

УДК 541.678.745

О. В. ШАХНО<sup>1, 2</sup>, Т. Г. ДАНИЛОВИЧ<sup>1</sup>,  
Е. В. ГРИНЮК<sup>1, 2</sup>, Л. П. КРУЛЬ<sup>1, 2</sup>, Д. А. ГОСПОДАРЕВ<sup>3</sup>**ФОРМИРОВАНИЕ И ТЕРМИЧЕСКАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ  
ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТНЫХ ГИДРОГЕЛЕЙ  
НА ОСНОВЕ КАРБОКСИЛИРОВАННОГО  
ПОЛИАКРИЛАМИДА, СШИТОГО АЦЕТАТОМ ХРОМА(III)**<sup>1</sup>НИИ физико-химических проблем

Белорусского государственного университета, Минск, Беларусь

<sup>2</sup>Белорусский государственный университета, Минск, Беларусь<sup>3</sup>Белорусский научно-исследовательский и проектный институт нефти,  
Гомель, Беларусь

Определена зависимость эффективности формирования полиэлектrolитных гидрогелей, протекающего при 90 °С в 1 % водных растворах карбоксилированного полиакриламида, от концентрации сшивающего агента – ацетата хрома(III). Установлено, что лактат натрия является замедлителем гелеобразования, а тиомочевина – термостабилизатором, предотвращающим разрушение гидрогелей при длительном тепловом старении при этой температуре. Показано, что при совместном использовании указанных добавок сохраняется эффект замедления гелеобразования, однако действие тиомочевины как термостабилизатора гидрогеля не проявляется.

The dependence of the formation efficiency of polyelectrolyte hydrogels at 90 °C in aqueous 1 % solutions of the carboxylated polyacrylamide on the concentration of chromium(III) acetate as a crosslinker has been determined. Sodium lactate has been found to be a retarder of gelation, while thiourea was a thermal stabilizer preventing hydrogels destruction during prolonged heat aging at this temperature. Retarding gelation effect has been shown to persist at simultaneous use of sodium lactate and thiourea, while the effectiveness of thiourea as a hydrogel thermal stabilizer was not occurred.

*Ключевые слова:* полиэлектrolитный гидрогель; карбоксилированный полиакриламид; ацетат хрома(III); замедлитель гелеобразования; термостабилизатор.

*Keywords:* polyelectrolyte hydrogel; carboxylated polyacrylamide; chromium(III) acetate; retarder of gelation; thermal stabilizer.

Полиэлектrolитные гидрогели (ПЭГГ) представляют собой сшитые полимеры, способные абсорбировать воду или водные растворы в количестве до нескольких килограммов на 1 г сухого полимера [1, 2]. Благодаря этому они широко применяются в различных областях (медицина, сельское хозяйство, строительство, обработка воды и бумаги, добыча и обработка полезных иско-

паемых и др.). Наиболее распространенными являются ПЭГГ на основе водорастворимых полимеров акриламида, в частности карбоксилированного полиакриламида (КПАА) [3, 4]. Такие гидрогели оказались востребованными в технологиях ограничения водопритока при добыче нефти, которые предполагают создание зон (барьеров, экранов) с повышенным фильтрационным сопротивлением, позволяющих исключить прорыв воды в высокопроницаемых пропластках [5]. При нефтедобыче формирование гидрогеля в водном растворе КПАА осуществляется непосредственно в пластовых условиях, т. е. чаще всего при повышенной температуре и в присутствии не только специально вводимых сшивающих агентов, но и ионов, входящих в состав природной воды нефтяного месторождения. Обычно в качестве сшивающего агента применяется ацетат хрома(III) (АХ) [6], достоинством которого является возможность использования в широком диапазоне рН [7].

Эффективность использования ПЭГГ в технологиях ограничения водопритока при добыче нефти во многом зависит от таких их свойств, как скорость формирования в пластовых условиях, степень водопоглощения и термическая устойчивость.

Наиболее важным является регулирование скорости гелеобразования, величин степени сшивания и водопоглощения, а также консистенции гидрогелей. Такое регулирование проще всего осуществить путем изменения концентрации сшивающего агента в рабочем растворе КПАА [8]. Кроме того, скорость гелеобразования, как было показано ранее [9], можно снижать путем введения в раствор смеси КПАА с АХ добавок лактата натрия. Однако для ПЭГГ на основе чаще всего используемого КПАА с высокой молекулярной массой ( $10^6$ – $10^7$  г/моль) зависимости указанных выше величин от количества вводимого АХ до настоящего времени не были детально изучены.

Другим важным требованием, предъявляемым к ПЭГГ, является устойчивость к старению при воздействии высоких температур пласта. Старение представляет собой процесс самопроизвольного ухудшения свойств полимеров во времени, вызванного протеканием таких химических процессов, как окислительная деструкция и гидролиз. Для замедления старения в исходные гелеобразующие композиции вводят добавки термостабилизаторов. Для КПАА известны термостабилизаторы различных классов. Например, в [10] описывается стабилизатор на основе салициловой кислоты и ЭДТА, а в [11] показано, что скорость окислительной деструкции КПАА существенно снижается в присутствии тиомочевины. Литературные данные об эффективности совместного использования тиомочевины с лактатом натрия в качестве добавок к водному раствору смеси КПАА с АХ ограничены [9].

Целью работы явилось установление зависимости величин гель-фракции (доли нерастворимого полимера) и водопоглощения ПЭГГ на основе КПАА от концентрации АХ, а также определение характера влияния добавок лактата натрия и тиомочевины как на процессы гелеобразования, так и на устойчивость ПЭГГ к разрушению при длительном температурном воздействии.

### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В качестве исходного КПАА был использован промышленный анионный водорастворимый полимер FP-307 (Франция, SNF Floerger) со средневязкостной молекулярной массой, равной  $4,9 \cdot 10^6$  г/моль, и содержанием карбоксилатных групп 7,8 %. Для сшивания полимера использовали АХ в виде 44 % водного раствора (РФ, ЗАО «Петрохим»).

Замедлителем гелеобразования являлся лактат натрия, который получали из D,L-молочной кислоты (Sigma-ALDRICH). В качестве термостабилизатора применяли тиомочевину (РФ, «ХИМПЭК»).

Для получения ПЭГГ в 1 % водные растворы КПАА вводили от 0,13 до 40 % АХ от массы полимера, после чего растворы выдерживали при температуре 90 °С в течение 1 ч. Добавки лактата натрия и тиомочевины использовали в концентрации 0,5 % как по отдельности, так и в смеси друг с другом (1 : 1 по массе).

В соответствии с классификацией, используемой в [12, 13], за время начала гелеобразования принимали время, по истечении которого происходил переход композиции из состояния вязкого раствора в состояние пластичного высокоподвижного геля. Моментом завершения упрочнения ПЭГГ считали момент его перехода из пластичного высокоподвижного состояния в умеренно подвижный гель.

О структурировании КПАА в растворах судили по их реологическим свойствам. Динамическую вязкость определяли на вискозиметре Rheotest 2 при температуре  $20 \pm 1$  °С в диапазоне скоростей сдвига от 0,1667 до 1312 с<sup>-1</sup>. Реологические измерения проводили спустя 80 ч после введения добавок в раствор КПАА и его термообработки в течение 1 ч при 90 °С.

Величины водопоглощения ( $\alpha$ ) и величины гель-фракции ( $\delta$ ) ПЭГГ определяли гравиметрически. Навеску высушенного ПЭГГ массой 0,4 г помещали в 600 см<sup>3</sup> дистиллированной воды при комнатной температуре и выдерживали в течение 60 ч, после чего набухший ПЭГГ отделяли фильтрованием через нетканый материал от избытков воды и взвешивали. Для определения гель-фракции набухший образец сушили при 70 °С до постоянной массы. Относительные погрешности определения величин гель-фракции  $\delta$  (%) и водопоглощения  $\alpha$  (г/г) не превышали 10 %. Величины  $\alpha$  рассчитывали по уравнению (1), а  $\delta$  – по уравнению (2):

$$\alpha = \frac{m_{\text{наб}} - m_{\text{исх}}}{m_{\text{исх}}}, \quad (1)$$

$$\delta = \frac{m_{\text{ГГ}}}{m_{\text{исх}}} \cdot 100, \quad (2)$$

где  $m_{\text{наб}}$  – масса образца после набухания;  $m_{\text{исх}}$  – масса полимера в образце до набухания, а  $m_{\text{ГГ}}$  – масса гель фракции, т. е. масса ПЭГГ после набухания и высушивания.

Устойчивость 1 % растворов КПАА и ПЭГГ на их основе к деструкции при длительном температурном воздействии определяли при температуре 90 °С,

имитирующей пластовую. Образцы помещали в колбы с герметичными крышками и выдерживали в сушильном шкафу. Продолжительность термического воздействия достигала 22 суток.

За старением 1 % водных растворов КПАА, не содержащих добавок сшивающего агента, следили по изменению средневязкостной молекулярной массы полимера и содержания в нем карбоксилатных групп.

Средневязкостную молекулярную массу определяли по методике, описанной в [14]. Для этого готовили 0,1 % раствор полимера в 3 % растворе NaCl. Измерения проводили при 25 °С в капиллярном вискозиметре ВПЖ-2 с вискозиметрическим уровнем (диаметр капилляра 0,56 мм). Константы уравнения Марка – Куна-Хаувинка взяты из [12].

Содержание карбоксилатных групп определяли потенциометрическим титрованием. Для этого в 0,1 % раствор КПАА в дистиллированной воде добавляли из микробюретки 0,1 М HCl до pH 3,8 и титровали 0,05 М NaOH до pH 7,5. Параллельно проводили контрольный опыт. Для каждого образца проводили 5 параллельных измерений. Абсолютная погрешность определения содержания карбоксилатных групп не превышала  $\pm 0,7$  %.

Устойчивость ПЭГГ на основе 1 % водных растворов КПАА, сшитых АХ (концентрация АХ 6,7 % от массы полимера) как в отсутствие добавок, так и с добавками тиомочевины и лактата натрия, к разрушению при длительном термическом воздействии при 90 °С определяли по времени, после которого упрочненный умеренно подвижный гель превращался в вязкий раствор.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Зависимости динамической вязкости от скорости сдвига, приведенные на рис. 1, показывают, что как исходный 1 % водный раствор КПАА без добавок сшивающего агента, так и раствор полимера, содержащий 0,13 % АХ, являются псевдопластическими жидкостями. Следовательно, при такой низкой концентрации АХ гелеобразование не реализуется, а происходит лишь незначительное увеличение динамической вязкости раствора при больших скоростях сдвига за счет взаимодействия цепей полимера с молекулами сшивающего агента. Однако этого взаимодействия недостаточно для формирования трехмерной сетки. Увеличение концентрации АХ в 2 раза (до 0,25 %) приводит к образованию ПЭГГ, о чем свидетельствует неспособность композиции КПАА – АХ – вода к течению. Формирование ПЭГГ наблюдается в широком диапазоне концентраций АХ от 0,25 до 40 %.

Как отмечалось в [8], гелеобразование в растворах КПАА в присутствии АХ зависит не только от концентрации реагентов, но и от температуры. Кроме того, на процесс формирования гидрогелей на основе КПАА в присутствии АХ могут влиять и другие добавки, находящиеся в растворе, в частности лактат натрия.

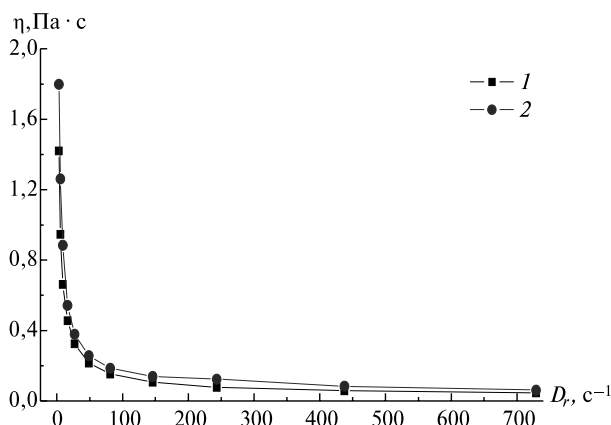


Рис. 1. Зависимость динамической вязкости 1 % водных растворов КПАА от скорости сдвига: содержание АХ в смеси, %: 1 – 0; 2 – 0,13

Ранее было показано, что карбоксилатная группа КПАА входит в качестве бидентатного лиганда в состав комплекса  $\text{Cr}(\text{III})$  с полимером [15]. Лактат-анион ( $\text{Lac}^-$ ) также представляет собой низкомолекулярный бидентатный лиганд, который может образовывать с  $\text{Cr}(\text{III})$  комплексы, являющиеся более устойчивыми по сравнению с комплексами, образуемыми ацетат-анионами из АХ. Формирование более прочных комплексных соединений замедляет реакцию лигандного обмена между карбоксилатными группами полимера и такими низкомолекулярными лигандами (L), как, например  $\text{H}_2\text{O}$ , ацетат-анион и др. Схема реакций гелеобразования в присутствии лактата натрия, учитывающая состав комплексного соединения, которое образуется в системе КПАА – АХ [16, 17] (рис. 2), поясняет действие лактата натрия в качестве замедлителя гелеобразования.

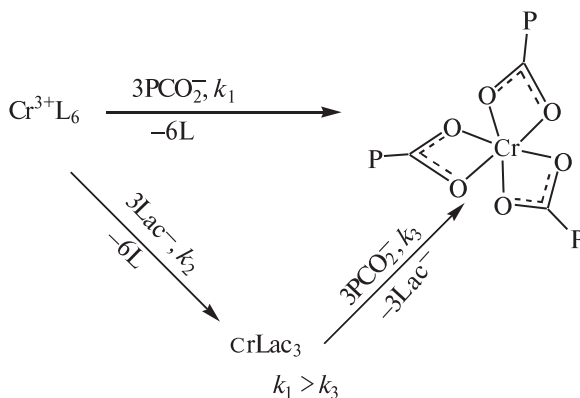


Рис. 2. Схема образования ПЭГГ на основе КПАА в присутствии лактата натрия:  $k_1, k_2, k_3$  – константы скорости реакции, P – цепь полиакриламида,  $\text{Lac}^-$  – лактат-анион, L – исходный внутрисферный низкомолекулярный лиганд

Влияние добавок лактата натрия и тиомочевины на формирование и упрочнение ПЭГГ в системе КПАА – вода – АХ представлено в табл. 1.

Таблица 1

**Влияния состава ПЭГГ на основе 1 % водного раствора КПАА, сшитого АХ (6,7 %), на время начала гелеобразования и завершение упрочнения ПЭГГ**

Содержание добавки, %		Время начала гелеобразования, ч	Время завершения упрочнения ПЭГГ, ч
Лактат натрия	Тиомочевина		
0	0	< 1	2
0,5	0	4	53
0	0,5	< 1	2
0,5	0,5	4	27

Видно, что добавление лактата натрия увеличивает время до начала гелеобразования более чем в 4 раза, а время завершения упрочнения ПЭГГ почти в 25 раз. Добавка тиомочевины не оказывает влияния на время до начала гелеобразования и время завершения упрочнения ПЭГГ. Добавка лактата натрия совместно с тиомочевинной, как и добавка индивидуального лактата натрия, увеличивает время до начала гелеобразования более чем в 4 раза, однако время завершения упрочнения ПЭГГ возрастает только в 13 раз. Таким образом, лактат натрия действительно выполняет функцию замедлителя гелеобразования, а тиомочевина практически не влияет на этот процесс. При совместном применении лактата натрия с тиомочевинной не только сохраняется эффект замедления гелеобразования, но и ускоряется процесс упрочнения ПЭГГ.

Исследования реологических свойств композиций на основе 1 % раствора КПАА показали, что их динамическая вязкость уменьшается при увеличении скоростей сдвига, т. е. все исследованные композиции, как и исходный раствор КПАА, остаются псевдопластическими жидкостями.

Об особенностях формирования ПЭГГ косвенно судили также и по результатам определения зависимости их водопоглощения от концентрации АХ (рис. 3). Величина  $\alpha$  резко снижается от 2500 до 340 г/г по мере увеличения содержания сшивающего агента от 0,25 до 13,3 %, что связано с возрастанием количества сшивков, снижением подвижности макромолекулярных цепей и, соответственно, с затрудненным набуханием гелей в воде. Дальнейшее повышение концентрации АХ в сшиваемом растворе влияет на водопоглощение гелей. Вероятно, при концентрации АХ, близкой к 13,3 %, создается максимально возможное количество межмолекулярных сшивков между макромолекулами, т. е. реализуется предельная степень сшивания КПАА. Мак-

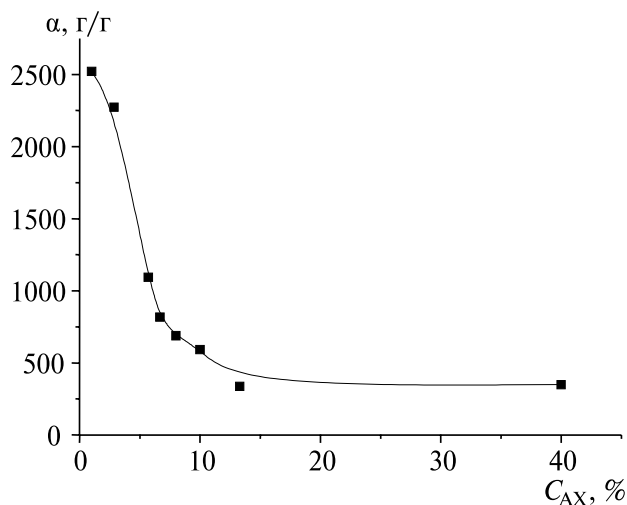


Рис. 3. Зависимость водопоглощения ПЭГГ на основе КПАА от концентрации (С) сшивающего агента АХ

симальное водопоглощение гидрогеля на основе КПАА при концентрации АХ от 0,25 до 1,0 % составляет более 2 кг воды на 1 г полимера.

Величины гель-фракций полученных ПЭГГ составляют около 75 % практически для всех концентраций сшивающего агента. Только для гелей, полученных при использовании АХ в концентрации менее 1 %, гель-фракция несколько ниже. Следовательно, уже при концентрации сшивающего агента более 1 % большая часть полимерных цепей вовлечена в образование единой трехмерной сетки. Дальнейшее повышение концентрации АХ приводит лишь к увеличению плотности узлов сетки, что отражается на уменьшении водопоглощения гидрогелей.

Влияние добавок тиомочевины и лактата натрия на устойчивость ПЭГГ к разрушению при длительном температурном воздействии удалось определить лишь по снижению их консистенции, поскольку проконтролировать изменение длины цепи вискозиметрическим методом и содержание карбоксилатных групп в сополимере методом потенциометрического титрования оказалось невозможным из-за нерастворимости продукта в воде.

При старении в течение 16 суток средневязкостная молекулярная масса исходного КПАА (1 % водный раствор) уменьшается почти в 2 раза (от  $4,9 \cdot 10^6$  до  $2,7 \cdot 10^6$  г/моль).

В табл. 2 представлена зависимость содержания карбоксилатных групп в несшитом КПАА от времени старения для водных растворов КПАА и композиций на его основе.



Таблица 2

**Изменение содержания карбоксилатных групп в макромолекулах КПАА при старении композиций на его основе**

Содержание добавки, %		Содержание карбоксилатных групп (%) после старения при $T = 90\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение различного времени (ч)		
Лактат натрия	Тиомочевина	31	84	385
0	0	8,1	8,9	18,6
0	0,5	8,0	10,2	11,8
0,5	0	8,4	11,6	17,7
0,5	0,5	10,1	10,2	14,0

Из данных, приведенных в табл. 2, следует, что после длительного (385 ч) старения образцов с добавками тиомочевины содержание карбоксилатных групп в КПАА оказывается в 1,5 раза ниже, чем в образцах без нее. Одной из возможных причин увеличения термической стабильности КПАА при введении тиомочевины может быть замедление процессов гидролиза амидной группы. Добавление лактата натрия практически не влияет на изменение содержания карбоксилатных групп в КПАА при длительном старении. При совместном использовании добавок лактата натрия и тиомочевины стабилизирующее действие последней при длительном старении сохраняется, хотя выражено слабее, чем при использовании индивидуальной тиомочевины.

Таким образом, термическое старение водных растворов несшитого КПАА сопровождается деструкцией макромолекул и увеличением содержания карбоксилатных групп, которое удастся замедлить с помощью добавки тиомочевины. По-видимому, и в ПЭГГ на основе КПАА, сшитого АХ в присутствии тиомочевины, процессы старения также замедляются. Это находит отражение в замедлении снижения их прочности.

Время начала разрушения всех образцов ПЭГГ, приведенных в табл. 1, составило 385 ч, кроме образца с добавкой тиомочевины. Образец ПЭГГ, содержащий тиомочевину, оставался стабильным при  $90\text{ }^{\circ}\text{C}$  в течение более чем 528 ч (22 суток). Таким образом, показано, что добавка тиомочевины позволяет обеспечить стабильность ПЭГГ в течение более чем 22 суток при температурах, близких к пластовым. Эффективность тиомочевины как термостабилизатора ПЭГГ на основе КПАА при совместном применении с замедлителем гелеобразования (лактатом натрия) не проявляется. Выяснение причин такого эффекта будет предметом дальнейшего исследования.

**ВЫВОДЫ**

1. Установлено, что формирование полиэлектролитных гидрогелей на основе 1 % водного раствора карбоксилированного полиакриламида марки



FR-307 с добавками ацетата хрома(III) в качестве сшивающего агента начинается при концентрации ацетата хрома(III), превышающей 0,13 % от массы полимера.

2. Степень водопоглощения гидрогелей снижается от более 2 кг до 300 г воды на 1 г полимера при увеличении концентрации ацетата хрома(III) от 0,25 до 13,3 % от массы полимера и остается неизменной при дальнейшем повышении концентрации сшивающего агента до 40 %. Содержание гель-фракции составляет около 75 % и практически не зависит от концентрации ацетата хрома(III) при изменении ее в пределах от 0,25 до 40 %.

3. Показано, что добавка лактата натрия (0,5 %) замедляет гелеобразование и упрочнение гидрогелей (время начала гелеобразования увеличивается более чем в 4 раза, а время завершения упрочнения гидрогеля – почти в 25 раз). Добавка тиомочевины (0,5 %) предотвращает разрушение гидрогелей при длительном тепловом старении при 90 °С. При совместном использовании указанных добавок сохраняется эффект замедления гелеобразования, однако действие тиомочевины как термостабилизатора гидрогеля не проявляется.

#### БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. *Аракелов Г. Г., Гапоненко И. М., Налбандян Ю. Е.* [и др.]. Водопоглощающие полимеры и их применение / Мин-во хим. пром-ти ниитэхим. М. : Обзорн. инф., 1988. С. 24.
2. Absorbent polymer technology / ed. by Brannon-Peppas, Harland R. S. // Amsterdam ; Oxford ; New York ; Tokyo : Elsevier, 1990.
3. *Куренков В. Ф.* Водорастворимые полимеры акриламида // Соросовс. образоват. журн. 1997. № 5. С. 48–53.
4. *Jin H., McCool C. S., Willhite G. P.* [et al.]. Propagation of chromium(III) acetate solutions through dolomite rock // SPE/DOE Improved oil recovery symposium. Society of petroleum engineers. 2002. P. 1–12.
5. *Ленченков Н. С.* Ограничение водопритока в горизонтальные скважины с применением неорганических гелеобразующих составов : автореф. дис. ... канд. технич. наук : 28. 09. 09. СПб. : Гос. гор. ин-т им. Г. В. Плеханова. 2009.
6. *Lockhart T. P., Albonico P.* New chemistry for the placement of chromium(III) / polymer gels in high-temperature reservoirs // SPE Prod. Facil. 1994. Vol. 9, № 4. P. 273–279.
7. *Jain R., McCool C. S., Green D. W.* [et al.]. Reaction kinetics of the uptake of chromium(III) acetate by polyacrylamide // SPE/DOE Symposium on improved oil recovery. Society of petroleum engineers. 2005. P. 247–254.
8. *Гринюк Е. В., Фомина Е. К., Якимцова Л. Б.* [и др.]. Новые пленкообразующие биотехнические средства сельскохозяйственного назначения на основе химически сшитых функционализированных полиакриламидов // Свиридовские чтения : сб. ст. Минск, 2012. Вып. 8. С. 194–201.
9. *Гринюк Е. В., Данилович Т. Г., Газинежад М.* [и др.]. Влияние добавок термостабилизатора и регулятора гелеобразования на свойства и стабильность полиэлектролитных гидрогелей на основе карбоксилированного полиакриламида // Химия и тех-

нология полимерных и композиционных материалов: материалы Всерос. молодежн. науч. шк. ИМЕТ РАН, г. Москва. 26–28 нояб. М., 2012. С. 124.

10. *Масааки С., Дзун Х.* Стабилизатор для полиакриламида и полиакриламидная композиция : пат. 2141981 РФ. Заявитель Мицубиси Р. : дата опубл. : 27.11.1999.

11. *Козуница Л. М., Масленникова В. А., Акимов Н. И.* Стабилизация растворов полиакриламида тиомочевинной // Проблемы разработки нефтяных месторождений на поздней стадии; труды «Гипровостокнефти». 1985. С. 118–125.

12. Recommended practices for evaluation of polymers used in enhanced oil recovery operations. Am. : American Petroleum Institute, 1990.

13. *Simjoo M., Vafaie Sefti M., Dadvand Koohi A.* [et al.]. Polyacrylamide gel polymer as water shut-off system: Preparation and investigation of physical and chemical properties in one of the Iranian oil reservoirs condition. Iran. J. Chem. Chem. Eng. 2007. Vol. 26, № 4. P. 99–108.

14. *Рабек Я.* Экспериментальные методы в химии полимеров : в 2 ч. // Вискозиметрические методы. М. : Мир, 1983.

15. *Krul L. P., Butovskaya G. V., Grinyuk E. V.* [et al.]. Metal polymer complexes based on functionalized polyacrylamide // Advances in plastics technology – АРТ '13. 2013. P. 79–88.

16. *Круль Л. П., Шахно О. В., Гринюк Е. В.* [и др.]. Исследование механизма взаимодействия карбоксилированного полиакриламида с ацетатом хрома(III) методом спектроскопии ЯМР  $^{13}\text{C}$  // Журн. общей химии. 2013. Т. 83, № 11. С. 1829–1834.

17. *Шахно О. В., Гринюк Е. В., Круль Л. П.* Состав макромолекулярных металлокомплексов в полиэлектролитных гидрогелях на основе функционализированных полиакриламидов, сшитых ацетатом хрома(III) // Докл. НАН Беларуси. 2013. Т. 57, № 3. С. 69–73.

Поступила в редакцию 20.12.2014