

Модифицированные природные полимеры

Целлюлоза и крахмал – природные полимеры, которые используются для получения модифицированных полимеров.

Свойства модифицированных полимеров отличаются от свойств естественных полимеров: чтобы неионные естественные полимеры (целлюлоза, крахмал) можно было использовать для обработки буровых растворов их модифицируют в полиэлектролиты.

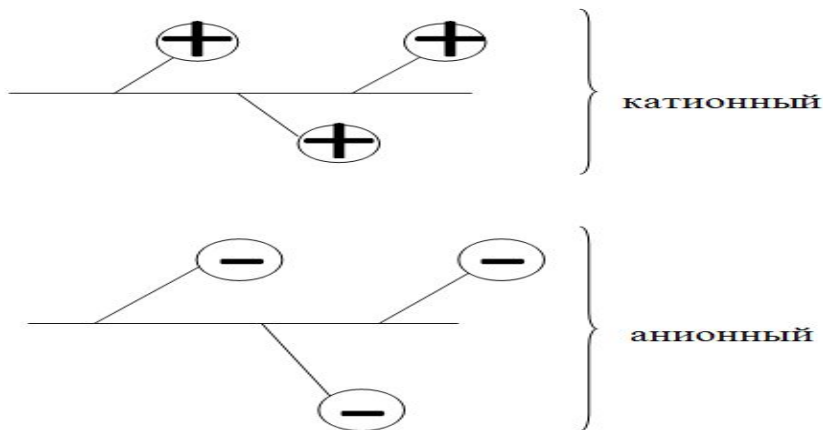
Полиэлектролиты.

Многие естественные полимеры не растворимы в воде – поэтому в исходном виде нельзя применять для обработки буровых растворов; чтобы полимеры растворились в воде, их модифицируют в полиэлектролиты.

Модификация полимеров заключается в изменении повторяющихся составных частей полимеров.

Полиэлектролит – это растворимый в воде полимер, образующий полиионы и ионы с противоположными знаками заряда.

Полиион имеет несколько электрических зарядов вдоль своей полимерной цепочки.

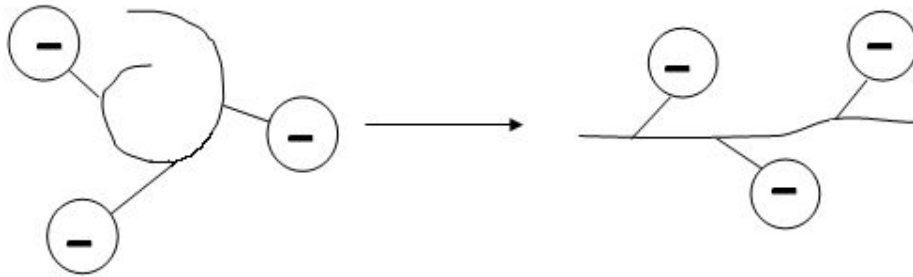


Большинство полимеров, используемых в бурении – анионные. Но есть уже и катионные (ВНИИГАЗ). Эффективность полиэлектролита зависит от количества зарядов в полимерной цепочке, а количество зарядов зависит от следующих факторов:

- концентрация полимера;
- концентрация и распределение ионизируемых групп;
- содержание солей и жесткость воды;
- pH раствора.

если:

- количество зарядов велико, то полимер стремится развернуть цепочку вследствие их взаимного отталкивания



В результате этот полимер полностью растворится, а расстояния между одноименными зарядами максимально увеличиваются. При разворачивании полимер открывает наружу максимальное число зарядов, что позволяет ему связывать частицы глины и загущать жидкую фазу раствора (воду).

· Влияние концентрации полимера

– Полимер в водном растворе находится в развернутом состоянии.

При этом:

- полимер имеет вид не стержня, а завитка – что позволяет удалить одинаковые заряды полимера на максимальное расстояние.
- при малых концентрациях полимер формирует вокруг себя оболочку из 3-4 молекул воды в толщину (при малой концентрации полимера)
- между оболочками действуют силы электрического отталкивания;
- площадь поверхности оболочек увеличивается при разворачивании молекул полимера;
- величина площади поверхности водной оболочки способствует влиянию полимера на вязкость раствора;
- при увеличении концентрации полимера оболочка вокруг него уменьшается – т.к. молекулы воды оттягиваются из слоев;
- вязкость раствора растет по мере того как все большее количество полимера стремится получить водную оболочку из меньшего количества воды; - т.к. молекулы воды связываются полимерами
- в условиях ограниченного количества свободной воды полимеры переплетаются друг с другом – вязкость возрастает. (т.к. молекулы воды связываются полимером)

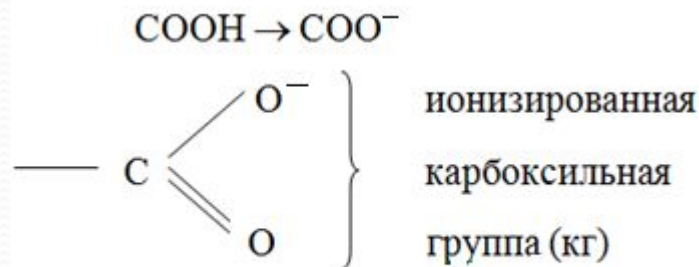
· Влияние pH

Растворимость полимеров зависит от pH. Величина pH определяет степень ионизации функциональных групп расположенных вдоль полимерной цепочки.

Наиболее распространенная функциональная группа полимеров на водной основе – карбоксил – группа $\text{COOH} \rightarrow \text{COO}^-$

Ионизированная карбоксил – группа - COO^- это характерная особенность большинства анионных полимеров – КМЦ, ПАА и ксантановая смола:

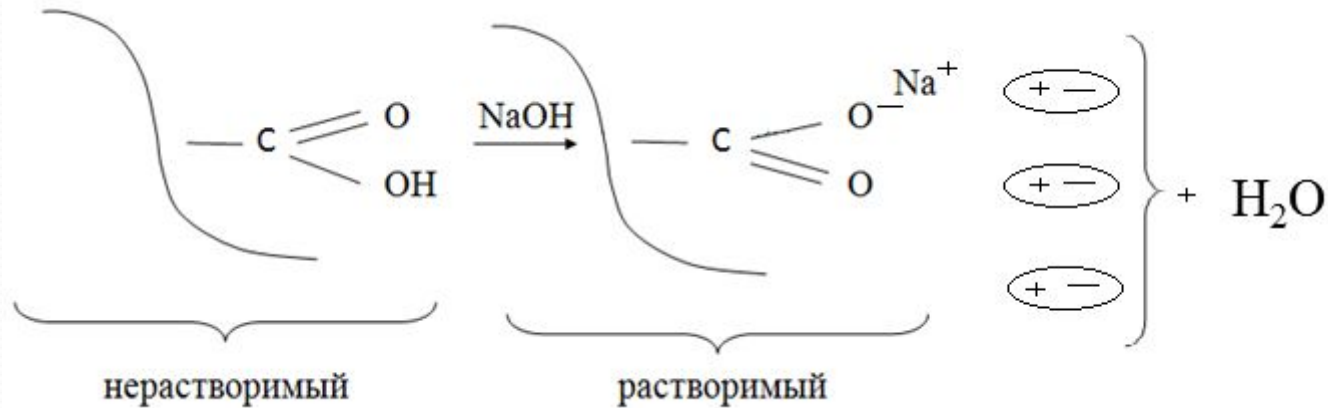
COO^- - ионизированная карбоксил-группа получается за счет выделения H^+ из состава карбоксильной группы



видно, что у кон
двойной связью и один — с отрицательным зарядом.

атом кислорода с

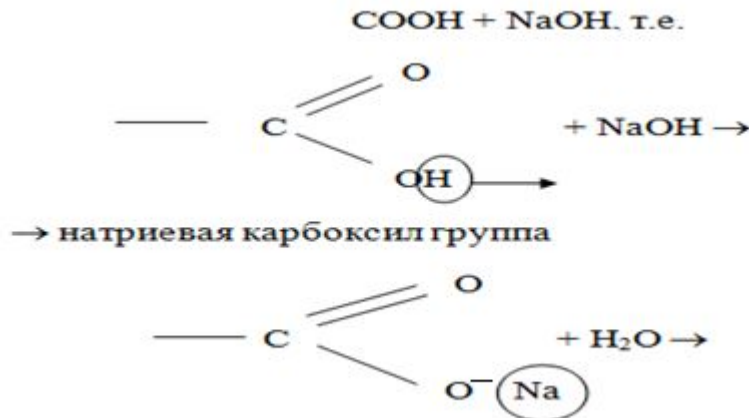
Ионизация происходит при реакции между КГ (карбоксильной группой) и щелочным металлом – NaOH. Полимер становится растворимым при ионизации прежде нерастворимой карбоксил – группы-



Натриевая карбоксил-группа притягивает воду за счет электрических зарядов, расположенных вдоль полимерной цепочки.

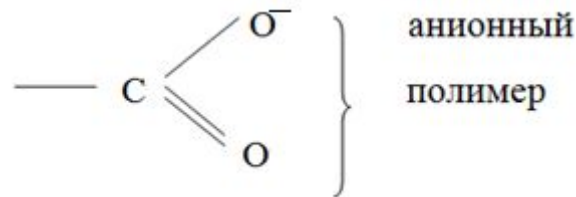
При добавлении полимера в воду из полимерной цепочки освобождается ион Na^+ - оставляя после себя отрицательный заряд – полимер становится анионным, и он способен к гидратации. По мере гидратации полимера растет водяная оболочка вокруг него и увеличивается вязкость. Карбоксил – группы имеют наибольшую растворимость при pH от 8,5 до 9,5. Для ионизации и растворения полимера нужен pH=8,5, что достигается добавлением NaOH.

Ионизация – при реакции карбоксильной группы $\text{COOH} + \text{NaOH}$ т.е.



→ при добавлении к полимеру H_2O из полимерной цепочки освобождается ион Na^+ - оставляя отрицательный заряд – притягивая молекулы воды

→ воды



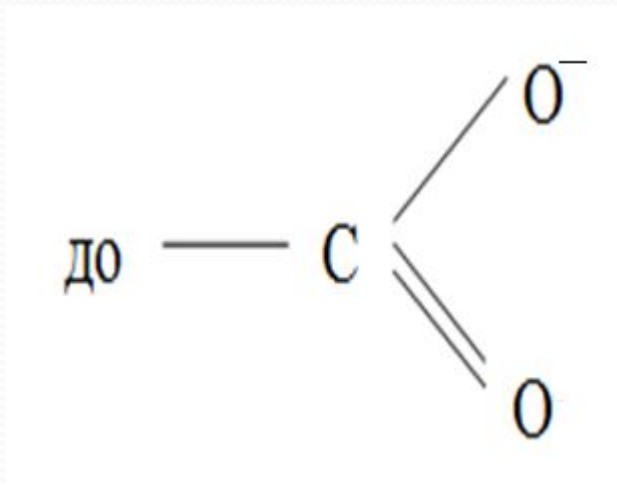
→ гидратация + H_2O – растет водная оболочка...

При слишком большом количестве NaOH характеристики полимера как загустителя ухудшаются, если pH резко упадет и окажется в области кислот (менее 7) карбоксил-группа перейдет в свой исходный вид-карбоксил, (COOH) и полимер потеряет растворимость.

Влияние содержания соли в растворе: прослеживаются следующие закономерности:

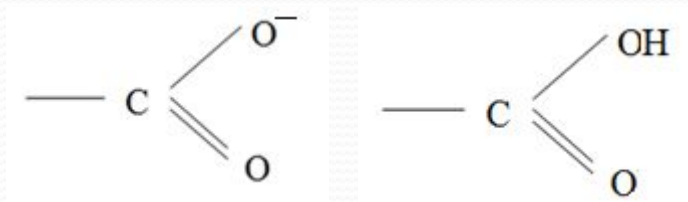
- соленость - играет большую роль при определении эффективности полимера;
- соль сдерживает разворачивание полимеров при его вводе в водный раствор;
- вместо разворачивания и расширения полимер приобретает компактную шарообразную форму – растворимость снижается – глобулизация;
- соль ограничивает количество свободной воды, в которой может гидратироваться и расширяться полимер;
- при увеличении количества соли сокращается количество присоединенной к полимеру воды, а вязкость не увеличивается так резко;

*) При слишком большом количестве NaOH в растворе – раствор избыточно будет ионизирован



и молекул воды окажется недостаточно для их связывания – эффективность полимера как загустителя ухудшается.

При pH- в области менее 7 (т.е. pH резко падает за счет попадания в раствор солей – электролитов, карбоксил перейдет в свой исходный вид,



и полимер теряет растворимость.

- при добавлении соли в пресноводный раствор с полностью раскрывшимися полимерами, наблюдается скачкообразный рост вязкости, т.к. при растворении соли она забирает воду у полимеров, и раствор на некоторое время теряет стабильность – тогда и увеличивается вязкость;
- полимеры переплетаются с частицами бурового шлама и другими полимерами (в супрамолекулярных системах) – и в тоже время они уменьшаются в размерах и возвращаются в исходную шарообразную форму;
- после перехода в шарообразную форму – вязкость значительно снижается;
- обычно эффективность полимеров в соленой воде не так велика – поэтому этот недостаток устраняется увеличением концентрации полимера;
- так для использования РАС – (полианионной целлюлозы) или кстантовой смолы при большой концентрации соли надо концентрацию полимера в растворе увеличить вдвое.