

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
- таннины
- квебрахо
- лигносульфонаты

Основное их действие

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

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 поведения конкретного полимера весьма сложные и часто незначительные и их взаимовлияние отражается, в разнообразии областей применения полимеров.*

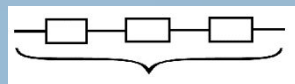
*Молекулярная масса и длина полимеров цепи: ее можно менять, ограничивая число концевых групп или путем химического обрыва длинных цепей.*

- 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  $^{12}\text{C}$ .
- 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 микромолекулы связана со степенью полимеризации:
- $M(\text{макропол}) = M(\text{звена}) \cdot n$
- $n$  – 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  $(\text{C}_2\text{H}_4)$  имеют молекул. массу 28000, а 3N молекул – 140000, тогда м.м. этого полимера будет найдена следующим 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:
- $n_{\text{ср}} = M_{\text{ср}}(\text{полим}) / M(\text{C}_2\text{H}_4) = 112000 / 28 = 4000$
- 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 указан М.М. его, то зная массу его звена можно найти среднечисловое значение степени полимеризации:
- $n_{\text{ср}} = M(\text{полим.}) / M(\text{звена})$
- 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.



Полимеры вещества:

- с идентичными группами



Полимер (CH<sub>2</sub>CHCN-ПНАК) n- звеньев в цепи

- с различными группами



n-звеньев в цепи

Составные этих групп определяют свойства полимера:

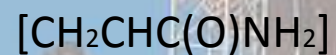
-флокулянт

-загуститель

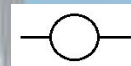
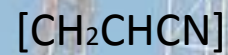
-понижитель фильтрации



акрилат



акрилами



акриланитрил

Свойства зависят от их соотношения



C – углеродная связь в звеньях

n -число звеньев повторяется

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:**

- OH гидроксильная группа
- R1-O-R2 эфирная группа(OCH3) в КМЦ
- O-R1 эфирная
- Например чаще O-CH3 эфирная
- CnHm - метил CH3
- C-NH2 амидная группа
- R -CnHm углеводородный

Не являются носителями зарядов

**б) 2 вид анионные** – несут отрицательный заряд

- COO<sup>-</sup> →COONa карбоксильная группа
- SO<sub>2</sub>O<sup>-</sup> → SOONa – сульфоновые соединения
- C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sup>-</sup> →C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>OH – фенольные (фенол)
- SO<sub>3</sub>H → SO<sub>3</sub><sup>-</sup> - сульфатная
- RCOOH – кислота органическая →COOH →COO<sup>-</sup>
- PO<sub>3</sub><sup>=</sup> →HPO<sub>3</sub> – фосфатная группа

**в) 3-й вид катионные**

- NH<sub>4</sub><sup>+</sup> – аминогруппы (органокатион)
- Более строгая классификация полимеров

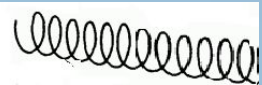
Класс	Группа	
	Название	Формула
1 класс. неионогенные	Гидроксильная	-OH
	Эфирная	R <sub>1</sub> -O-R <sub>2</sub> -O-CH <sub>3</sub>
	Эфирная амидная (кмц)	-C-NH <sub>2</sub>
2 класс. анионные	Фенольная	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> OH → C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O <sup>-</sup>
	Карбоксильно-гидроксильные	COOH → COO <sup>-</sup>
	Сульфатная группа	-SO <sub>2</sub> OH → SO <sub>2</sub> O <sup>-</sup>
	Фосфатная	-SO <sub>3</sub> H → SO <sub>3</sub> <sup>-</sup> -PO <sub>3</sub> H-PO <sub>3</sub> <sup>-</sup>
3 класс. катионные	Аминная	-NH <sub>3</sub> → NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>

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



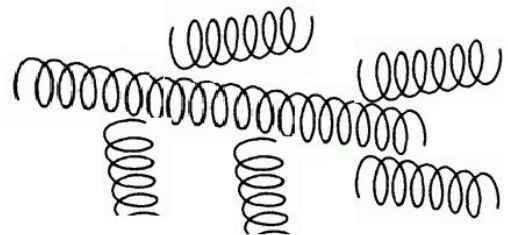
Структура молекул – характерное распределение структурных элементов в молекуле

-линейная [КМЦ+модиф., ЧГПАА.]



-

Разветвленная

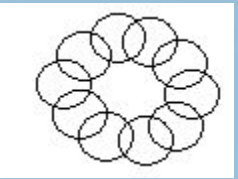


-

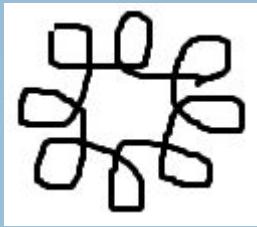


5. Конформация молекул полимеров. Конформация это расположение в пространстве атомов, и функциональных групп образующих молекулу:

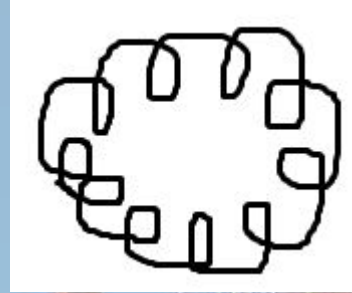
а) Глобулизированная (свернутая) конформация



глобула

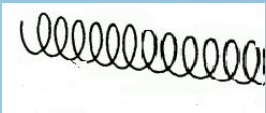


глобула



Свернутая  
глобула

б) Развернутая - конформация



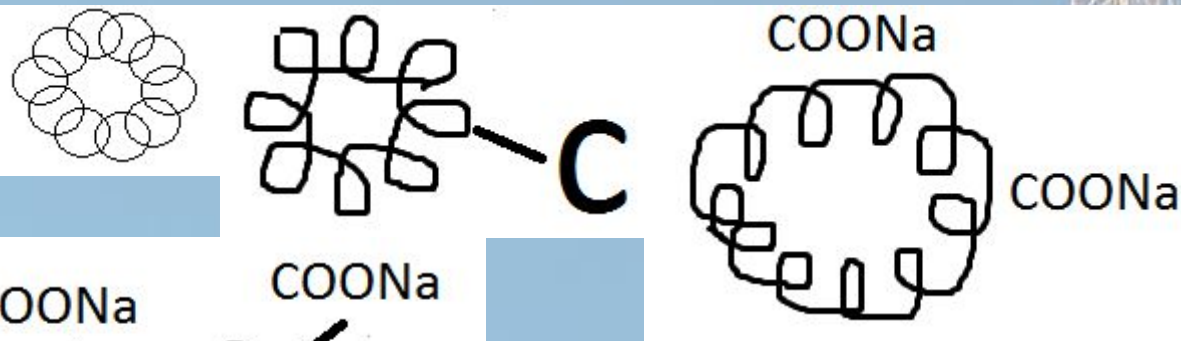
- Обеспечивает более эффективное действие реагента.

- Образует более толстую защитную оболочку вокруг глинистых частиц.

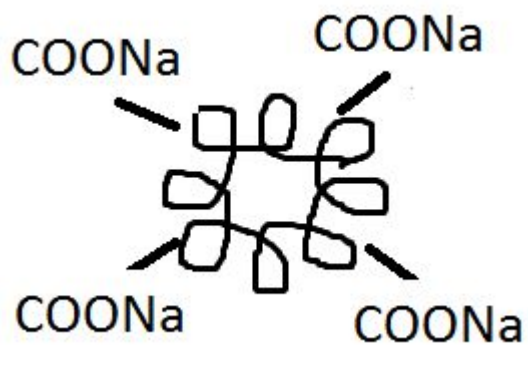


## Механизм конформации.

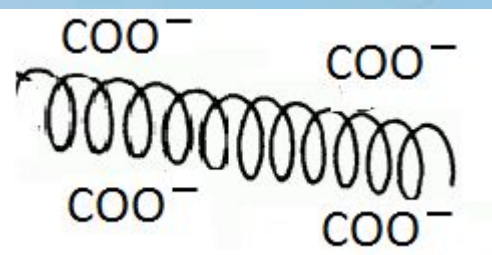
- если получена глобула из молекулы полимера (например при заметной минерализации по  $\text{Ca}^{++}$ ) то молекула полимера сворачивается, и на поверхности Глобулы выделяются функциональной группы  $\text{COONa}$ (когда нет  $\text{Ca}^{+2}$ )



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



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



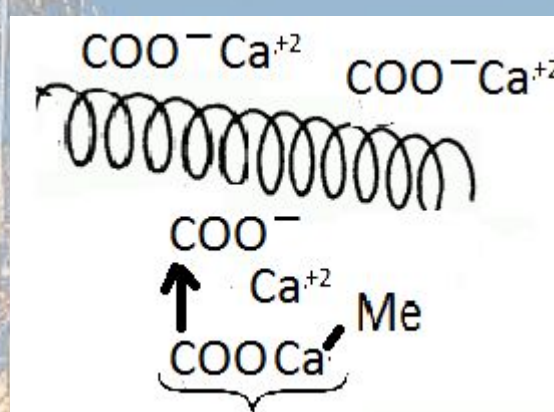
Очевидно, вытянутая спираль!

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

## Классификация защитных коллоидов

Структура молекул	Класс полимеров	
	Неионогенные	Анионоактивные электролит
Линейная	Оксиэтилцеллюлоза (ОЭЦ)	Карбоксилметилцеллюлоза (КМЦ)
	Полиокриломид (ПАА)	Полианионной целлюлозы (ПАЦ) Полиакрилаты (гипан и др)
Разветвленная	Крахмал (МК-1; ЭК-1 др.)	Биополимеры+гуматы, производная лигнина
	Но есть уже и катионные полимеры (содержащие в макромолекулах амминогруппы $\text{NH}_4^+$ )	

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



Образует

Карбоксилат  $\text{Ca}^{+2}$

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



Глобул  
а

Так как выделившиеся функциональные группы  $\text{COONa} \rightarrow \text{COO}^- + \text{Na}^+$ , а  $\text{Ca}^{+2}$  присоединяется к  $\text{COO}^- \rightarrow \text{COOCa}$  - силы отталкивания уменьшают - спирали переходят в глобулу



## 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  $\alpha$ -аминокислоты. Белки обладают амфотерными свойствами т.к. содержат группы

$\text{COOH}$ – карбоксил

$\text{NH}_2$  –амид

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

ВМС – синтетические высокомолекулярные соединения

- 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 ультрамикроретерогенных 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.

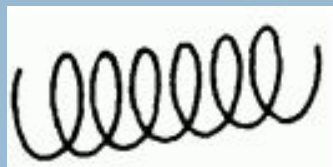
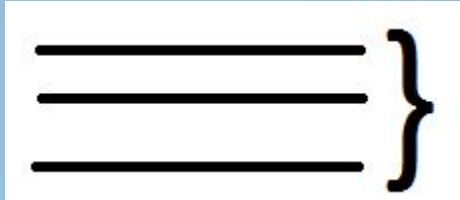
Многokrратно повторяющиеся в микромолекуле одинаковые группы атомов - это структурные звенья.

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

Молекулы полимеров могут иметь различную геометрическую форму:

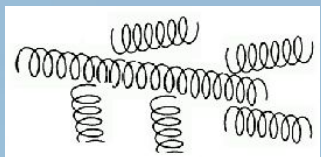
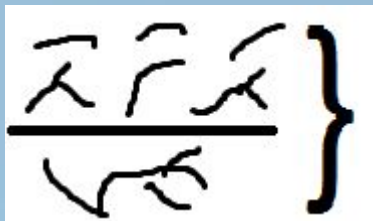


а)  
)



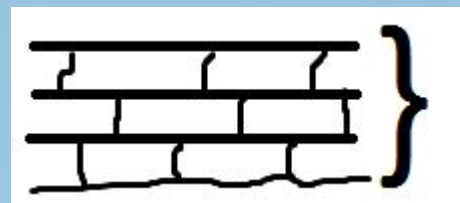
Линейны  
е

б)

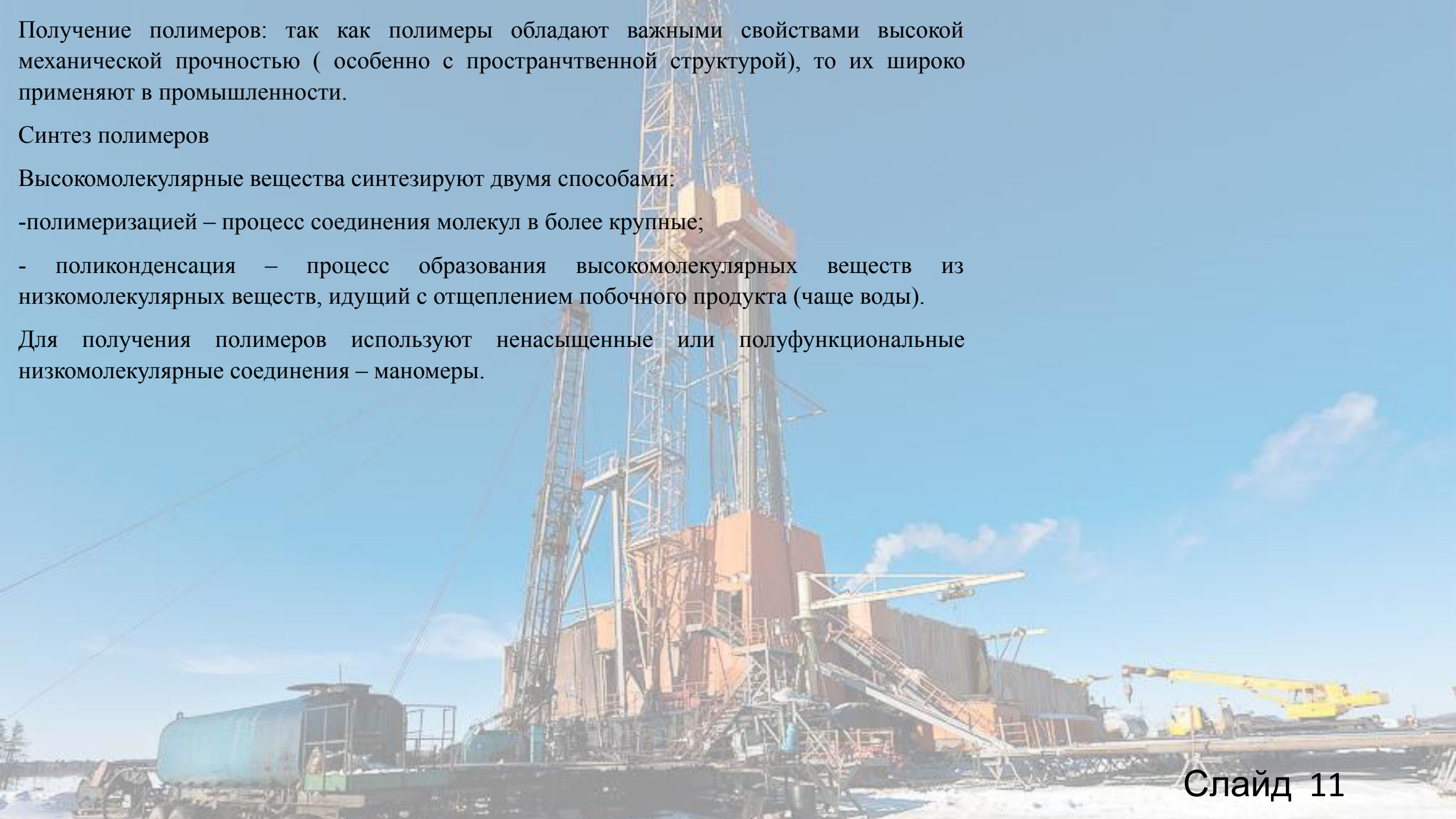


Разветвленн  
ая

в)



Пространственна  
я



Получение полимеров: 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.

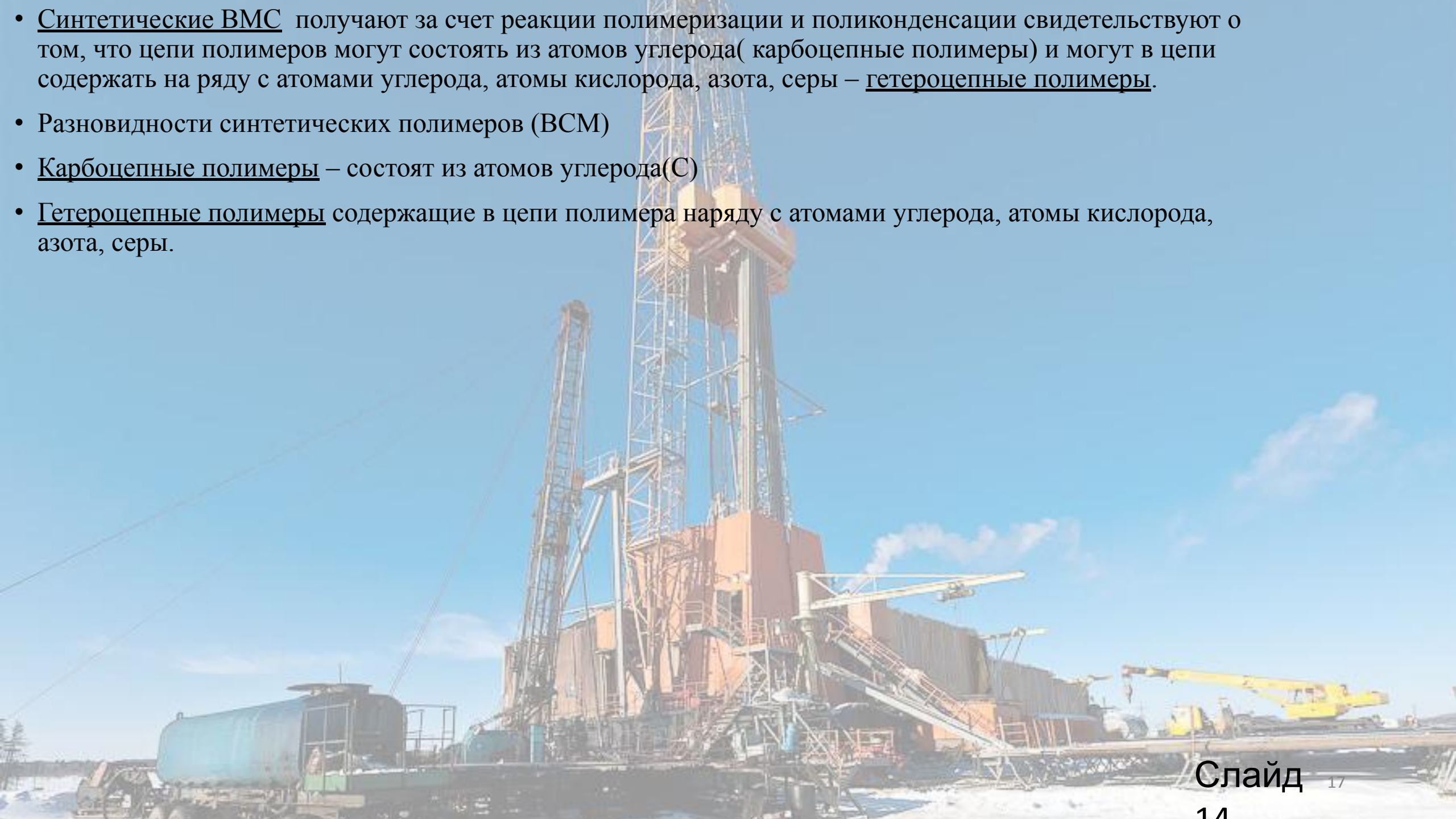


- Методы синтеза полимеров основаны на реакциях полимеризации и поликонденсации.
- 1) Полимеризация - реакция соединения молекул мономера в результате которой образуются молекулы, не отличающиеся по составу от исходного мономера.
- Эта реакция не сопровождается выделением побочных продуктов типичная 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 ( $\text{NH}_3$ ) 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.
- При взаимодействии макромолекулы образуются ассоциаты - надмолекулярных структурных размеров и форм из макромолекулярные полимеры.

- Полиэлектролиты - полимеры с ионогенными группами  $\text{CH}_2\text{CHOON}^-$  они бывают:
  - -поликислоты
  - -полиоснования
  - -полиамфолиты
- Пример сшитых полимеров – ионообменные смолы и др.
- Для томпонирования смолы органические по происхождению высокомолекулярные соединения (ВМС):
  - - природные
  - - синтетические
- Природные:
  - · Белки - содержат  $\text{COON}^-$  карбоновую кислоту  $\text{NH}_4$  аммоний
  - · 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 целлюлозе и крахмал
- Целлюлоза
- $[\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_2(\text{CH})_3]_n$
- Крахмал
- $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{C}_5)_n$

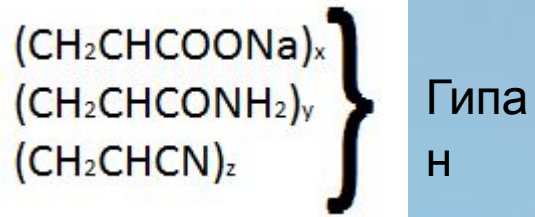
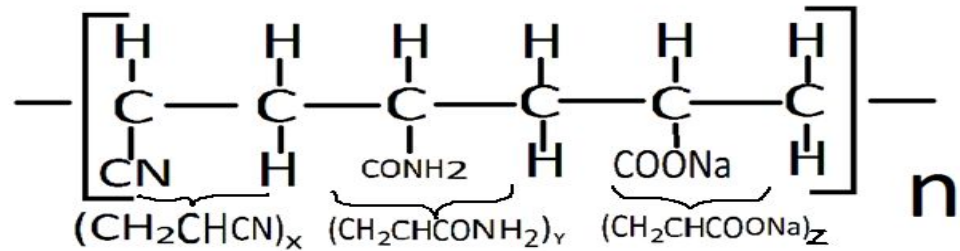


- Синтетические ВМС получают за счет реакции полимеризации и поликонденсации свидетельствуют о том, что цепи полимеров могут состоять из атомов углерода( карбоцепные полимеры) и могут в цепи содержать на ряду с атомами углерода, атомы кислорода, азота, серы – гетероцепные полимеры.
- Разновидности синтетических полимеров (ВСМ)
- Карбоцепные полимеры – состоят из атомов углерода(С)
- Гетероцепные полимеры содержащие в цепи полимера наряду с атомами углерода, атомы кислорода, азота, серы.



# Углеродная связь в макромолекуле полимера

(на основе гипана)



Между звеньями С – связь

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

Т.е можно разбить на функциональные группы

