analysis are shown polyelectroliting nature water solution copolymers, as well as are shown possibility of the using designed polymer for stabilization bore solution.

**Keywords:** polymer, sand, ground, water solution polymer, filtering, water recoil, sediment, tixotroping, viscosity, density.

**В** Республике Узбекистан, одной из важнейших проблем в области химических добавок для буровых растворов является поиск новых органических добавок, повышающих вязкость, реологические свойства и стойкость к воздействию агрессивных флюидов, а также агрессивным средам. В бурении нефтегазовых скважин для регулирования процессов бурения и реологических свойств концентрированных суспензий применяют стабилизаторы – органические химические добавки, позволяющие целенаправленно изменять подвижность сырьевых смесей и свойства буровых растворов. Поиск новых эффективных добавок, позволяющих модифицировать поверхность раздела фаз и изменять реологические свойства дисперсий, является актуальной задачей [1]. К особым свойствам поверхностно-активных веществ- стабилизаторов относится возможность стабилизации дисперсий и эмульсий за счет адсорбции гидрофильных макромолекул на границе раздела фаз, предотвращающей агрегирование частиц; влияние на реологию растворов и дисперсий; способность образовывать физические гели; возможность вызывать агрегирование частиц в устойчивых дисперсных системах для облегчения разделения жидкой и твердой фазы; модификация свойств поверхности, при адсорбции на них частиц для обеспечения смачиваемости; солюбилизации гидрофобных веществ.

Целью проводимых нами исследований является разработка технологии получения органических стабилизаторов на основе местного сырья и совершенствование с их помощью технологии производства буровых растворов.

Как известно [2–3], 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 полиэлектролитов связана с ионной силой раствора. С изменением последней изменяется форма макромолекул полиэлектролитов. 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 противодавление на проходимые пласты, но в то же время она не должна заметно ухудшать условия работы долота и эксплуатационные характеристики продуктивных горизонтов [4]. Иными словами, в каждом конкретном случае должно выбираться оптимальные значения вязкости и плотности бурового раствора. Плотность также является одним из основных факторов, обеспечивающих устойчивость стенок скважины [5–6].

В этом аспекте представляло интерес изучение физико-химических свойств разработанных нами на основе отходов водорастворимых полимеров, которые как нам кажется, могут найти широкое применение в перспективе в приготовлении буровых растворов, в особенности устойчивых к воздействию агрессивных флюидов.

В качестве объекта исследований были применены сополимеры отходов процессов делинтации семян хлопчатника с ГИПАН, а также некоторые отходы химических предприятий нашей республики, такие как – лигнин, лигносульфонат и др. Продукт реакции сополимеризации отхода процессов делинтации семян хлопчатника с ГИПАН представляет собой очень вязкие неокрашенные либо окрашенные в янтарный цвет жидкости, со специфическим запахом, их физико-химические характеристики полностью идентифицированы.

Наиболее распространенным методом является определение вязкости растворов полимеров. При изучении вязкости сильно разбавленных растворов было обнаружено, что многие полимеры, начиная с некоторой «критической концентрации» показывают отклонение приведенной вязкости от линейной зависимости. Обычно в этих случаях на кривых появляются экстремумы, причины, возникновения которых заключается в электростатическом отталкивании одноименно заряженных фрагментов макромолекулы. В разбавленных растворах сополимер ионизирован почти полностью, но из-за сравнительно небольшого количества свободных карбоксильных групп в его составе эффект ионизации не слишком выражен. Изучение зависимости вязкости и рН от концентрации растворов сополимеров и природных полимеров показало, что с ростом концентрации сополимера в растворе значение рН изменяется незначительно (табл. 1). Несколько сильнее концентрация отражается на значениях рН лигнина и лигносульфоната, что по-видимому, связано с различной методикой их получения. Характер изменения зависимости вязкости от концентрации в растворах оказался одинаковым. Однако резкое структурирование в растворе сополимера с акрилонитрильными фрагментами происходит в области больших концентраций, что вызвано, по-видимому, различиями в функциональном составе и величинах молекулярных масс полимеров.

**Таблица 1** – Изменение удельной вязкости и рН растворов полимеров в зависимости от концентрации

№	Концентрация растворов полимеров, %	сополимер		лигнин		лигносульфонат	
		рН	уд. $\eta$	рН	уд. $\eta$	рН	уд. $\eta$
1	0,005	6,0	0,10	7,1	–	–	–
2	0,010	6,0	0,12	7,1	–	–	–
3	0,05	6,1	0,14	7,1	–	–	–
4	0,10	6,1	0,16	7,2	0,1	0,11	0,08
5	0,5	6,2	0,20	7,2	0,11	0,12	0,09
6	1,0	6,4	0,22	7,4	0,12	0,12	0,1

Электронно-микроскопическими исследованиями установлено, что для растворов свежеприготовленного сополимера характерен свернутый тип структуры в виде бесформенных агрегатов, изменяющихся в зависимости от концентрации сополимера, система в этом случае является гомогенной. Со временем (в течение 5 час) в системе происходит ориентация, особенно в концентрированных растворах. При дальнейшем хранении раствора (после 24 часа), возникает второй тип структуры – фибриллярные надмолекулярные образования, благодаря чему гомогенная система становится микрогетерогенной. По-видимому, глобулярный тип структуры обуславливается незначительной степенью электролитической диссоциации функциональных групп и низкой их гидратацией. Старение сополимеров и их растворов связано с омылением амидных групп, что может быть подтверждено увеличением рН водных растворов с уменьшением концентрации.

Благодаря омылению амидной группы в цепи макромолекулы сополимера возникают новые функциональные группы, степень диссоциации которых во много раз больше, чем амидных групп. Из-



за электростатического отталкивания одноименно заряженных групп  $\text{COO}^-$  – макромолекулы выпрямляются. При этом создаются благоприятные условия для возникновения связей между макромолекулами, что усиливает их взаимную ориентацию и приводит к формированию фибрилл. При этом было установлено, что нагревание оказывает на процесс структурирования в растворах сополимеров такое же влияние, как и хранение. Так, при получасовом нагревании при  $60\text{ }^\circ\text{C}$  10 %-ного свежеприготовленного раствора сополимера наблюдается такое же ускорение фибриллообразования, как при хранениях раствора. Исследование изменение вязкости и pH растворов сополимеров в зависимости от концентрации показало, что они обладают слабощелочной реакцией, возрастающей с повышением содержания сополимера в растворе.

У водных растворов сополимера относительная вязкость сильно растет с увеличением концентрации, аномалия вязкости наблюдается уже в области сильно разбавленных растворов, причем для сополимера она выражена сильнее, чем для лигнина и лигносульфоната. Аномалия вязкости сополимера, даже сильно разбавленных растворов обусловлена наличием в них надмолекулярных структур. Электронно-микроскопическое исследование лигнина и лигносульфоната показало, что они являются микрогетерогенными и состоят из разнообразных агрегатов макромолекул – глобул и фибрилл. Они соединены в агрегаты различных форм, изменяющихся в зависимости от концентрации раствора природных полимеров. В концентрированных растворах наблюдаются сгустки различной плотности, с переходом от высокой концентрации к низкой создаются благоприятные условия для клеобразования. Дальнейшее разбавление приводит к деструкции клея.

При хранении растворов сополимеров происходит упорядочение фибриллярных структурных элементов. Для продуктов 24-часового гидролиза на электронной микрофотографии раствора, видны волокна, состоящие из фибрилл. Появление таких волокнистых структур (выпрямление пучков макромолекул), по-видимому, обусловлено дальнейшим гидролизом амидных групп в щелочной среде, о чем говорилось выше.

В ходе исследования было установлено, что взаимодействие разработанного нами водорастворимого сополимера с дисперсными частицами зависит от многих факторов: концентрации сополимера и минеральной суспензии, присутствия электролитов, температуры, засоленности и др. Среди минеральных суспензии систематически и подробно изучены почвенные и глинистые суспензии, завезенные Навбахорского, Риштанского, Чустского месторождений. Так, влияние разработанного нами сополимера по аналогии с полиакриламидом (ПАА) показал, что полимерные препараты вступают во взаимодействие с почвенными частицами, вследствие чего в суспензии возникает структура. pH почвенной суспензии в присутствии этих полимеров не изменяется, что по-видимому, связано с буферным влиянием почвы на изменение концентрации водородных ионов в смеси.

Относительная величина объема осадка почвенной суспензии под влиянием синтезированных нами сополимеров изменяется одинаково. Однако, в случае промышленного полимера ПАА почвенной суспензии больше. Увеличение объема осадка с ростом содержания рассматриваемых полимеров изменяется не симбатно со скоростью фильтрации. Последняя проходит через минимум при концентрации полимера, равной 0,05 %. Это может быть связано с тем, что при малых концентрациях сополимера не все частицы агрегируются, оставшиеся частицы закупоривают поры и тем самым уменьшаются скорость прохождения жидкости через слой осадка. Когда все частицы связаны, структурирование приводит к повышению скорости фильтрации жидкой фазы. Что касается разработанного ВРП, то здесь с увеличением концентрации полимера и объем осадка и скорость фильтрации возрастают. По-видимому, этот сополимер лучше сорбируется почвенными частицами. Это обусловлено тем, что под влиянием полиэлектролита, во-первых, может происходить пептизация почвенных частиц, и, следовательно, закупорка пор более мелкими частицами, во-вторых, экранизация поверхности частиц полимером. Вследствие этого создаются благоприятные условия для скольжения частиц друг относительно друга и возникновения плотной упаковки, тормозящей прохождение жидкой фазы через слой осадка. Однако если бы происходила пептизация, объем осадка должен был бы непрерывно уменьшаться, дисперсионная среда была бы мутной, а этого не наблюдается.

Отмеченное в опытах уменьшение удельной вязкости фильтрата почвы по сравнению с исходными растворами лигнина и лигносульфоната подтверждает правильность второго предположения – происходит обволакивание поверхности почвенных частиц полимером. Гранулометрический состав почвы влияет на процесс склеивания микроагрегатов. На фоне хлористого кальция частицы почвы разных размеров образуют наиболее рыхлые осадки в присутствии сополимера.

Методом седиментационного анализа изучалось влияние синтезированного нами сополимера на дисперсность различных минеральных суспензий. Опыты проводили с 0,2 %-ными суспензиями, которым через 24 часа после приготовления добавляли растворы сополимера в соответствующих дозировках. Влияние изучали в кинетике через 5, 10, 15 и т.д. минут. Выявлено, что под влиянием сополимера изменяются степень дисперсности и другие величины, связанные с размерами частиц суспензии. Равновесие устанавливается уже после 5 минутного контакта суспензии с полимером. Независимо от вида минеральной системы радиус наивероятнейших частиц увеличивается, что свиде-



тельствует об агрегировании частиц дисперсной фазы под влиянием полимерной добавки. Агрегирование дисперсной фазы происходит в пределах оптимальной дозировки полимера. Дальнейшее повышение концентрации сополимера способствует увеличению дисперсности и, соответственно, уменьшению величины наивероятнейшего радиуса частиц, что может являться следствием распада сформировавшихся агрегатов под влиянием полиэлектролита и стабилизация частиц суспензии.

Таким образом, структурирование в минеральных суспензиях под влиянием сополимера находится в сложной зависимости от концентрации сополимера. Результаты исследований физико-химических свойств новых сополимеров, а также их влияние на формирование устойчивых к воздействию агрессивных флюидов агрегатов показали, что разработанные нами сополимеры в значительной мере создают благоприятные условия для обеспечения устойчивости стенок скважины. Выявлены основные прикладные, физико-химические и реологические свойства буровых растворов. Практическое применение разработки может, решит многие экономические и технологические проблемы отрасли.

#### **Литература:**

1. Булатов А.И., Магазов Р.Р., Шаманов С.А. Влияние показателей свойств бурового раствора и их типов на скорость бурения // Сб. научных трудов научно-технического центра ООО «Кубаньгазпром». – Краснодар, 2014. – С. 92–103.
2. Рязанов А.В. Энциклопедия буровых растворов. – М. : Недра, 2009. – 641 с.
3. Баранов В.С. Глинистые растворы в бурении. – М. : Гостоптехиздат, 2013. – 210 с.
4. Ковалев А.Ф., Туболкин О.С. Буровые и тампонажные растворы. – М. : Недра, 2012. – 342 с.

#### **References:**

1. Bulatov A.I., Magazov R.R., Shamanov S.A. Influence of indicators of properties of drilling mud fluid and their types on drilling speed // Col. scientific works of LLC Kubangazprom scientific and technological center. – Krasnodar, 2014. – P. 92–103.
2. Ryazanov A.V. Encyclopedia of boring solutions. – M. : Nedra, 2009. – 641 p.
3. Baranov V.S. Clay solutions in drilling. – M. : Gostoptekhizdat, 2013. – 210 p.
4. Kovalyov A.F., Tubolkin O.S. Boring and grouting solutions. – M. : Nedra, 2012. – 342 p.