



Общие сведения о полимерных
реагентах
(МНД, ВМНД,ЗМНД)

Общие сведения о полимерах в бурении

Начиная с 1937г. – применение полимеров (кукурузный крахмал) для понижения водоотдачи - в глиносодержащих породах.

- Быстрое внедрение других реагентов.
- КМЦ
- танниды
- квебрахо
- лигносульфонаты ССБ, ОССБ, КССБ

Основное их действие

- защита глинистого раствора от флокуляции в минерализованной среде;
- замещение глины в без глинистых системах;
- применяют при перебурировании в водочувствительных глинистых сланцах;
- в пределах водоносных горизонтов – экологическая чистота.

Основные свойства полимеров:

- их универсальность;
- расширение областей применения;
- получение модификаций с заданными свойствами для выполнения определенных задач.

- Полимер состоит из элементов – мономера

Мономер – основа полимера, это элемент полимера;

- элементы (мономеры) соединяют химическим путем – полимеризация;
- образуется цепь повторяющихся мономеров, - или групп;
- после полимеризации получают полимеры:
 - с идентичными группами;
 - с различными группами;
 - группы могут быть изменены химическим путем после полимеризации;

Полимеры – это основа для получения буровых растворов, регулирования их свойств – или основа регулирования свойств буровых растворов.

Факторы, определяющие поведение конкретного полимера весьма сложные и часто незначительные и их взаимовлияние отражается, в разнообразии областей применения полимеров.

1. Молекулярная масса и длина полимеров цепи: ее можно менять, ограничивая число концевых групп или путем химического обрыва длинных цепей.

- Молекулярная масса полимера: (точное название – относительная масса полимера) это сумма масс атомов, входящих в состав данной молекулы и выражается в атомных единицах массы (а.е.м)
- Т.к. 1 аем (иногда наз. Дальтон, D) равна 1/12 массы атома нуклида ^{12}C .

Нуклид – совокупность атомов с определением значениями заряда ядра Z (числом протонов в ядрах) и массового числа A (суммой чисел протонов Z и нейтронов N в ядрах)

Нуклид – вид атомов, характеризующийся определением массовым числом, атомным номером и энергетическим состоянием ядер и имеющий время жизни, достаточное для наблюдения.

- Молекул. Масса – молекулярный вес, значение молекулярной массы отраженной в а.е.м
- Практически – молекул. Масса равна сумме масс всех атомов, входящих в состав молекул.
- Молекулярная масса микромолекулы и полимера:
- Молекулярная масса макромолекулы связана со степенью полимеризации:
- $M(\text{макротол}) = M(\text{звена}) \cdot n$
- n – степень полимеризации
- M – относит. молекулярная масса
- Для полимера, состоящего из множества молекул (макро) характерно, что в ходе реакции образуется полимер, в макромолекулу которого входит не строго постоянное число молекул Мономера поэтому $M.M.$ и $СП$ являются средними величинами для полимера.
- $M_{\text{ср}}(\text{полим}) = M(\text{звена}) \cdot n_{\text{ср}}$

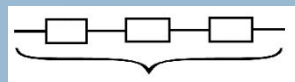
- Например:
- N молекул полиэтилена $(\text{CH}_2 - \text{CH}_2)_n$ – или (C_2H_4) имеют молекул. массу 28000 , а $3N$ молекул – 140000 , тогда м.м. этого полимера будет найдена следующая путем:
- Находим среднее (числовое) значение:
- $M_{\text{ср}} (\text{полимера}) = (28000N + 140000 \cdot 3N) / 4N = (N(28000 + 3 \cdot 140000)) / 4N = (28000 + 140000 \cdot 3) / 4 = 112000$
- Среднечисловая степень полимеризации $n_{\text{ср}}$ в этом случае равна:
- $n_{\text{ср}} = M_{\text{ср}} (\text{полимер}) / M(\text{C}_2\text{H}_4) = 112000 / 28 = 4000$
- Очевидно $M = 28$ – молекулярная масса этилена – из которого получают полиэтилен
- $M_{\text{C}_2\text{H}_4} = (M_{\text{C}}) \cdot 2 + (M_{\text{H}}) \cdot 4 = 12 \cdot 2 + 1 \cdot 4 = 24 + 4 = 28$.
- Очевидно, если в паспорте полимера указана М.М. его, то зная массу его звена можно найти среднечисловое значение степени полимеризации:
- $n_{\text{ср}} = M(\text{полимер}) / M(\text{звена})$ – ср. значение степени полимеризации

2. Тип реагирующих групп.

- Химическая реакционная способность в основном зависит от типа групп присоединенных к молекуле и числа этих групп.
- Распределение функциональных групп по скелету полимера влияет на свойства его и реакционную способность, а так же поведение полимеров в растворе
- Структура молекул – характерное расположение функциональных групп в молекуле полимера

Полимерного вещества:

- с идентичными группами



Полимер (CH₂CHCN-ПНАК) n- звеньев в цепи

- с различными группами



n-звеньев в цепи

Составные этих групп определяют свойства полимера:

-флокулянт

-загуститель

-понижитель фильтрации

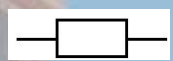
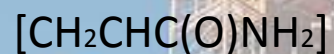
полимеры с:

- идентичными группами

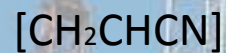
- различными группами



акрилат



акрилами



акрилонитрил

Свойства зависят от их соотношения



n - звено

C – углеродная связь в звеньях

n -число звеньев повторяется

Химическая реакционная способность в основном зависит от типа группы, присоединенных к молекуле и числа этих групп.

Распределение функциональных групп по скелету полимера влияет на свойства его и реакционную способность, а также поведение его в растворе.

3. Характер молекул зависит от типа групп входящих в нее. Входящие группы могут присоединяться к полимеру, разделяются на 3 вида (класса):

а) 1 вид неионогенные:

-ОН гидроксильная группа

R_1-O-R_2 эфирная группа (OCH_3) в КМЦ

$-O-R_1$ эфирная CH_3 - метил

Например чаще $O-CH_3$ эфирная

C_nH_m - метил CH_3

$-C-NH_2$ амидная группа

$R-C_nH_m$ углеводородный

Не являются носителями зарядов

б) 2 вид анионные – несут отрицательный заряд

$-COO^- \rightarrow COONa$ карбоксильная группа

$-SO_2O^- \rightarrow SO_2ONa$ – сульфоновые соединения - сульфогруппа

$-C_6H_5O^- \rightarrow C_6H_5OH$ – фенольные (фенол)

$SO_3H \rightarrow SO_3^-$ - сульфатная группа

$RCOOH$ – кислота органическая $\rightarrow COOH \rightarrow COO^-$ карбоксил

$PO_3^- \rightarrow HPO_3^-$ – фосфатная группа

в) 3-й вид катионные

$-NH_4^+$ – аминогруппы (органокатион)

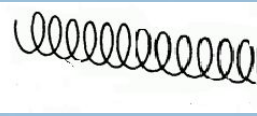
Более строгая классификация полимеров

Класс	Группа	
	Название	Формула
а) 1 класс. неионогенные	Гидроксильная	-ОН
	Эфирная	R_1-O-R_2 ; $-O-R_1$ ($-O-CH_3$)
б) 2 класс. анионные	амидная (кмц)	$-C-NH_2$
	Фенольная	$C_6H_5OH \rightarrow C_6H_5O^-$
	Карбоксильно-гидроксильные	$COOH \rightarrow COO^-$
	Сульфогруппа сульфатная	$-SO_2OH \rightarrow SO_2O^-$ сульфоновая $-SO_3H \rightarrow SO_3^-$ фосфатная группа $-PO_3HPO_3^-$
в) 3 класс. катионные	Аминная	NH_2, NH_4^+

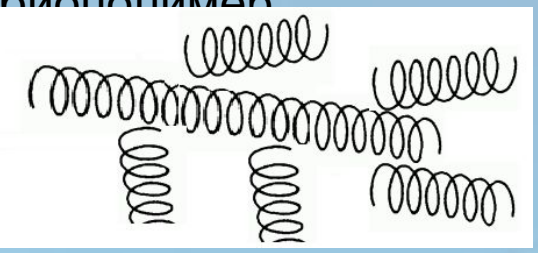
Распределение функциональных групп по скелету полимера влияет на свойства его и реакционную способность, а также поведение полимеров, в растворе.

4. Структура молекул – характерное расположение структурных элементов в молекуле:

-линейная [КМЦ+модиф., ЧГПАА.]



-Разветвленная (крахмал – аминопектин), ХС - биополимер

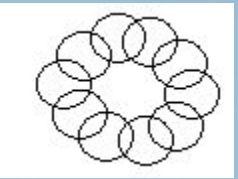


-Сшитая – переплетение линейных

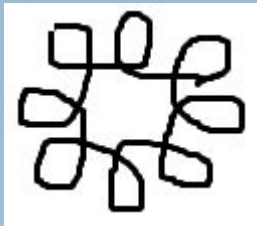


5. Конформация молекул полимеров. Конформация это расположение в пространстве атомов, и функциональных групп образующих молекулу:

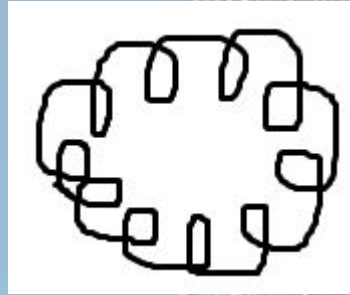
а) Глобулированная (свернутая) конформация



глобула

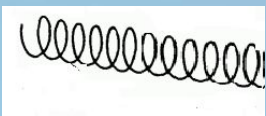


глобула



Свернутая
глобула

б) Развернутая – конформация,

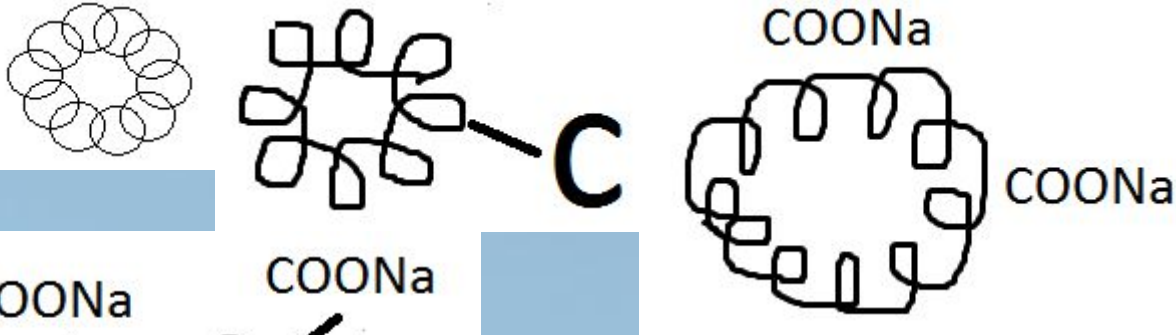


которая:

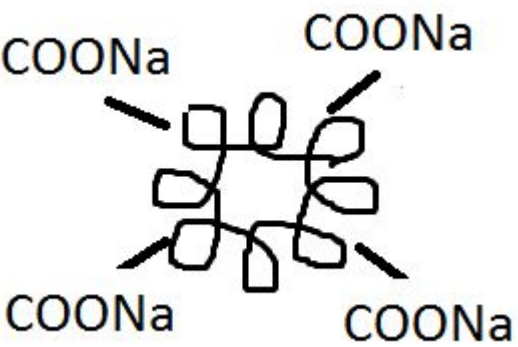
- Обеспечивает более эффективное действие реагента;
- Образует более толстую защитную оболочку вокруг глинистых частиц.

Механизм конформации.

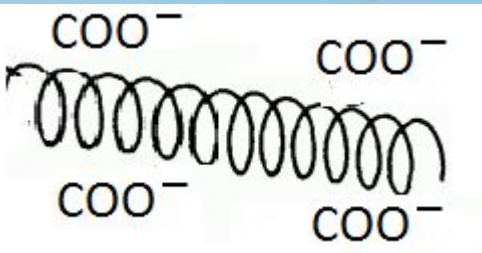
- если получена глобула из молекулы полимера (например при заметной минерализации по Ca^{++}) то молекула полимера сворачивается, и на поверхности глобулы выделяются функциональные группы COONa (когда нет Ca^{+2})



При диссоциации ионогенных групп на каждом звене молекулы появляется остаток карбоксильной группы $-\text{COO}^-$, несущий отрицательный заряд.



Между соседними ионогенными группами COO^- действуют силы отталкивания в результате чего действия этих сил приводит к тому, что клубок растягивается и превращается в спираль – развернутая конформация.



Классификация защитных коллоидов – часто встречаемые

Структура молекул	Класс полимеров	
	Неионогенные	Анионоактивные электролит
Линейная	Оксиэтилцеллюлоза (ОЭЦ)	Карбоксилметилцеллюлоза (КМЦ)
	Полиакриламид (ПАА)	Полианионная целлюлоза (ПАЦ)
		Полиакрилаты (гипан и др)
Разветвленная	Крахмал (МК-1; ЭК-1 др.)	Биополимеры+гуматы, производное лигнина

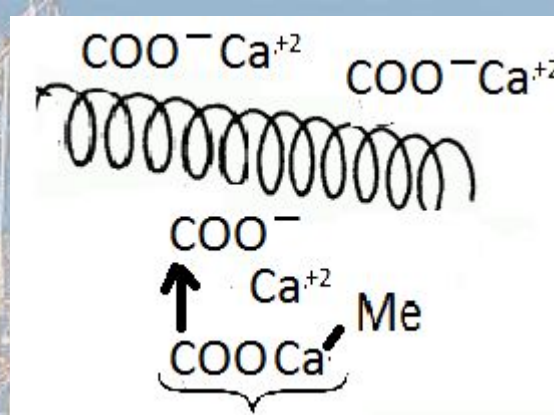
Но есть уже и катионные полимеры (содержащие в макромолекулах аминогруппы NH_4^+) – четвертичные аммониевые соединения – катионные полимеры – показали свое превосходство.

Очевидно, вытянутая спираль!

Получение развернутой конформации молекул, полимера, имеющего в составе ионогенные функциональные группы $\text{COONa} \rightarrow \text{COO}^-$ (COO^- остаток карбоновой кислоты - карбоксил)

Если в среде присутствуют более активные катионы Ca^{+2} приведшие к глобулизации молекулы полимера, то они будут насыщать спираль катионами Ca^{+2}

Образует



Карбоксилат $\text{Ca}^{+2} - \text{COOCa} - \text{COOMe}$ – это свойство карбоксила – присоединять катионы металлов в растворах.

И молекула будет иметь глобулярную конформацию - эффективность ниже в буровом растворе.



Глобул
а

Так как выделившиеся функциональные группы $\text{COONa} \rightarrow \text{COO}^-$ + Na^+ , а Ca^+ присоединяется к $\text{COO}^- \rightarrow \text{COOCa}$ – силы отталкивания уменьшаются – спирали переходят в глобулу – эффективность реагента в условиях бивалентной минерализации солей снижается.

Виды полимеров по происхождению (природе):

1. Природные полимеры – это белки и полисахариды.

- Белки основа живых организмов, существ. часть живой клетки: зерна, бобов, пшеницы, молоко, яиц.

- нерастворимые белки – шерсть, шелк, с волокнистыми покрытиями.

По химической природе белки – полиамиды получаемые из исходных мономеров за счет синтеза и α -аминокислоты. Белки обладают амфотерными свойствами т.к. содержат группы:

COOH – карбоксил – COO^-

NH_2 –амид

Полисахариды – полимерные углеводы с общей формулой $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_n$ – сотни и тысячи моносакхаридных звеньев.

2. ВМС – синтетические высокомолекулярные соединения– получают из низкомолекулярных путем синтеза.

- имеют относительную молекулярную массу от 10000 до нескольких миллионов.

- состоят из большого числа повторяющихся одинаковых звеньев мономеров.

-размер молекул до 1000 НМ и более – соизмеримы с размером частиц ультрамикрорегетерогенных дисперсных систем.

Синтетические ВМС получают из низкомолекулярных путем синтеза – из мономеров.

Молекула мономера и структурное звено – одинаковы по составу, но различны по строению.

Форма микромолекул полимеров

Два вида групп в молекуле:

а) идентичные

б) различные группы

Высокомолекулярные вещества - природные соединения

Происхождение: каучук, полисахариды, белки, нуклеиновые кислоты.

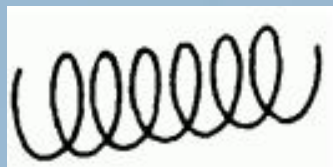
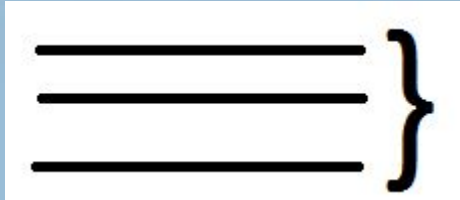
Синтетические высокомолекулярные вещества получают из низкомолекулярных путем синтеза (используют в том числе и при бурении в качестве химреагентов.

Низкомолекулярные вещества из которого синтезируют полимер – это мономер.

Многokrатно повторяющиеся в микромолекуле одинаковые группы атомов - это структурные звенья.

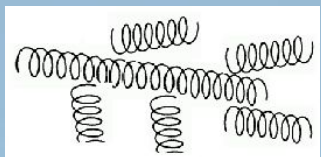
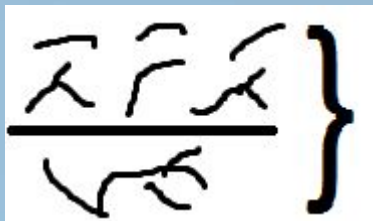
Молекула мономера и структурное звено - одинаковые по составу, но различны по строению.

а)
)



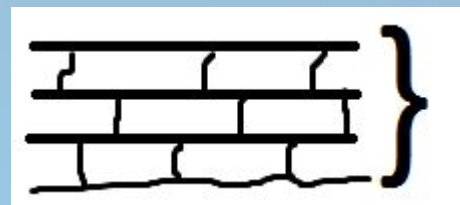
Линейны
е

б)
)

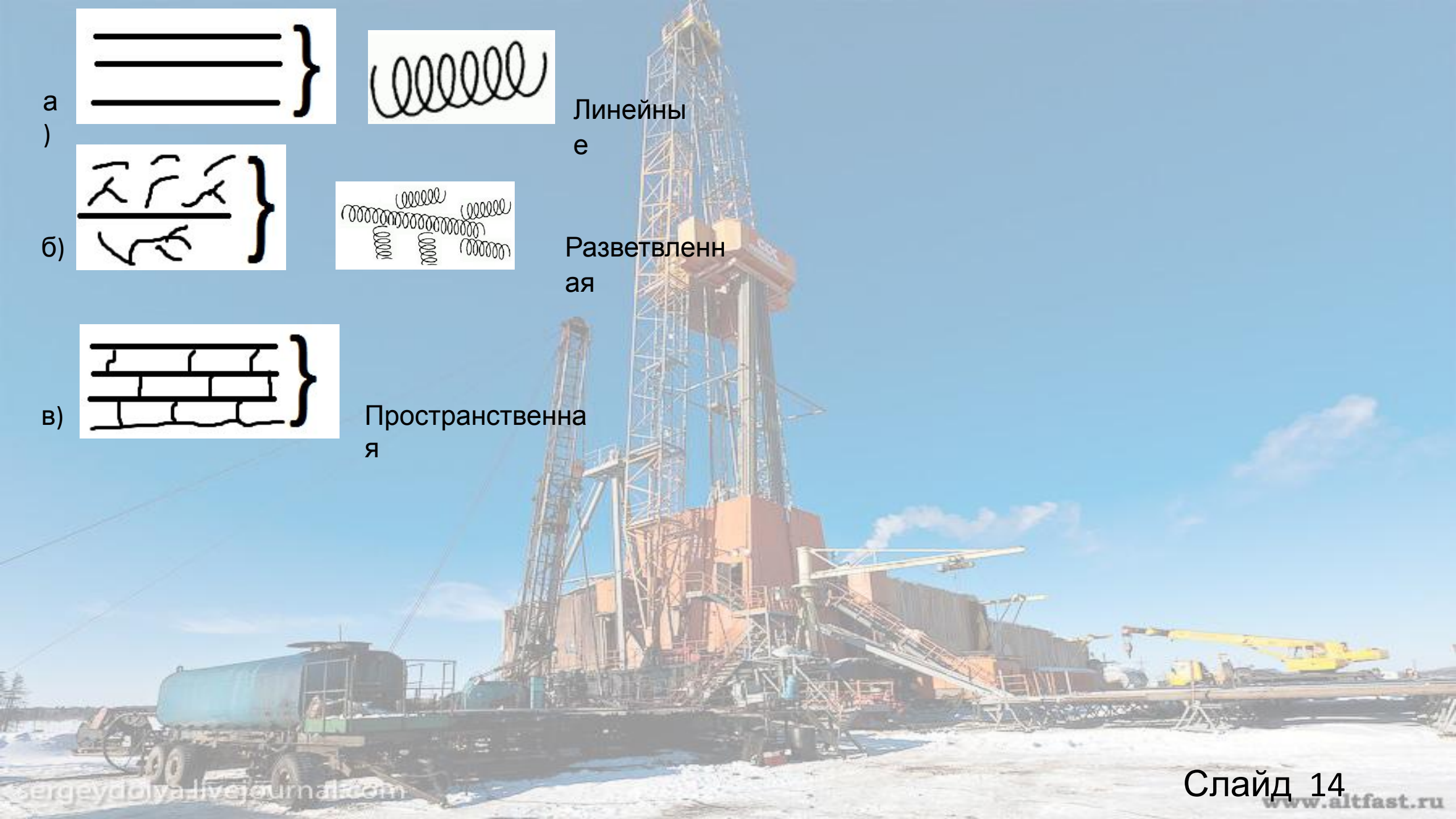


Разветвленн
ая

в)
)



Пространственна
я



Получение полимеров - ВМС: так как полимеры обладают важными свойствами высокой механической прочностью (особенно с пространственной структурой), то их широко применяют в промышленности.

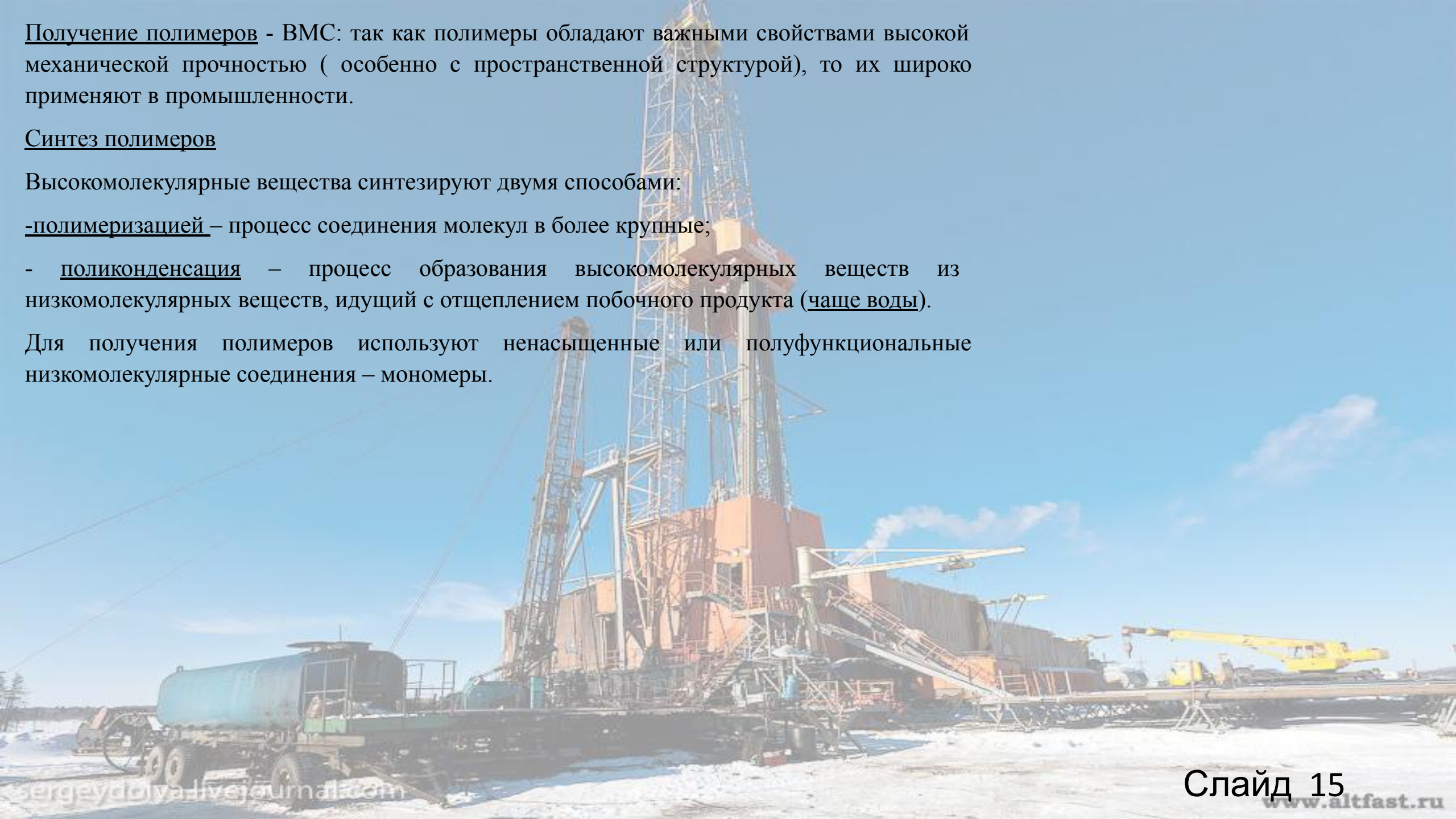
Синтез полимеров

Высокомолекулярные вещества синтезируют двумя способами:

-полимеризацией – процесс соединения молекул в более крупные;

- поликонденсация – процесс образования высокомолекулярных веществ из низкомолекулярных веществ, идущий с отщеплением побочного продукта (чаще воды).

Для получения полимеров используют ненасыщенные или полуфункциональные низкомолекулярные соединения – мономеры.



Синтез полимеров – полученные ВМС - полимеров

- Методы синтеза полимеров основаны на реакциях полимеризации и поликонденсации.
- 1) Полимеризация - реакция соединения молекул мономера в результате которой образуются молекулы, не отличающиеся по составу от исходного мономера.
- Эта реакция не сопровождается выделением побочных продуктов типичная реакция синтеза полиэтилена из этилена.
- $n(\text{CH}_2-\text{CH}_2) \rightarrow (-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2)_n$
- Этилен $n(\text{C}_2\text{H}_4)$ полиэтилен
- 2) Поликонденсация реакция образования полимера, при которой соединение мономеров сопровождается выделением простых низко молекулярных веществ: воды, аммиака (NH_3) и др.
- 3) Сополимеризация – процесс получения полимера из двух или более мономеров разного состава. Свойства сополимеров обычно не являются простой суммой свойств соответствующих полимеров.
- Линейные полимеры – обладают высокоэластичными свойствами, хорошо растворяются в воде. Применение основано на способности образовывать волокна, а значит нити. Полимеры с пространственной структурой, образованной за счет поперечного связывания линейных – сшивка менее эластична и обладает большей твердостью, такой полимер полностью утрачивает растворимость и способен лишь набухать с увеличением во много раз своего объёма. (ВНП)

ВНП – водонабухающие полимеры – для устранения поглощения в проницаемых породах.

- При взаимодействии макромолекулы образуются ассоциаты - надмолекулярные структурны разных размеров и форм супрамолекулярные полимеры – полимерные системы.

Многие полимеры в основной цепи или в боковых ответвлениях содержат полярные группы – это полиэлектролиты.

Полиэлектролиты - полимеры с ионогенными группами $\text{CH}_2\text{C}(\text{COOH})^-$ они бывают:

- -поликислоты
- -полиоснования
- -полиамфолиты

Пример сшитых полимеров – ионообменные смолы и др.

Для тампонирования смолы органические по происхождению высокомолекулярные соединения (ВМС):

- - природные
- - синтетические

Природные:

- Белки - содержат COOH^- карбоновую кислоту, NH_4^+ аммоний,
- Это основа живых организмов: молоко, зерно и др.

Полисахариды – полимерные углеводы состоят из сотен и тысяч моносахаридных звеньев с общей формулой $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_n$

- Наиболее важные целлюлоза и крахмал
- Целлюлоза $[\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_2(\text{CH}_2)_3]_n$
- Крахмал $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_n$

- Синтетические ВМС получают за счет реакции полимеризации и поликонденсации свидетельствуют о том, что цепи полимеров могут состоять из атомов углерода (карбоцепные полимеры) и могут в цепи содержать наряду с атомами углерода, атомы кислорода, азота, серы – гетероцепные полимеры.

Разновидности синтетических полимеров (ВСМ):

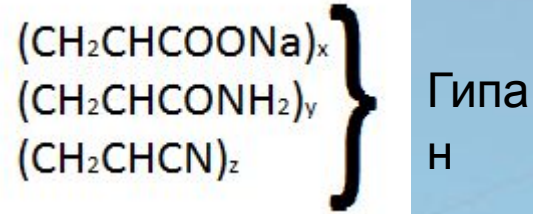
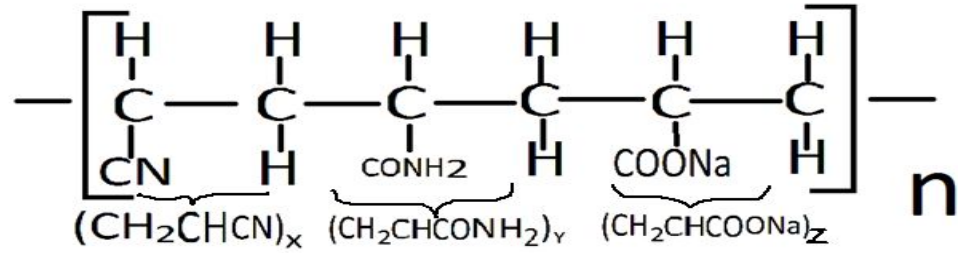
- Карбоцепные полимеры – состоят из атомов углерода(C)
- Гетероцепные полимеры содержащие в цепи полимера наряду с атомами углерода, атомы кислорода, азота, серы. (более сложные соединения) – для создания разновидностей по назначению – например – повышение нефтеотдачи коллекторов – в нефте-газо добыче.



Пример углеродной связи полимера:

Углеродная связь в макромолекуле полимера

(на основе гипана)



связь C – между звеньями

и C-связь – между функциональными группами внутри звена, что создает положительные св-ва:

- стойкость к t⁰-ре

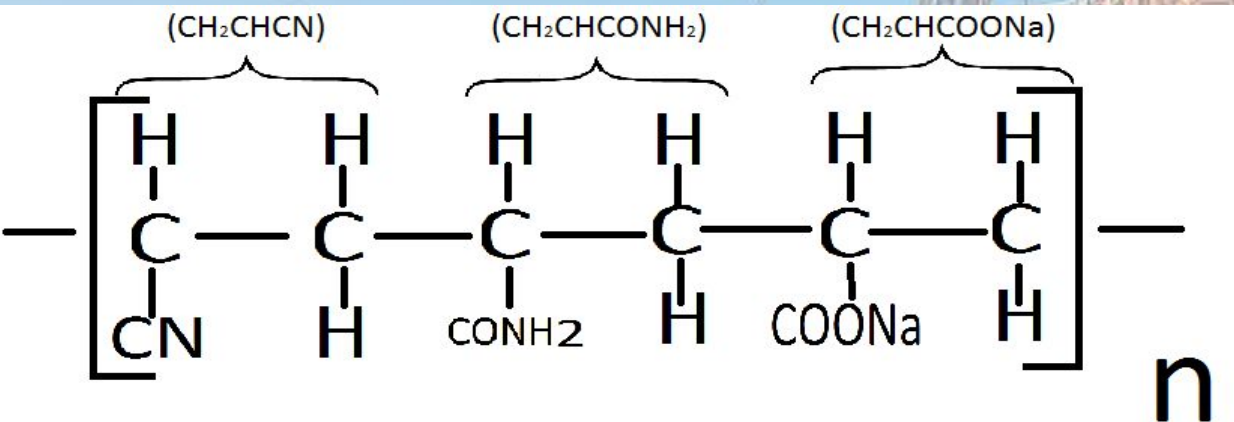
- стойкость к минерализации

но: - Ca⁺² вызывает гелеобразование

Между n звеньями C – связь

Это карбоцепной полимер - связи в молекуле и звеньях через атомы C

Т.е можно разбить на функциональные группы



Функциональные группы в звене полимерной цепи соединяются с помощью углеродной связи