

УДК 544.7—622.24.06

ЭЛЕМЕНТЫ ТЕРМОДИНАМИКИ ПРОМЫВОЧНЫХ СИСТЕМ. Вахрушев Л.П., Лушпеева О.А., Беленко Е.В.— Екатеринбург, 152 с.

Рецензенты:

Крылов Виктор Иванович, доктор технических наук, профессор, Российский Государственный университет нефти и газа им. И. М. Губкина.

Тимохин Иван Максимович, доктор химических наук, профессор, Всероссийский научно-исследовательский геологический нефтяной институт (ВНИГНИ), Апрелевское отделение

Рассмотрена взаимосвязь между коллоидно-химическими характеристиками буровых растворов и их технологическими свойствами с использованием методов химической термодинамики открытых дисперсий. Центральное положение в книге занимает теория гидрофобных взаимодействий, позволяющая выявлять и объяснять факторы устойчивости полимер-глинистых и водно-полимерных растворов. Приводятся примеры использования теоретических основ и методов математического моделирования для регламентирования состава и создания новых типов промывочных жидкостей.

Книга предназначена для научных, инженерно-технических работников нефтегазодобывающей промышленности, занимающихся вопросами создания и совершенствования систем буровых растворов, а также может быть полезна преподавателям, аспирантам и студентам вузов.

ISBN 5—93695—019—0 © Вахрушев Л.П., 2003
Лушпеева О.А., 2003
Беленко Е.В.

СОДЕРЖАНИЕ

Введение	4
1. Гидрофобные взаимодействия: новый взгляд на водные промышленные дисперсии	5
2. Основы термодинамики современных промывочных систем. О возможности создания стабильных высокоингибируемых растворов	22
3. Применение ПАВ для ингибирования набухания глинистых минералов. Теория гидрофобных взаимодействий	27
3.1. Понятие о реверсивных структурах	27
3.2. Концепция «мягкого» ингибирования. Гетероадагуляционные растворы. Логический анализ смазочных композиций	41
3.3. Гидрофобная модификация недиспергирующих буровых растворов неионогенными ПАВ	64
4. Прикладное значение теории гидрофобных взаимодействий	75
4.1. Оценка эффективности первичного вскрытия продуктивных пластов	75
4.2. Статистические расчеты промывочных систем	83
4.3. Интерполиэлектролитное комплексобразование в полимер-глинистых растворах	102
4.4. Реверсионные системы буровых растворов	135

ВВЕДЕНИЕ

Эта книга является результатом переоценки сложившихся теоретических представлений на структуру и свойства промывочных жидкостей. Авторы прослеживают связь между коллоидно-химическими характеристиками буровых растворов и их технологическими параметрами. Для этого применяются методы химической термодинамики открытых дисперсных систем, стабилизированных глинистым или полимерным структурообразователем.

Основное внимание уделяется исследованию факторов устойчивости промывочных дисперсий. Так, если глинистые растворы успешно описываются теорией Дерягина-Ландау (динамическое равновесие сил электростатического отталкивания и Ван-дер-Ваальсового притяжения коллоидных частиц), то при переходе к полимер-глинистым и водно-полимерным растворам большую роль играют синергетические эффекты, являющиеся признаком нелинейной зависимости термодинамических функций от степеней свободы системы. Авторы высказывают обоснованное предположение о том, что основным стабилизирующим фактором в полимерных системах являются гидрофобные взаимодействия, имеющие энтропийную природу. Такие взаимодействия происходят между неполярными участками макромолекул полимеров и приводят к появлению разнообразных пространственных структур, оказывающих решающее влияние на технологические параметры буровых растворов. Упорядочить данные представления позволяет прикладная теория гидрофобных взаимодей-

ствий, основные положения которой занимают в книге центральное место.

Большое внимание уделяется прикладным аспектам теории гидрофобных взаимодействий для решения конкретных задач по регламентированию состава и разработке новых типов промывочных систем. Приводятся примеры математического моделирования и статистических расчетов технологических параметров растворов на основе представлений о квазикристаллическом строении диссипативных структур, существующих в неравновесных водно-полимерных системах.

Важнейшим результатом приложения теории гидрофобных взаимодействий является конструирование новых типов промывочных эмульсий с обратимо реверсируемой дисперсной фазой. Реверсионный раствор представляет собой микроэмульсию кубического типа, стабилизированную полимером, и обладает весьма высокой технологической эффективностью, сравнимой с растворами на нефтяной основе.

1. ГИДРОФОБНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ: НОВЫЙ ВЗГЛЯД НА ВОДНЫЕ ПРОМЫШЛЕННЫЕ ДИСПЕРСИИ

Большинство современных промывочных жидкостей, предназначенных для бурения в осложненных условиях, представляют собой композиции дорогостоящих химических реагентов узко специфического действия. Например, биополимер отвечает за структуру и эффективную реологию, продукты этерификации целлюлозы и крахмала обеспечивают ингибирование набухания глинистых пород и низкую фильтрацию, комплексы ПАВ с растительными жирами и маслами — отличные смазки для пресных сред. Однако, существует целый ряд явлений, не укладывающихся в привычную технологическую схему и слабо используемых при разработке современных промывочных систем. Важнейшими из них являются всевозможные синергетические эффекты, представляющие собой совокуп-

ность неаддитивных влияний компонентов системы на технологические свойства результирующей дисперсии.

Так, при стабилизации глинистых суспензий полимерными реагентами, отличающимися молекулярными массами (M_r), а также количеством и зарядом функциональных групп, наблюдается взаимно индуцированное улучшение различных технологических параметров буровых растворов. В качестве таких полимерных композиций обычно выступают смеси, в которых участвуют, с одной стороны, полианионные реагенты, использующиеся в качестве стабилизаторов (КМЦ, гипан, метас), а с другой — неионогенные (полиоксиэтилен (ПОЭ)) или низкогидролизованнные (полиакриламид (ГПАА)) высокомолекулярные продукты, обладающие ингибирующим, смазочным или флокулирующим действиями. В работе [1] отмечено, что использование бинарной полимерной композиции КМЦ и ГПАА приводит к синергетическому повышению эффективной вязкости ($\eta_{эф}$) раствора, что, в свою очередь, увеличивает выносящую способность и способствует стабилизации стенок скважины. Кроме того, значительный рост $\eta_{эф}$ наблюдается также в растворах ГПАА при повышении содержания глинистой фазы, структурирующей систему за счет образования полимер-глинистых пространственных сеток. В работах [2, 3] при одновременном использовании ГПАА и КМЦ было обнаружено взаимное улучшение ингибирующих свойств раствора в сочетании с повышением антифильтрационных характеристик. Применение же смесей ГПАА с гидролизованным полиакрилонитрилом (гипаном) оказывает значительное антидиспергирующее действие, позволяя добиться оптимальных реологических характеристик при минимальной водоотдаче раствора. Аналогичным действием обладают смеси КМЦ и ПОЭ, а также КМЦ и метаса, синергетически повышающие вязкостные и структурно-механические свойства буровых растворов [3]. Общим является тот факт, что при оптимизации промывочных систем для новых геолого-технических условий бурения не учитываются межполимерные взаимодействия, что не позволяет, например, объяснить наблюдаемое синергетическое улучшение ин-

гибрирующих и смазочных свойств бинарными полимерными композициями.

Авторы стремились показать, как изменение традиционной точки зрения на физико-химическую природу промывочных дисперсий позволило сформулировать новую технологическую идею, основанную на приложении теории неравновесных процессов и синергетических межреагентных взаимодействиях. Громадное большинство синергетических явлений обусловлено гидрофобными взаимодействиями между неполярными участками макромолекул в полярных растворителях. Несмотря на значительный прогресс в этой области коллоидной химии, ее теоретическая составляющая все еще далека от совершенства. что связано с непрерывным возрастанием биологического статуса гидрофобных взаимодействий, исследования их роли в построении супрамолекул и в определении скоростей и механизмов химических реакций в водных средах и др. [4, 5]. Так как большинство полимерных реагентов функционирует в водной среде, то взаимодействие составляющих их мономеров с водой определяет пространственную конформацию макромолекулы в целом.

Рассмотрим свойства воды более подробно. Молекула воды является диполем из-за своей асимметрии. В водном растворе атом кислорода располагается как бы в центре тетраэдра, в двух вершинах которого находятся атомы водорода. Две пары электронов кислорода, не участвующие в образовании валентной связи, находятся на вытянутых sp^3 -гибридных орбиталях, оси которых направлены к двум вершинам тетраэдра. Эти электронные пары несут отрицательный заряд и притягивают атомы водорода двух соседних молекул, то есть образуют водородные связи. Благодаря этим взаимодействиям в жидкой воде формируются ассоциации молекул, называемые *кластерами*. Структура кластеров сходна со структурой льда. Однако эта кристаллическая решетка отличается определенной «рыхлостью». Вместе с тем, даже после полного таяния льда в жидкой фазе воды сохраняются льдоподобные структуры — кластеры (расчеты показывают, что если бы их не было, то плотность жидкой воды была бы ≈ 1.8 г/мл, вместо 1.0 г/мл).

Наличие в воде кластеров подтверждается данными рентгенографических исследований. Между неструктурированной водой и кластерами постоянно осуществляется обмен молекулами, так что в среднем время жизни кластера составляет 10^{-10} с. При 20°C в воде доля несвязанных в кластеры молекул составляет 29.5%. С увеличением температуры средний размер кластера уменьшается, и доля несвязанных молекул возрастает (именно плавлением кластеров объясняется аномально высокая теплоемкость воды).

В воде хорошо растворяются такие органические соединения, которые содержат полярные группы и способны вступать в диполь-дипольное взаимодействие с молекулами воды или образовывать с ними водородные связи. Такими, в частности, являются гидроксильная (ОН), карбонильная (СО), амино (NH_2) и другие функциональные группы. Напротив, неполярные соединения плохо растворимы в воде. Физические причины этих явлений были выяснены после измерения термодинамических параметров процессов растворения. Было установлено, что в случае плохой растворимости углеводорода в воде, изменение свободной энергии положительно, и, следовательно, энтропия системы уменьшается.

При растворении в виде ионов H^+ и OH^- и небольших полярных молекул энтальпийный вклад превосходит энтропийный и $\Delta G < 0$. То же самое имеет место в случае многих небольших полярных молекул (молекулы благородных и органических газов, например, метана), которые хотя и слабо взаимодействуют с молекулами воды, но приводят к значительным изменениям pH , так как идеально вписываются в ажурную решетку воды и повышают координационное число молекул воды на 3—4, не препятствуя при этом образованию всех четырех возможных H -связей с соседними молекулами воды. Поэтому хотя ΔS в этом случае отрицательно и велико, но все же вклад ΔH значительнее, чем и обусловлена большая стабильность газовых кристаллогидратов [6—8]. Исключительно устойчивые кристаллогидраты образуются также большими органическими

молекулами, имеющими, кроме неполярной группы, еще и полярную, превышающую величину ΔH . Например, гидрат окиси тетрабутиламмония плавится лишь при 30°C , гидрат фторида тетрабутиламмония — при 25°C [9, 10]. Однако, в случае больших неполярных молекул — углеводов, неполярных групп многих аминокислот и др. — энтальпийный вклад в свободную энергию растворения меньше энтропийного, так как не все окружающие их молекулы воды могут образовать максимальное число H-связей. Многие молекулы могут образовать лишь одну или две H-связи, но в то же время они сильно иммобилизованы и вносят большой отрицательный вклад в энтропию. В результате свободная энергия их растворения в воде положительна, а, соответственно, и растворимость низка [11].

Необходимо подчеркнуть еще раз то обстоятельство, что низкая растворимость неполярных молекул обусловлена отнюдь не тем, что энергия их Ван-дер-Ваальсовых взаимодействий друг с другом больше, чем с молекулами воды, а тем, что присутствие их приводит к слишком термодинамически неблагоприятным изменениям в структуре воды — ее упорядочению, вода же стремится снизить влияние этих молекул за счет уменьшения взаимных контактов. Прямыми физическими исследованиями было показано, что при этом происходит увеличение доли кластеров. При растворении молекулы углеводов встраиваются в полости внутри тетраэдрических ячеек кластеров и вытесняют оттуда неструктурированную воду. Последняя образует новые кластеры, и упорядоченность системы увеличивается, а значит, энтропия уменьшается. Поэтому гидрофобные взаимодействия являются результатом свойств воды, а не каких-то особых сил, связывающих неполярные группы друг с другом. Таким образом, ассоциация неполярных молекул в воде за счет гидрофобных взаимодействий определяется выталкивающим действием воды на неполярные соединения, что обусловлено тенденцией молекул воды к достижению состояния максимальной неупорядоченности.

Таким образом, гидрофобные взаимодействия можно определить как нековалентную ассоциацию неполярных молекул в полярных средах [12]. Введение в воду посто-

ронных веществ, как электролитов, так и неэлектролитов, может нарушить ее структуру. Если молекулы добавки гидратируются, они конкурируют с молекулами воды за образование внутримолекулярных водородных связей и, таким образом, нарушают ее структуру [13, 14]. Помещение же в воду неполярных молекул приводит к тому, что вокруг них происходит образование гидратных оболочек: вследствие наличия отталкивания между неполярной молекулой и молекулами воды последние увеличивают взаимопритяжение за счет образования дополнительных межмолекулярных водородных связей. Это представление основано на экспериментальном факте убыли энтропии при растворении низших насыщенных углеводов в воде [15, 16]. Впрочем, другие авторы [17] исходят из факта существования гидратов углеводородных газов, клатратов и трактуют гидрофобную гидратацию как образование клатратной структуры воды вокруг неполярных молекул. Растворение неполярных молекул в воде с последующей гидрофобной гидратацией следует считать результатом проникновения в готовые полости, дефекты сетчатой структуры воды. Малым числом таких дефектов и объясняется низкая растворимость гидрофобных соединений в воде [18].

Гидрофобные взаимодействия привлекают все возрастающее внимание [19, 20] по той причине, что в биологических макромолекулах имеется большое количество групп, которые должны приводить к возникновению такого эффекта, а, следовательно, и конформация макромолекул в целом существенно должна от них зависеть. Так, гидрофобные взаимодействия в белках впервые рассмотрел Кауцман [21], затем более подробно исследовали Немети и Шерага [22], которые произвели подсчет величин такого рода взаимодействий для разных случаев.

Примечательна необычная зависимость величины гидрофобной связи от температуры, отмеченная впервые Немети и Шерага [22], — повышение температуры приводит к усилению гидрофобной связи. Это следует из того, что чем выше температура, тем меньше упорядочивающее влияние неполярных молекул на воду и тем меньше количество оставшихся Н-связей, а, следовательно, меньше и те

положительные изменения энтальпии и энтропии, которые имеют место при образовании гидрофобной связи. При достаточно высоких температурах энтальпия образования гидрофобной связи делается даже отрицательной.

Эндотермический характер образования гидрофобной связи приводит к тому, что она усиливается с повышением температуры (в случае лейцин — изолейцин усиление связи происходит вплоть до температуры 58°C). Необходимо особенно подчеркнуть вывод, отсюда непосредственно следующий: разрыв гидрофобной связи — процесс экзотермический, и экзотермичность его снижается с понижением температуры. Экзотермичность процесса разрыва гидрофобной связи сопровождается образованием большого количества Н-связей в воде.

Очевидно, что в макромолекулах гидрофобные связи должны приводить к такого рода компактным конфигурациям, которые дают наименьшее число контактов неполярных групп с окружающей водой. Иначе говоря, по Кауцману [21], устойчивыми будут конформации макромолекул, упорядочивающее действие которых на воду минимально. Это, в основном, различные компактные структуры: β -складчатая структура, α -спираль, гидрофобные ядра и др. в белках, двойная спираль в нуклеиновых кислотах.

Существует и противоположная точка зрения, развиваемая Клотцем [23, 24], согласно которому вокруг неполярных групп возникают упорядоченные структуры воды, наподобие газовых гидратов, причем, если таких групп много, как это имеет место, например, на поверхности макромолекул, то возникает эффект их кооперативного взаимодействия, приводящий к стабилизации структуры обширного слоя воды. По Клотцу, наиболее устойчивой будет конформация макромолекулы, допускающая наибольшее упорядочение воды возле макромолекулы.

Основная причина возникновения двух диаметрально противоположных точек зрения заключается в различной оценке знака ΔG — изменения свободной энергии при образовании контакта неполярных групп макромолекулы с водой. Согласно Кауцману, величина ΔG — положительная, то есть контакт нежелателен. По Клотцу величина ΔG — отри-

цательна, то есть энтальпийный выигрыш за счет большего числа Н-связей в воде превосходит энтропийный проигрыш, а поэтому контакт желателен.

В настоящее время большое распространение получила точка зрения Кауцмана, хотя ее все же нельзя считать бесспорной, так как далеко не во всех случаях очевиден положительный знак ΔG . В частности, если рассматривать упорядочивающее воздействие макромолекулы вообще, а не только лишь возле неполярных групп, то нельзя упускать из виду, что упорядочивающее действие проявляют также и боковые неполярные цепи с концевой полярной группой или просто полярные группы, а также H^+ и OH^- ионы, и во всех этих случаях величина ΔG отрицательна.

Поэтому правильнее говорить, что макромолекула принимает конфигурацию, в которой наилучшим образом проявляются противоположные тенденции различных групп, так что результирующая свободная энергия отрицательна.

Необходимо иметь в виду, что если часть групп порождает гидрофобные связи, стремящиеся сделать структуру более компактной и лишь частично упорядочивающие воду, то вторая часть групп в основном упорядочивает воду и обеспечивает растворимость макромолекулы в воде. Оценить вклад одной и второй тенденции можно лишь на основе конкретных экспериментальных данных по взаимодействию макромолекул с водой. Однако, влияние воды на макромолекулу не односторонне и, как уже говорилось, само по себе оно возможно лишь вследствие изменения состояния воды под воздействием макромолекулы. К сожалению, детально о состоянии воды возле поверхности макромолекулы известно мало. Основная причина этого заключается в том, что воздействие макромолекулы на воду весьма сложно и порождает весьма многообразные изменения её состояния, сосуществующие в небольшом объеме возле макромолекулы. Так, согласно [25], структура воды зависит не только от того, стабилизируется ли она возле полярной или неполярной группы, но и от пространственного расположения этих групп. Экспериментального подхода для детального исследования столь сложной системы

до сих пор нет, обычное же описание с помощью какого-либо одного глобального параметра заведомо далеко не полно и не может передать структурных, термодинамических и кинетических отличий микрофаз воды возле макромолекул. Тем не менее, в настоящее время часто пользуются таким параметром, как «гидратация», характеризуя с его помощью взаимодействие макромолекул с водой. Под «гидратацией» обычно подразумевается $t\theta$ количество воды, которое находится под «достаточно сильным влиянием» макромолекулы (что само по себе весьма неопределенно). Если «влияние» описывается в терминах подвижности; то гидратированной водой считается вода с пониженной подвижностью или «связанная» вода (под термином «связанная вода» здесь не подразумевается вода, механически включенная в полости макромолекулы или сетку хаотического клубка и движущаяся с ним как единое целое, хотя в аспекте гидродинамики макромолекул она — тоже «связанная»). Количественно подвижность молекул воды может быть оценена по самодиффузии, электропроводности, по данным ядерного магнитного резонанса и дисперсии диэлектрической проницаемости. Однако, пока ни один из перечисленных методов не дал, из-за сложности интерпретации экспериментальных данных, достаточно однозначной информации о состоянии воды возле макромолекулы.

Второй подход в оценке взаимодействия воды с макромолекулой заключается в определении термодинамических параметров этого взаимодействия либо по кривым сорбции и десорбции паров воды [26], либо по теплотам смачивания $\{HO\}$, либо калориметрически — по теплотам плавления замороженных растворов. Последний метод имеет то преимущество, что посредством его можно оценить изменение состояния самой воды в присутствии макромолекулы, дифференцируя его от эффектов, связанных с изменением состояния макромолекул при взаимодействии их с водой. Полагая, что связанная вода термодинамически мало отличается от льда, из дефицита теплоты плавления воды в растворе можно рассчитать количество молекул воды, не участвующих в плавлении, а следовательно,

«замороженных» присутствием макромолекул. Конкретность этой операции представляет определенные удобства и, к тому же, намечает путь непосредственного определения понятия связанной воды — под связанной водой можно подразумевать воду, которая не вымораживается при охлаждении, не плавится при последующем прогреве раствора. Фактически, это одно из первых определений связанной воды и — хотя в нем несколько упрощенно подразумевается, что вода находится либо в «связанном», либо только в «свободном» состоянии — до сих пор оно является наиболее удобным из-за своей определенности. К тому же, упорядочивающее влияние макромолекул на воду, по видимому, действительно сосредоточено в весьма компактном пограничном слое, а не «размазано» по всему объему, т. е. эффект дальнего действия отсутствует. Последнее следует из того, что в концентрированных растворах макромолекул вообще нет свободной воды, которая бы замерзала при охлаждении; появляется же она лишь при наличии в растворе воды больше критического количества, которое и определяет величину гидратации.

Прикладное значение представлений о гидрофобных взаимодействиях наиболее наглядно выявляется при установлении структуры белковых макромолекул. Гипотеза об определяющей роли гидрофобных взаимодействий была доказана в 1944 году. Идея состояла в том, что гибкая молекула белка в воде сворачивается в глобулу (поскольку полярные остатки белка стремятся к максимальному контакту с водным окружением, а неполярные — к минимальному контакту).

Из геометрии известно, что минимальной поверхностью при заданном объеме обладает шар. Стремление неполярных остатков образовать внутри белковой части некое подобие шарообразной капли, а полярных — сосредоточиться на ее поверхности, и приводит к образованию компактного тела — глобулы с гидрофобным ядром и гидрофильной поверхностью. В 1964 году Фишер установил, что, зная общее число аминокислотных остатков в ядре и отношение полярных остатков к неполярным, можно предсказать форму глобулы. Для простоты будем считать, что

все остатки имеют одинаковые объемы. Найдем отношение числа полярных остатков к неполярным, которое обозначим b_s . Будем считать, что радиус глобулы r_0 , и глобула покрыта мономолекулярным слоем полярных остатков толщиной d (Фишер считал, что $d \approx 4-5\text{А}$). При сделанных допущениях отношение числа полярных и неполярных остатков равно отношению объемов сферического слоя и центрального ядра:

$$b_s = V_{\text{полярн.}} / V_{\text{неполярн.}} = 3d / (r_0 - d).$$

Следовательно, чем меньше r_0 , тем больше должна быть относительная гидрофильность белка. Глобула может быть сферической, строго говоря, лишь при $b = b_s$ (соответствует кривой Фишера на графике). Если $b > b_s$, то есть число полярных остатков в белке больше, чем необходимо для того, чтобы покрыть гидрофобное ядро гидрофильным слоем, то глобула вытягивается в виде эллипсоида и имеет большую поверхность, чем в случае сферы. При $b \gg b_s$ возникают фибриллярные структуры, а при $b < b_s$ гидрофильные остатки не полностью закрывают гидрофобное ядро и гидрофобное взаимодействие между такими открытыми участками приводит к агрегации белков и возникновению надмолекулярных структур.

Таким образом, применение на практике теоретических основ гидрофобных взаимодействий позволяет достаточно строго, хотя и с некоторой долей неоднозначности, предсказать структуру белковых молекул в наиболее характерных водных средах и оценить влияние на нее различных биоактивных добавок и воздействий. Характерным в этом смысле является процесс денатурации белка, который, согласно рассмотренной выше модели Кауцмана, связан с разрывом гидрофобных связей и обнажением контактов возле неполярных групп, за счет чего должно усиливаться структурирующее действие макромолекул на воду.

Согласно же Клотцу [23, 24], денатурация представляет собой разрушение упорядоченного водного «каркаса» возле макромолекулы, поддерживающего ее структуру. Некоторые авторы находят, что при денатурации гидратация уменьшается [27, 28]. Другие считают, что при денатура-

ции происходит увеличение гидратации, третьи же склоняются к мнению, что денатурационные изменения гидратации крайне незначительны, а наблюдаемые эффекты — всего лишь артефакты. Наиболее достоверную информацию удалось получить, используя высокую чувствительность калориметрического метода определения гидратации. Было показано [29], что денатурационный эффект гидратации действительно существует: при тепловой денатурации макромолекул их гидратация увеличивается, однако наблюдаемое увеличение весьма незначительно — на 10% для ДНК, на 5% для проколлагена и всего лишь на 2—3% для глобулярных белков. Это, по-видимому, связано с частичной ренатурацией структуры макромолекул, которая, безусловно, должна происходить при тех условиях, в которых определялась гидратация.

В случае глобулярных белков величина эффекта связана также непосредственно с полнотой разворачивания компактной структуры при тепловой денатурации. Представляется весьма маловероятным, чтобы вода полностью проникла в гидрофобное окружение и контактировала со всеми неполярными группами макромолекулы. Что упорядочивающее влияние макромолекул на воду все же возрастает при денатурации, подтверждается также и значительным увеличением теплоемкости раствора в результате денатурации. Например, при денатурации яичного альбумина парциальная теплоемкость увеличивается на 0,1 кал/г · град. Это повышение теплоемкости лишь частично может быть объяснено лабилизацией структуры макромолекулы и увеличением числа степеней свободы. В основном же эффект, по-видимому, обусловлен упорядочиванием воды, что, как уже отмечалось, приводит к повышению теплоемкости. Факт столь значительного повышения теплоемкости при денатурации является веским аргументом в пользу модели Кауцмана, однако с ним непосредственно связано и еще одно исключительно важное обстоятельство.

Как уже отмечалось, разрыв гидрофобных связей является экзотермическим процессом, т. е. сопровождается не поглощением, а выделением тепла, причем с повышением

температуры абсолютная величина этого вклада в суммарную теплоту денатурации уменьшается. Легко показать, что от температуры должна зависеть и вторая составляющая теплоты денатурации — теплота, идущая на разрыв водородной связи, причем эта зависимость непосредственно определяется свойством воды — обусловленностью ее структуры температурой. Действительно, обычно считается, что при разрыве Н-связи в макромолекуле имеет место обменная реакция, и связь между группами заменяется на две связи с молекулами воды. Таким образом, $\Delta H_{\text{н}}$ фактически представляет разность энтальпии образования Н-связи между полярными группами макромолекулы и молекулами воды, с одной стороны, и между полярными группами с молекулами воды, с другой. Обменная реакция при разрыве Н-связи приводит к почти полной компенсации величин, составляющих $\Delta H_{\text{н}}$, и энтальпийный выигрыш близок к нулю, так что он не может играть определяющей роли в поддержании структуры макромолекулы, поэтому эта роль приписывается гидрофобным взаимодействиям. Одни лишь гидрофобные связи вполне могут обеспечивать стабильность макромолекулы, хотя одними лишь этими связями невозможно объяснить высокую специфичность ее структуры.

Становится очевидным, что структура и свойства макромолекул находятся в очень тесной связи с водой и непосредственно определяются ее состоянием. Имеются весьма веские основания полагать, что многие электролиты, влияющие на стабильность макромолекул, действуют на них не непосредственно, а через воду, повышая или понижая ее структурную температуру. Так, например, добавление к воде NaClO_4 приводит к такому же химическому сдвигу линии поглощения ЯМР, как и повышение температуры, причем денатурация ДНК происходит при одном и том же значении химического сдвига, независимо от того, чем он вызван — добавлением NaClO_4 или повышением температуры, или тем и другим [30].

Компоненты реальных промывочных жидкостей, как правило, амфифильны, то есть их молекулы содержат полярные и неполярные функциональные группы. Среди них

выделяются поверхностно-активные вещества (ПАВ), которые могут быть катионными, анионными и неионогенными. При растворении в воде в небольших концентрациях ионные ПАВ существуют в виде мономеров и образуют на границе раздела фаз вода—воздух так называемые слои Лэнгмюра-Блоджет с полярными головками, ориентированными к воде. При достижении критической концентрации мицеллообразования (ККМ) все ПАВ образуют мицеллы, которые при дальнейшем росте концентрации ПАВ переходят последовательно в хаотически ориентированные цилиндрические мицеллы и в ламеллярные мицеллы.

С технологической точки зрения наиболее интересный случай мицеллообразования представляют микроэмульсии [31], образующиеся в системе вода—масло—ПАВ—спирт с длинным углеводородным фрагментом. Каждая капелька масла окружена слоем толщиной 2—3 нм, состоящим из молекул спирта и ионного ПАВ [32]. Установлено, что структурно-механические свойства микроэмульсий определяются типом образующихся мицелл. Условия образования той или иной структуры мицеллы определяются из соотношения v/al , где v — объем углеводородной цепи, a — площадь полярной головки, l — оптимальная длина близкая к длине полностью вытянутой углеводородной цепи. При $v/al > 1$ образуются сферические мицеллы, при $v/al < 1$ — полидисперсные цилиндрические или сплюснутые мицеллы.

Наиболее ярко гидрофобные взаимодействия проявляются именно при образовании мицелл. Согласно общепризнанной структуре Лэнгмюра [33], гидрофобные взаимодействия приводят к агрегации углеводородных хвостов ПАВ в ядро мицеллы, причем часть хвостов выходит из ядра и взаимодействует с водой (гидрофобная гидратация). При этом на каждую молекулу ПАВ приходится примерно 9 молекул воды. Многие из них (4—5) необходимы для сольватации поверхностных полярных групп, а остальные идут на гидрофобные контакты с углеводородными цепями. Таким образом, гидрофобные взаимодействия в ядре мицеллы стабилизируют ее, а отталкивание между полярными головками приводит к снижению ее размеров [34]. Мицеллы — структуры динамические. Движение углево-

дородных хвостов в мицелле очень интенсивно [35], так что каждый такой фрагмент успевает побывать и в ядре, и в окружающем пространстве. Молекулы воды внутри мицеллы также непрерывно меняются местами и могут выходить из мицеллы и входить в нее.

С практической точки зрения мицеллярные системы и микроэмульсии весьма интересны, так как именно в таком виде существуют в водных растворах большинство буровых полимеров (производные полисахаридов, полимеры акрилового и метакрилового рядов, производные лигносульфонатов и др.), смазочных и ингибирующих добавок. Например, для ингибирования набухания глинистых минералов, повышения устойчивости ствола скважины, снижения интенсивности пенообразования, а также для оптимизации притока нефти к забою скважины применяют неионогенные ПАВ, мицеллы которых построены по тому же принципу Лэнгмюра, что и рассмотренные выше мицеллы ионных ПАВ. Однако, в случае неионогенных ПАВ сферические мицеллы (везикулы) могут быть довольно большими, до 10 нм в диаметре [36]. Могут также образовываться структуры типа компактных палочкообразных мицелл диаметром 4 нм и длиной 18 нм, состоящие примерно из 40 молекул ПАВ. Некоторые буровые полимеры, являющиеся полиэлектролитами с гидрофобными боковыми цепями, также проявляют типичные свойства мицелл (внутримолекулярные мицеллы) [37]. Другим примером являются всевозможные смазочные добавки, представляющие собой комбинации высших жирных кислот и неионогенных ПАВ. В этом случае мицеллы ПАВ солюбилизируют в воде молекулы жирных кислот за счет гидрофобных взаимодействий неполярных участков молекул ПАВ с углеводородными радикалами солюбилизата [38].

Приложением гидрофобных взаимодействий для получения комплексов включения (по типу «гость—хозяин») занимается супрамолекулярная химия. Большинство буровых реагентов имеют спиральную макромолекулярную структуру, внутренняя полость которой устлана главным образом С—Н-связями и поэтому достаточно гидрофобна. Если молекула «гостя» (молекулы жирных кислот, ПАВ и др.) имеет

дополнительные полярные функциональные группы, образующие межмолекулярные водородные связи с гидроксилами и карбоксилами полимерного «хозяина», то устойчивость комплекса будет весьма высокой даже в динамических условиях циркуляции раствора [39, 40]. Например, амилоза, один из компонентов известного крахмального понизителя водоотдачи, имеет спиральную конформацию, внутрь которой способны проникать гидрофобные органические молекулы. Действительно, амилоза образует комплексы типа «гость-хозяин» прежде всего с молекулами ПАВ, длинные углеводородные хвосты которых располагаются вдоль оси спирали за счет гидрофобных взаимодействий [41, 42]. Поскольку амилоза является компонентом крахмала, то и сам крахмал обладает способностью образовывать комплексы с линейными и разветвленными спиртами, моноглицеридами, жирными кислотами и другими реагентами, являющимися основными компонентами смазочных, ингибирующих и прочих присадок к буровым растворам [43, 44].

С практической точки зрения наиболее интересно взаимодействие ПАВ с полимерами в водной среде. Именно комплексы «ПАВ-полимер» типичны для большинства безглинистых промысловых систем, и понимание природы взаимодействий в таких комплексах открывает возможности для регулирования технологических свойств раствора. Большинство буровых полимеров являются амфолитами и проявляют кислотные свойства в технологически эффективных щелочных средах. Воздействие ПАВ на свойства полиамфолитов (ПА) весьма разнообразно и отражается, в первую очередь на макромолекулярных конформациях. Рассмотрим взаимодействие в системе ПА — катионное ПАВ в свете существующих представлений о конформации сильно заряженного полиэлектролита. Как отмечалось, в щелочной области рН полиамфолиты ведут себя как поликислоты. Вследствие полной нейтрализации кислотных групп, степень их диссоциации можно считать равной единице. Полианион в этих условиях имеет конформацию вытянутого стержня с толщиной равной молекулярному размеру звена. Низкомолекулярные ионы (противоионы

K^+ и ионы ПАВ) распределены вблизи макромолекул следующим образом: часть из них «сконденсирована» на цепи, а остальные считаются свободными и не связанными с полиионом. Следует отметить, что конденсация противоионов происходит в результате чисто электростатических взаимодействий.

Рассмотрим, что происходит при добавлении ПАВ в раствор ПА. Если в отсутствие ПАВ слой «конденсированных» ионов на цепи состоит из противоионов K^+ , то при добавлении ПАВ слой будет состоять, как из K^+ , так и катионов ПАВ. Поскольку подвижность ионов K^+ много больше подвижности катионов ПАВ, то такое вытеснение должно приводить к изменению конформации поликатиона [45].

Рассмотрим причины, приводящие к изменению конформации макромолекулы. Используемый нами ПАВ обладает способностью к мицеллообразованию, что обусловлено гидрофобными взаимодействиями. Поскольку толщина слоя, в котором находятся сконденсированные противоионы, не превышает нескольких нм, то концентрация ПАВ в таком слое оказывается значительной, и важную роль начинают играть эффекты, обусловленные гидрофобными взаимодействиями. Наличие катионов ПАВ вблизи макроиона приводит к уменьшению среднего расстояния между COO^- группами на цепи и, следовательно, к увеличению плотности заряда. Поэтому, благодаря сжатию цепи, происходит дополнительная конденсация противоионов на полиионе. Благодаря этому эффекту электропроводность в системе ПАВ—ПА будет расти медленнее с ростом концентрации ПАВ, нежели для чистого ПАВ. Таким образом, под действием электростатических взаимодействий молекулы ПАВ конденсируются на полиионе и, благодаря гидрофобным взаимодействиям между гидрофобными радикалами ПАВ, изменяют его конформацию (сжимают полимерную цепь). При последовательном увеличении концентрации ПАВ обычно наблюдается разрушение комплекса: если концентрация ПАВ близка к ККМ, то молекулам ПАВ, по-видимому, энергетически более выгодно объединиться в мицеллу. Очевидно, проис-

ходит ассоциация молекул ПАВ, связанных в комплекс, со свободными молекулами ПАВ, то есть идет процесс мицеллообразования в объеме системы. Рассмотренный случай является типичным для межмолекулярных взаимодействий ПАВ с большинством буровых полимеров.

Известно, что образование подобных поликомплексов возможно как за счет гидрофобных, так и электростатических взаимодействий. При этом изменение ионной силы раствора, например, присутствие низкомолекулярного электролита, может разрушить поликомплекс вследствие ослабления электростатических взаимодействий, а добавление неводного растворителя, например диоксана, повлиять на гидрофобные взаимодействия.

Мы рассмотрели эволюцию гидрофобных взаимодействий, их природу и роль в комплексообразовании многокомпонентных систем. Теперь задачей авторов является развитие супрамолекулярных представлений при анализе синергетических явлений в реальных полимер-глинистых и безглинистых промывочных системах.

2. ОСНОВЫ ТЕРМОДИНАМИКИ СОВРЕМЕННЫХ ПРОМЫВОЧНЫХ СИСТЕМ. О ВОЗМОЖНОСТИ СОЗДАНИЯ СТАБИЛЬНЫХ ВЫСОКОИНГИБИРОВАННЫХ РАСТВОРОВ

Из опыта практического применения современных буровых реагентов можно констатировать функциональную двойственность разработки концепции модернизации промывочных систем. С одной стороны, широкое распространение получили ингибирующие и недиспергирующие растворы и реагенты, основной идеей которых является практически полное отсутствие твердой коллоидной фазы. Коротко можно сказать, что, убрав из системы твердые дисперсные частицы, мы избавляемся от множества проблем, связанных с их присутствием: нарушение стабильности и коагуляционные процессы, локальные загущения и многое другое. Для этой цели принято использовать так называемые ингибирующие добавки, представляющие со-

бой вещества, молекулы которых склонны к сорбции на поверхности глинистых минералов, снижая тем самым ее сродство к водной полярной среде. В то же время существует целый класс активно применяющихся реагентов-пептизаторов, которые наоборот стабилизируют коллоидную глинистую фазу, обладая ярко выраженным антифлокулирующим и антикоагулирующим действиями. В первую очередь, это различные полианионные стабилизаторы и понизители водоотдачи — производные целлюлозы, крахмала, реагенты полиакрилового ряда, соли лигносульфоновых кислот.

Таким образом, практически во всех современных системах буровых растворов одновременно присутствуют и пептизаторы, стабилизирующие глинистые коллоиды, и гидрофобизаторы, обладающие антидиспергирующим и флокулирующим эффектами. То есть, поддерживая неизменной степень дисперсности глинистой фазы, мы вынуждены оптимально сочетать в составе раствора агенты различной природы, что весьма затрудняет управление свойствами промывочной жидкости. С другой стороны, отказ от применения ингибиторов набухания сланцев и переход к тотальной пептизации и максимальной кинетической стабилизации глинистых суспензий приводит к чрезвычайно высокой наработке раствора в результате неизбежных разбавлений для снижения концентрации коллоидной фазы. Тотальное же ингибирование с применением высоких концентраций агрессивных гидрофобизаторов (катионные и анионные ПАВ, комплексоны, катионы щелочных и щелочноземельных металлов) весьма опасно, так как требует очень низкого уровня коллоидальности системы, поддерживать который архисложно даже при эффективной очистке бурового раствора. Незначительное повышение степени коллоидальности такой высокоингибированной системы может привести к ее необратимому коагуляционному разрушению, например, в результате введения новой порции ингибитора.

Почему же неизбежно данное противоречие? Почему, любыми средствами повышая гидрофобность глинистых минералов, мы вынуждены мириться с присутствием в

растворе глинистой коллоидной фазы, применять реагенты, стабилизирующие эту фазу, фактически «узаконивая» ее присутствие. Дело в том, что глинистая суспензия в ультрамикрорегетерогенной области относится к термодинамически устойчивым системам, свободная энергия которых не увеличивается с ростом межфазной поверхности или с уменьшением размера частиц. Основным признаком глинистой дисперсии, как и прочих термодинамически устойчивых систем, является склонность к самопроизвольному диспергированию. При этом межфазное натяжение на границе с дисперсионной средой не должно быть выше данного σ_{\max} , определяемого из условия Ребиндера-Щукина:

$$\sigma_{\max} = \gamma kT/a^2, \quad (1)$$

где γ — безразмерный коэффициент,
 a — средний размер частиц.

Для частиц размером от 100 до 1 нм величина σ_{\max} изменяется от $1,4 \cdot 10^{-7}$ до $1,4 \cdot 10^{-3}$ Дж/м². Лиофильные дисперсные системы имеют значительную поверхность, но возрастание поверхностной свободной энергии в результате самопроизвольного диспергирования компенсируется убылью объемной свободной энергии в результате значительного увеличения объемной энтропии.

В глинистых суспензиях коллоидные частицы взаимодействуют через прослойки дисперсионной среды, образуя неглубокий потенциальный минимум, отвечающий коагуляции на дальних расстояниях. Именно по отношению к этому минимуму глинистые гидрозолы можно считать термодинамически устойчивыми системами. В таких системах существует достаточно хрупкое равновесие, определяемое соответствующей константой, зависящей от соотношения скоростей процессов коагуляции и пептизации:

$$K_p = K_c/K_n, \quad (2)$$

где K_c — константа скорости коагуляции,
 K_n — константа скорости пептизации.

В обычном глинистом растворе, стабилизированном гидрофильными полимерами, константа скорости пептизации превосходит константу скорости коагуляции, так как энергия активации пептизации значительно ниже, чем при коагуляции. Введение любых гидрофобизаторов способно сместить равновесие в сторону коагуляции, однако термодинамически обусловленный процесс пептизации все равно идет, что приводит к накоплению коллоидной фазы. Таким образом, какие бы ни применялись ингибиторы, все равно невозможно исключить диспергирование глин, а, следовательно, создать высокоингибирующую стабильную систему.

Действительно, увеличивая концентрацию агрессивных гидрофобизаторов, мы повышаем поверхностное натяжение на границе раздела фаз, что приводит к резкому увеличению скорости коагуляции. Однако, данный процесс, согласно выражению (2), компенсируется диспергированием глинистой фазы. Все агрессивные ингибиторы являются однозначными коагулянтами. Поэтому, как ни парадоксально, увеличение их концентрации в растворе способствует разрушению системы, потере ее седиментационной устойчивости. Дело в том, что коагулянты, эффективно гидрофобизируя глинистую макроповерхность, по мере накопления в растворе коллоидной глинистой фазы сорбируются на ее поверхности, вызывая необратимые коагуляционные процессы. При этом вязкость раствора неконтролируемо возрастает в результате появления в системе двойных, тройных и многомерных надколлоидных частиц. Кроме того, в процесс коагуляции вовлекаются присутствующие в системе полимерные понизители водоотдачи, что приводит к увеличению фильтрации системы.

Таким образом, для высокоингибированных систем увеличение концентрации глинистой микрофазы смертельно опасно и может быть замедлено только водными разбавлениями. Таким образом, преимущество высокоингибированных растворов, связанное с более медленным наращиванием концентрации коллоидной глинистой фазы, по сравнению с обычными низкоингибированными глинистыми системами, выглядит довольно зыбко на фоне не-

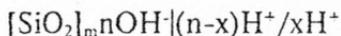
сравненно более высокой склонности к быстрой коагуляции под действием высоких концентраций агрессивных гидрофобизаторов. Перечисленные заключения, по-видимому, и являются главной причиной того, что высокоингибированные системы так и не получили широкого распространения. Их использование носит единичный и, как правило, достаточно стрессовый характер, связанный с оборудованием идеальной системы очистки раствора, поддержанием постоянной концентрации гидрофобизаторов, отсутствием комфортных способов управления свойствами раствора. Ведь даже регулирование фильтрации в высокоингибированных системах осложняется невозможностью эффективной стабилизации нарабатываемой коллоидной фазы, так как повышение концентрации гидрофильных полимеров приводит, согласно уравнению (2), к увеличению скорости пептизации и может ускорить коагуляцию раствора.

В результате мы приходим к высказанному в начале противоречию, заключающемуся в том, что наиболее комфортные в управлении системы буровых растворов должны содержать противоположные по гидрофильно-липофильным свойствам продукты — пептизаторы и гидрофобизаторы, выбранные в оптимальных соотношениях. Данное утверждение имеет глубокое диалектическое обоснование, связанное с термодинамической обусловленностью диспергирования глинистых сланцев и пропорциональной зависимостью между процессами коагуляции и пептизации, протекающими в гидрозоях. Таким образом, наиболее эффективные промывочные системы характеризуются весьма умеренным содержанием гидрофобизаторов-коагулянтов, соотношение которых со стабилизаторами глинистых дисперсий определяется опытным путем.

3. ПРИМЕНЕНИЕ ПАВ ДЛЯ ИНГИБИРОВАНИЯ НАБУХАНИЯ ГЛИНИСТЫХ МИНЕРАЛОВ. ТЕОРИЯ ГИДРОФОБНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ

3.1. Понятие о реверсивных структурах

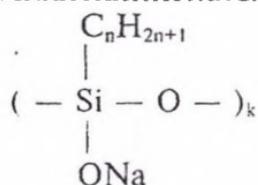
Общим свойством всех агрессивных гидрофобизаторов — катионов щелочных и щелочноземельных металлов неиндифферентных по отношению к глинистой поверхности, а также катионных и некоторых анионоактивных ПАВ — является их способность к быстрой нейтрализационной коагуляции глинистых гидрозолей в результате снижения электростатической составляющей расклинивающего давления. На поверхности глинистых частиц в результате диссоциации силанольных групп создается эффективный отрицательный заряд, выступающий одним из основных факторов стабилизации дисперсии. Согласно более точным представлениям, формирование поверхностного потенциала происходит в результате сорбции алюмосиликатами потенциалоопределяющих ионов — H^+ и OH^- — в зависимости от кислотности среды. При этом, окись кремния обладает ярко выраженными кислыми свойствами (ее изоэлектрическая точка соответствует $pH = 2$) и в щелочной области, характерной для промывочных жидкостей, сорбирует в качестве потенциалоопределяющих анионы гидроксила:



Сорбция неиндифферентных катионов коагулянта приводит к нейтрализации поверхностного заряда и коагуляции глинистого гидрозоля под действием Ван-дер-Ваальсовых сил.

Итак, коагулянты не только гидрофобизируют глинистую макроповерхность и препятствуют самопроизвольному диспергированию глинистых сланцев в результате увеличения межфазного натяжения свыше σ_{max} (1), но и вызывают быструю коагуляцию глинистых гидрозолей, нарушая стабильность буровых растворов.

Среди наиболее часто применяемых гидрофобизаторов-коагулянтов встречаются кремнийорганические и другие элементоорганические ПАВ. Например, гидрофобизирующие кремнийорганические жидкости (ГКЖ), представляющие собой полиалкилсиликонаты щелочных металлов:



Эти солеподобные соединения существуют лишь в весьма щелочных ($\text{pH} > 12$) водно-спиртовых растворах и, сорбируясь на глинистой поверхности, могут полимеризоваться с образованием полисилоксанов. Гидрофобизирующие свойства полисилоксановых поверхностных слоев зависят от природы боковых алкильных радикалов, соединенных с атомами кремния. По некоторым данным, образующиеся полисилоксановые производные могут содержать в основной цепи, кроме атомов кремния, атомы некоторых других элементов — алюминия, олова, бора, — включенных в состав кристаллической решетки глинистых минералов. Таким образом, гидрофобизирующие свойства ГКЖ определяются прежде всего интенсивностью гидрофобных взаимодействий между алкильными радикалами в полисилоксановых адсорбционных слоях, а также коагулирующим эффектом алкилсиликонатов, связанным с подавлением диссоциации поверхностных силанольных групп и разрушением электростатического фактора стабилизации.

В большинстве рецептов глинистых растворов ГКЖ применяется в весьма низких концентрациях, до 0,5%, в которых проявляет стабилизирующее действие. Однако, это утверждение относится только к системам, в которых глинистые частицы полностью продиспергировали в процессе циркуляции при высоких температурах и давлениях. В работе [46] показано, что добавление ГКЖ к глинистому раствору, стабилизированному гипаном в сочетании с монохроматом и нитролигнином, приводит к снижению вязкости и водоотдачи. Сравнивая результаты применения ГКЖ с другими широкоиспользуемыми реаген-

тами, можно сказать, что кремнийорганическая жидкость понижает вязкость глинистых растворов интенсивнее, по сравнению, например, с гипаном и монокроматами, но уступает действию нитролигнина. Водоотдачу же наиболее эффективно снижает гипан. Однако, с увеличением температуры раствора до 250°C эффективность применения ГКЖ возрастает. Резюмируя, отметим, что наиболее эффективно ГКЖ применяют в относительно низких концентрациях (0,3—0,5%) для понижения водоотдачи, статического напряжения сдвига и вязкости обработанных пресных или слабоминерализованных глинистых суспензий при высоких температурах. Применение ГКЖ в качестве понизителя вязкости и фильтрации абсолютно бессмысленно в высокоминерализованных глинистых суспензиях.

Изучено также применение ГКЖ для стабилизации необработанных глинистых растворов при температурах выше 150°C. Авторы [47] объясняют способность ГКЖ снижать водоотдачу гидрофобизацией капилляров глинистой корки, а не уменьшением количества свободной, несвязанной воды в промывочной жидкости. Эффект снижения водоотдачи с помощью ГКЖ превосходит нефтяные обработки, вследствие того, что связь алкилсиликоната натрия с глинистой коркой более прочная, чем нефти и нефтепродуктов, так как осуществляется за счет гидрофильных частей молекул. В отличие от глинистых растворов, имеющих в своем составе КМЦ и другие широко используемые реагенты, растворы, обработанные только ГКЖ, сохраняют исходные показатели фильтрации даже после прогревания до 200°C. Дело в том, что в этом случае определяющим фактором является устойчивость реагентов к термоокислительной деструкции. Характерным является также некоторое повышение условной вязкости раствора с добавками ГКЖ вследствие термодиспергирования глин и ассоциации молекул ГКЖ при повышении температуры. Статическое напряжение сдвига глинистых растворов, обработанных ГКЖ, после прогревания снижается. Авторы [47] обращают внимание, что гидрофобные пленки, образующиеся на твердой поверхности, упрочняются при вза-

имодействии с двух- и трехвалентными катионами, что способствует уменьшению смачиваемости порбд.

Еще одним примером использования полимерных анионных ПАВ является алюмометилсиликонат натрия, который действует на глинистые растворы как понизитель вязкости, статического напряжения сдвига и водоотдачи [48].

Перечисленные факты свидетельствуют о том, что анионоактивные ПАВ, такие как алкилсиликонат натрия, при низких концентрациях способствуют стабилизации глинистых растворов и гидрофобизации поверхности выбуренных частиц. При низких концентрациях анионные ПАВ связываются с глиной за счет гидрофильных частей молекул, нейтрализуя некомпенсированный заряд катионов кристаллической решетки и, тем самым, способствуя повышению эффективного отрицательного заряда поверхности, стабилизируя глинистые гидрозоли. Вместе с тем, гидрофобные взаимодействия алкильных радикалов в адсорбционных слоях алкилсиликонатов препятствуют набуханию глинистых минералов, образующих стенки скважины.

Мы подробно остановились на результатах исследований влияния ГКЖ на устойчивость глинистых суспензий, так как поведение полиалкилсиликонатов в таких системах является типичным для всех анионоактивных ПАВ. Аналогичным образом можно описать сорбционные свойства солей высших жирных кислот и алкил(арил)сульфонатов ($R(Ar)(O)SO_2OM$), которые гидрофобизируют глинистую поверхность алкильными радикалами, обращенными в сторону дисперсионной среды. Причем сорбция катионактивных ПАВ (соли первичных, вторичных и третичных алифатических аминов и алкилзамещенных аммониевых оснований) на глинистой поверхности осуществляется аналогичным образом — четвертичные аминогруппы обращены в сторону поверхности, а углеводородные радикалы ориентированы в направлении дисперсионной среды. Таким образом, сорбция обоих типов ионоактивных ПАВ происходит одинаково и сопровождается гидрофобизацией дисперсионной фазы и в пределе приводит к коагуляции раствора за счет значительного повышения межфазного натяжения. Это положение является основным в теории гидро-

фобных взаимодействий (ТГВ) и до настоящего времени рассматривается различными авторами как нечто интуитивное, хорошо объясняющее наблюдаемую ингибирующую активность ПАВ. На самом деле, ориентация гидрофобных участков молекул ПАВ в сторону водного раствора может показаться весьма спорной. Общеизвестно, что в изоэлектрическом состоянии, когда средний суммарный заряд глинистой поверхности равен 0 (при $pH = 2$), сорбция ионоактивных ПАВ осуществляется прямо противоположно основному положению ТГВ — полярные группы молекул ПАВ ориентируются в направлении дисперсионной среды, а лиофобные радикалы — в сторону поверхности частиц гидрозоля. При этом в области действия закона Генри межфазное натяжение линейно понижается с увеличением концентрации ПАВ и тангенс угла наклона прямой $\sigma = f(C_{ПАВ})$ определяет их поверхностную активность g .

(3)

Сорбция ПАВ в изоэлектрической точке приводит к лиофилизации межфазной границы и стабилизации дисперсии.

В рамках же ТГВ рассматриваются реальные глинистые системы при $pH > 7$, для которых сорбция ПАВ обуславливает рост межфазного натяжения и уравнение (3) утрачивает знак «минус». В щелочной среде поверхность глинистых минералов, характеризующаяся слабокислотными свойствами, приобретает отрицательный заряд и становится более полярной, по сравнению с водной дисперсионной средой. Согласно правилу уравнивания полярностей Ребиндера, дифильные молекулы ПАВ будут адсорбироваться, ориентируясь заряженными группами в сторону поверхности дисперсных частиц. При этом наиболее неполярные углеводородные участки молекул ПАВ ориентируются в сторону дисперсионной среды. В результате при взаимодействии частиц дисперсной глинистой фазы и молекул ПАВ в щелочной среде образуются гидрофобизированные реверсивные структуры, в которых ориентация дифильных молекул противоположна по сравнению с изоэлектрическим состоянием глинистой поверхности.

Надо отметить, что образование реверсивных структур, несмотря на увеличение межфазного натяжения на границе «глинистая фаза — дисперсионная среда», вполне термодинамически разрешенный процесс, так как приводит в целом к снижению суммарной свободной поверхностной энергии. Поверхностная энергия G в глинистой суспензии, содержащей мицеллы ПАВ, определяется суммой произведений межфазных натяжений на площади границ раздела фаз:

$$G_1 = S_{Г/Н_2О} \sigma_{Г/Н_2О} + S_{ПАВ/Н_2О} \sigma_{ПАВ/Н_2О} \quad (4)$$

В процессе сорбции изменяется и объемная составляющая энергии Гиббса, согласно уравнению:

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S, \quad (5)$$

где ΔS — изменение энтропии системы;
 ΔH — изменение энтальпии системы.

Проанализируем изменение термодинамических функций при образовании реверсивных структур. Для ионогенных ПАВ образование мицеллярных структур в щелочной среде связано с трудностями, обусловленными электростатическим отталкиванием одноименно заряженных лиофобных ионов, образующих мицеллы. Поэтому с ростом рН среды происходит уменьшение числа агрегации таких мицелл и, как следствие, увеличение количества мицелл и критической концентрации мицеллообразования (ККМ). Так как мицеллообразование носит энтальпийный характер, то в щелочной среде поверхностная энергия для мицелл ионогенных ПАВ достаточно велика и определяется весьма значительной площадью раздела фаз $S_{ПАВ/Н_2О}$. В глинистых суспензиях мицеллярная граница раздела много больше межфазной границы «глина—вода» ($S_{Г/Н_2О} \ll S_{ПАВ/Н_2О}$) и адсорбция ПАВ на дисперсных глинистых частицах, хотя и вызывает повышение поверхностного натяжения на границе «глина—ПАВ—вода» ($\sigma_{Г/ПАВ/Н_2О} > \sigma_{Г/Н_2О}$), но обуславливает значительное уменьшение площади $S_{ПАВ/Н_2О}$, что и компенсирует гидрофобизацию глинистой поверхности. В пределе, в результате сор-

бии ионогенных ПАВ существует только одна дисперсная граница раздела фаз и поверхностная энергия может быть описана уравнением:

$$G_2 = S_{Г/Н_2O} \sigma_{Г/ПАВ/Н_2O} \quad (6)$$

При этом, $S_{Г/Н_2O} \ll (S_{Г/Н_2O} + S_{ПАВ/Н_2O})$ и $\sigma_{Г/ПАВ/Н_2O} = (\sigma_{Г/Н_2O} + \sigma_{ПАВ/Н_2O})$. Поэтому $G_1 > G_2$ и адсорбция ионогенных ПАВ на глинистых частицах соответствует минимуму свободной энергии.

Данные выкладки являются термодинамическим обоснованием образования ревертивных гидрофобных структур в результате сорбции ПАВ на глинистой поверхности и подтверждают справедливость основного положения ТГВ.

Для катионных ПАВ в результате электростатических взаимодействий лиофобных катионов с противоположно заряженной глинистой поверхностью происходит значительное снижение энтальпии системы и уменьшение свободной энергии по уравнению (5), что обуславливает их весьма высокую специфическую сорбцию и гидрофобизирующую активность, превосходящую таковую для анионоактивных ПАВ.

Важнейшим следствием ТГВ является вывод о высокой антидиспергирующей активности агрессивных гидрофобизаторов — ионогенных ПАВ. Для исследования эффективности гидрофобных взаимодействий в адсорбционных слоях ПАВ рассмотрим образование ревертивных структур при взаимодействии дифильных молекул с макроповерхностью. Очевидно, что процесс адсорбции ПАВ на макроповерхности происходит гораздо более интенсивно, чем на поверхности дисперсных частиц. Дело в том, что с увеличением размера глинистых частиц суммарная площадь раздела фаз ($S_{Г/Н_2O}$) уменьшается, что, согласно уравнению (6), приводит к более значительному снижению свободной энергии ΔG в результате адсорбции молекул ПАВ. Образующиеся в результате сорбции ПАВ макроревертивные структуры экранированы углеводородными «хвостами» ПАВ, участвующими между собой в гидрофобных взаимодействиях. Энергию гидрофобных взаимодействий в адсорбционных слоях ПАВ на макроповерхности можно

представить как работу когезии (W_k), препятствующую смачиванию глины водной дисперсионной средой. С другой стороны, в отсутствие адслоев ПАВ, поверхность глины гидрофильна и участвует в адгезионных взаимодействиях с водой, что и приводит, за счет осмотического и гидродинамического разрыхления, к диспергированию макрочастиц. Согласно уравнению Дюпре-Юнга, работа адгезии при смачивании дисперсионной средой твердой поверхности (W_a) связана с работой когезии (интенсивностью гидрофобных взаимодействий в адслоях ПАВ) следующим образом:

$$W_a/W_k = (1 + \cos \theta)/2 \quad (7)$$

где θ — краевой угол смачивания глинистой макроповерхности.

Таким образом, увеличение интенсивности гидрофобных взаимодействий (W_k) в результате адсорбции ПАВ приводит к увеличению краевого угла смачивания и, следовательно, оказывает антидиспергирующее действие по отношению к выбуренным частицам.

Как было показано выше, ионогенные ПАВ образуют микровертывные структуры в результате сорбции на поверхности частиц дисперсной фазы. При этом межфазное натяжение на границе с дисперсионной средой повышается в результате возрастания гидрофобности коллоидной фазы, что приводит к нарушению агрегативной устойчивости системы и развитию коагуляционных процессов. Действительно, термодинамическая устойчивость глинистых микрозолей обеспечивается электростатическим отталкиванием отрицательно заряженных поверхностей соседних частиц в результате электролитической диссоциации поверхностных силанольных групп. Таким образом, на поверхности дисперсной фазы формируется двойной электрический слой, обеспечивая минимальное межфазное натяжение с водной средой. Между частицами действуют также дальнедействующие Ван-дер-Ваальсовы силы притяжения, которые в состоянии лиофильного золя уступают силам электростатического отталкивания. *Ревер-*

тивные структуры, образующиеся при адсорбции ионогенных ПАВ посредством гидрофобных взаимодействий между экранирующими углеводородными радикалами обладают повышенной энергией межчастичного притяжения (слипания), вклад в которую, наряду с Ван-дер-Ваальсовыми силами, вносят силы гидрофобной ассоциации реверсивных структур. Поэтому интегральная энергия притяжения для микрореверсивных структур оказывается выше энергии электростатического отталкивания, и в таких системах развиваются коагуляционные процессы.

Мы показали физический смысл энергии гидрофобных взаимодействий в реальных глинистых золях, обработанных ионогенными ПАВ. При сорбции ПАВ на макроповерхности гидрофобные взаимодействия снижают ее смачиваемость водной средой и значительно уменьшают диспергируемость глинистой фазы. Вместе с тем, ионогенные ПАВ разрушают коллоидные золи, гидрофобизируя поверхность дисперсных частиц и увеличивая энергию их взаимного притяжения. До сих пор силы гидрофобной ассоциации рассматривались лишь качественно, как дополнительные вклады в работу когезии (для макроповерхности) или энергию Ван-дер-Ваальсовых взаимодействий (для дисперсных частиц). Между тем, энергия гидрофобных взаимодействий может быть рассчитана непосредственно, как энергия агрегации углеводородных радикалов. Продемонстрируем методику расчета на основе анионных ПАВ — солей высших жирных кислот, которые наиболее часто используются в качестве смазочных добавок к буровым растворам. Как известно, применяемые для обработки буровых растворов жирные кислоты (ЖК) плохо совместимы с водной средой, поэтому для повышения диспергирующей способности смазочных добавок прибегают к частичной нейтрализации присутствующих в них ЖК. Это обеспечивает равномерное распределение смазки в объеме раствора и транспорт к глинистой и металлической поверхностям, на которых и происходит хемосорбция ЖК. Большое значение при создании плотных адслоев имеет способность углеводородных радикалов ЖК к гидрофобным взаимодействиям, которые связаны с отталкивающим дей-

ствием молекул воды на гидрофобные частицы, заставляющим их собраться в агрегаты и уменьшить площадь раздела фаз. Энергия гидрофобных взаимодействий (ЭГВ) является важнейшей характеристикой образующихся реверсивных структур, определяет уровень эффективности действия данного ПАВ (например, ЖК) на смазочные, ингибирующие и фильтрационные свойства бурового раствора.

Для расчета ЭГВ, возникающей при взаимопроникновении углеводородных цепей адслоев ПАВ, воспользуемся формулами, приведенными в [49]:

$$U = \Delta \xi \zeta \quad (8)$$

$$\Delta = 16R\sigma n_c / 3[(R + \delta)^3 - R^3],$$

$$\xi = rS\phi,$$

$$\zeta = 2/3\pi(\delta/2)^2(3R + 5/2\delta),$$

- где Δ — средняя объемная плотность CH_2 -группы;
 ξ — свободная энергия, освобождающаяся при входе в состояние ассоциации каждой CH_2 -группы;
 ζ — объем перекрытия соседних адслоев ПАВ;
 δ — эффективная толщина адсорбционного монослоя;
 R — радиус кривизны поверхности адсорбента;
 σ — число адсорбированных молекул ПАВ на единице площади поверхности частиц (рассчитывалось в приближении лэнгмюровской адсорбции на идеально гидрофильной поверхности);
 n_c — число метильных и метиленовых групп одной молекулы;
 r — коэффициент предварительной ассоциации ($1 > r > 0$);
 S — степень ассоциации ($0 < S < 1$);
 ϕ — изменение свободной энергии ассоциации каждой CH_2 -группы при мицеллообразовании, равное $1,08kT$.

Рассчитаем ЭГВ для смазочной добавки (СД), содержащей комбинацию анионных ПАВ — жирные кислоты легкого таллового масла (ЛТМ) и ГКЖ. Как показано в работах [50-52], исследуемая СД по сравнению с обычными щелочными мылами кислот имеет ряд преимуществ — более высокие ингибирующие свойства, что особенно ценно при разбурировании высококоллоидальных глинистых пород, а также улучшенное смазочное и антифильтрационное действия. Причины такого явного превосходства ГКЖ над прочими щелочными агентами авторы [51,52] видят в той роли, которую играет образующийся в ходе реакции нейтрализации ЖК полиалкилсилоксан, характеризующийся высокой гидрофобностью. Толщину хемосорбционного слоя для состава [ГКЖ+ЛТМ] определяли в приближении нормальной ориентации углеводородных радикалов ЖК относительно поверхности трения. Нормальная ориентация будет в данном случае наиболее вероятна в результате гидрофобной стабилизации перпендикулярно ориентированных неполярных цепей упругой прослойкой полиалкилсилоксана. В случае состава [NaOH+ЛТМ] отсутствует стабилизирующий фактор, и углеводородные радикалы ЖК в зоне трения ориентируются практически параллельно поверхности под действием прижимающих усилий. Радиус кривизны R был вычислен в приближении плоских поверхностей площадью 1 мкм^2 при заданном относительном отклонении от сферичности, составляющем 0,08%. Данные, необходимые для нахождения параметров уравнения (8), представлены в табл. 1.

Таблица 1

Характеристика насыщенных адслоев для изучаемых СД:
 $n_c = 20$, $r = 1$, $\sigma = 8,21 \cdot 10^{14} \text{ м}^{-2}$

Состав СД, мас.	σ , нм	Критическая концентрация мицеллообразования (ККМ), %
ЛТМ + NaOH = 5:1	11,43	0,108
ЛТМ + ГКЖ = 5:1	159,6	0,064

Значение ККМ определялись на сталагмометре по изменению поверхностного натяжения на границе с гексаном.

Данные табл. 2 позволяют количественно охарактеризовать ЭГВ в адслое из анионных ПАВ (ЖК). Показано, что при использовании ГКЖ в качестве нейтрализующего агента ЭГВ возрастает более чем в 12 раз по сравнению с ЭГВ в адслоях, образованных при действии на ЖК гидроксида натрия.

Таблица 2

Значения параметров уравнения (1) и ЭГВ для исследуемых СД

Состав СД, мас	$\xi \cdot 10^{-21}$, Дж	$\Delta \cdot 10^{23}$, м ⁻³	$\zeta \cdot 10^{-23}$, м ³	U, Дж
ЛТМ + NaOH = 5:1	3,96	25,45	66,99	6,75
ЛТМ + ГКЖ = 5:1	4,16	1,73	13600	97,88
ЛТМ + ГКЖ = 3:1	3,86	1,73	13600	90,82
ЛТМ + ГКЖ = 8:1	4,04	1,73	13600	95,05

При этом, как следует из табл. 3, усиление гидрофобных взаимодействий обеспечивает наилучшие значения основных технологических показателей бурового раствора, обработанного составом [ЛТМ+ГКЖ]

Таблица 3

Технологические характеристики буровых растворов, обработанных 2% СД

Смазочный состав	СНС1/10, дПа	По, см/ч	Ф, см ³	Ктр
ЛТМ + NaOH = 5:1	4/4,7	5,5	15	0,042
ЛТМ + ГКЖ = 3:1	4,6/5,9	5,2	15	0,038
ЛТМ + ГКЖ = 5:1	4,7/5,9	4,0	10	0,035
ЛТМ + ГКЖ = 8:1	4,8/6,1	4,3	11	0,036

Примечание: В ходе лабораторных испытаний у буровых растворов измерялись следующие свойства: показатель фильтрации Ф (измерения проводились в течение 30 мин при давлении 1 атм); коэффициент трения (исследования проводились на приборе фирмы «Baroid», США); начальная скорость увлажнения глинистых минералов По (измерялась по известной методике [53]).

Таким образом, эффективность применения данного ПАВ для улучшения технологических показателей буро-

вых растворов будет тем значительней, чем выше ЭГВ между углеводородными радикалами в адсорбционном монослое этого ПАВ на макроповерхности.

Показательным является также исследование влияния смазочной добавки [ЛТМ+ГКЖ] на свойства буровых растворов в зависимости от соотношения между компонентами данной смеси. В [51] отмечено, что наилучшим смазочным действием обладает состав, в котором соотношение ЛТМ:ГКЖ = 5:1 (мас.). Для объяснения данного факта необходимо проанализировать закономерности изменения коллоидно-химических свойств смазочных составов при увеличении массовой доли ЛТМ. Увеличение содержания ЛТМ в СД приводит к снижению степени нейтрализации ЖК и, соответственно, повышению значения остаточного кислотного числа (табл. 4).

Таблица 4

Основные химические свойства СД,
содержащих различные количества ЖК

Коллоидно-химические характеристики	ЛТМ : ГКЖ		
	3 : 1	5 : 1	8 : 1
НЖК, мольн. дол.	0,58	0,35	0,22
Кислотное число, мг(КОН)/г	37,5	65,0	83,0
ККМ мыл, %	0,13	0,064	0,089

При этом, изменение ККМ вовсе не пропорционально содержанию ЛТМ, а характеризуется минимумом при соотношении ЛТМ:ГКЖ = 5:1. Дело в том, что изучаемые смазочные составы характеризуются наличием мыл жирных кислот, которые обладают способностью к солюбилизации в индуцированных мицеллах путем встраивания между молекулами ПАВ таким образом, что их полярные группы обращены к воде, а углеводородные радикалы ориентированы параллельно гидрофобным частям ПАВ. В случае состава ЛТМ:ГКЖ = 3:1 индуцированные мицеллы ПАВ имеют относительно небольшие размеры и солюбилизация крупных молекул индуктора в таких мицеллах значительно затруднена. При переходе к

составу ЛТМ:ГКЖ = 5:1 с более высоким содержанием ЖК равновесие в системе сдвигается в сторону солюбилизации молекул кислот в мицеллах ПАВ, что приводит к существенному увеличению их размеров за счет возрастания кажущейся степени агрегации. При этом повышается солюбилизационная емкость по отношению к полиалкилсилоксану, размеры макромолекул которого, очевидно, оптимально соответствуют размерам внутренних углеводородных ядер мицелл. Это приводит к более эффективному действию индуктора и значительному снижению ККМ. Наконец, для состава ЛТМ:ГКЖ = 8:1 наблюдается некоторое повышение ККМ, что связано с уменьшением концентрации полиалкилсилоксана и, соответственно, снижением эффективности его индуцирующего действия. Как видно из данных табл. 3, увеличение доли ЛТМ в СД в большинстве случаев приводит к возрастанию степени ассоциации ЖК и, соответственно, повышению мицеллярной емкости относительно их молекул.

Можно сделать вывод, что ингибирующие, гидрофобизирующие, антидиспергирующие свойства буровых растворов (табл. 3) улучшаются при снижении ККМ применяемых ионогенных ПАВ, что сопровождается повышением ЭГВ.

Приведенные выкладки подтверждают тезис о высокой гидрофобизирующей активности ионогенных ПАВ. Главным условием эффективного применения таких ПАВ является их умеренная концентрация в буровом растворе. Как правило, содержание активных ингибиторов, например, анионных ПАВ, в глинистом растворе не должно превышать 0,5—1%, а в безглинистом (водно-полимерном) растворе — 3%. Это связано с тем, что при небольших концентрациях равновесие смещено в сторону образования макроревертивных структур в результате сорбции ПАВ на поверхности выбуренных частиц и ствола скважины. При этом сорбция на дисперсных частицах незначительна, так как, согласно уравнению (6), образование микровертивных структур термодинамически наименее вероятно из-за несравненно большей межфазной поверхности коллоидного золь. Увеличение же концентрации активных ингибиторов — ионогенных ПАВ — даже в безглини-

стых системах приводит к повышению сорбции на коллоидной поверхности, а следовательно — к усилению гидрофобных взаимодействий между дисперсными частицами и развитию коагуляционных процессов.

3.2. Концепция «мягкого» ингибирования. Гетероадагуляционные растворы. Логический анализ смазочных композиций

В отличие от ионогенных ПАВ, поведение неионогенных полимерных реагентов и ПАВ, слабо влияющих на величину электростатической составляющей расклинивающего давления, в глинистых растворах практически полностью определяется сорбционно-сольватным фактором устойчивости. *Молекулы неионогенных ПАВ (НПАВ), например полиалкиленгликолей (ПАГ), сорбируются на глинистой макроповерхности преимущественно в трейновых конформациях, способствующих развитию гидрофобных взаимодействий боковых алкильных радикалов. В то же время, реализация сорбционных слоев полиалкиленоксидов на поверхности дисперсных частиц осуществляется в гидрофильных петлях и «хвостах», способствующих стабилизации гидрозолей.* Таким образом, управление ингибирующими свойствами растворов на основе неионогенных ПАВ осуществляется более рационально и безопасно, по сравнению с анионными ПАВ, и связано лишь с корректировкой сорбционно-сольватного фактора устойчивости дисперсных систем.

Доказательством отсутствия микровертывных структур в коллоидных глинистых золях, обработанных неионогенными ПАВ (НПАВ), является сравнительный анализ стандартной свободной энергии мицеллообразования для ионогенных ПАВ и для НПАВ, определяемой по уравнению:

$$\Delta G_M^\circ = (1 + m/n)RT \ln KKM \quad (9)$$

где m — число молей противоионов;

n — число молей поверхностно-активных ионов;

Таким образом, термодинамическая устойчивость мицеллярных структур определяется величиной ККМ исследуемого ПАВ. Высокая степень сродства к водной фазе, характерная для лиофильных молекул ионогенных ПАВ, приводит к низкой устойчивости мицелл таких ПАВ из-за относительно высоких значений ККМ. Снижение устойчивости мицеллярных структур, а, следовательно, рост ККМ, вызывает повышение заряда мицеллы в результате увеличения степени диссоциации функциональных групп. Неионогенные ПАВ не диссоциируют и слабее взаимодействуют с водой, по сравнению с ионогенными ПАВ, и поэтому их растворимость существенно ниже при том же размере радикала. В результате ККМ НПАВ значительно ниже ККМ соответствующих ионогенных ПАВ при равных размерах гидрофобных частей их молекул. Поэтому мицеллы НПАВ характеризуются, согласно уравнению (9), более высокой термодинамической устойчивостью и не образуют реверсивных структур при адсорбции на поверхности дисперсных частиц. Это означает, что, исходя из уравнений (4, 6), $G_2 > G_1$ в результате того, что:

$$\sigma_{\text{НПАВ/Н}_2\text{О}} < \sigma_{\text{ИПАВ/Н}_2\text{О}};$$

$$\sigma_{\text{НПАВ/Н}_2\text{О}} \ll \sigma_{\text{Г/НПАВ/Н}_2\text{О}},$$

- где $\sigma_{\text{НПАВ/Н}_2\text{О}}$ — поверхностное натяжение на границе мицелл НПАВ с водой;
 $\sigma_{\text{ИПАВ/Н}_2\text{О}}$ — поверхностное натяжение на границе мицелл аналогичного по гидрофобности ионогенного ПАВ с водой;
 $\sigma_{\text{Г/НПАВ/Н}_2\text{О}}$ — межфазное натяжение микрореверсивных структур, образующихся при адсорбции НПАВ на коллоидных частицах.

Резюмируя, отметим, что НПАВ адсорбируются на поверхности дисперсной фазы в виде гидрофильных «петель» и «хвостов», повышая лиофильность дисперсных частиц и, как следствие, устойчивость глинистого гидрозоля за счет действия сорбционно-сольватного фактора. В результате перекрывания сорбционных слоев НПАВ при взаимодействии соседних дисперсных частиц возникает осмо-

тическое давление отталкивания, предотвращающее коагуляцию. Механизм стабилизации глинистой дисперсии в присутствии НПАВ можно представить как дополнительно затрачиваемую работу на разрушение сорбционных слоев и частичную десорбцию молекул НПАВ при сближении коллоидных частиц.

Адсорбция же НПАВ на макроповерхности приводит к ее гидрофобизации в результате образования макрореверсивных структур по уравнению (6), характеризующихся весьма небольшой границей раздела фаз. Таким образом, сущность концепции «мягкого» ингибирования может быть описана системой из уравнения (5) для глинистой дисперсной фазы и уравнения (6) для глинистой макрофазы, физический смысл которой состоит в гидрофобизации адслоями НПАВ выбуренных частиц и стенок скважины и сорбционно-сольватной стабилизации молекулами НПАВ глинистых гидрозолей. Иными словами, сорбция молекул НПАВ на границе «глина — вода» в слабощелочной среде приводит к росту межфазного натяжения в случае макроповерхности (образование реверсивных структур) и, соответственно, к снижению межфазного натяжения в случае сорбции НПАВ на дисперсной микроповерхности (лиофилизация золь).

Совместное использование в качестве ингибирующих добавок полиэфирных НПАВ (ПАГ) совместно с активными гидрофобизаторами (катионами щелочных и щелочно-земельных металлов, а также ионогенными ПАВ) открывает совершенно новые горизонты для создания современных промысловых систем. Теоретическим обоснованием для использования таких растворов служит явление гетероадагуляции — осаждение (прилипание) дисперсной фазы на макроповерхностях тел, помещенных в дисперсную систему. Действительно, как было показано выше, никакая высокоингибированная система не может избежать термодинамически обусловленного накопления дисперсной фазы, что приводит к нарушению стабильности раствора. В случае недиспергирующих систем постоянство коллоидной фазы обеспечивают высокомолекулярные флокулянты. В гетероадагуляционных системах роль флокулянта выполняют макрочастицы выбуренной глинистой по-

роды, сорбирующие избыток дисперсных глинистых частиц. Таким образом, гетероадагуляционный буровой раствор, содержащий комплекс ПАГ с гидрофобизатором, характеризуется постоянной концентрацией коллоидных частиц и, следовательно, обладает стабильной эффективной реологией.

Гетероадагуляции способствует наличие противоположных зарядов на поверхности коллоидных частиц и поверхности глинистой макрофазы. Например, для макромолекул ПАГ в присутствии катионов калия характерна сорбция на поверхности дисперсных частиц в форме поликатионных подандных ассоциатов. Такие ассоциаты на границе глина-вода являются поверхностно-активными и смещают точку нулевого заряда в сторону более положительных значений электрического потенциала. Механизм этого процесса состоит в следующем. Сорбция положительно заряженных ассоциатов «ПАГ+К⁻» на отрицательно заряженной дисперсной поверхности делает ее менее отрицательной относительно глинистой макроповерхности. Чем сильнее адсорбция поликатионных ассоциатов ПАГ на поверхности дисперсных частиц, тем этот эффект больше, и тем более положительный потенциал приобретает поверхность дисперсной фазы, и тем, следовательно, выше электростатическое притяжение коллоидных частиц к глинистой макроповерхности.

Таким образом, сорбция катионных ассоциатов «ПАГ+К⁺» не только снижает поверхностное натяжение, что характерно для НПАВ, но делает значение потенциала нулевого заряда более положительным, обеспечивая тем самым гетероадагуляционный антидиспергирующий эффект.

Другим направлением гетероадагуляционной технологии является совершенствование смазочных и антиприхватных свойств промывочных жидкостей в результате совместного использования НПАВ с анионными ПАВ — солями жирных кислот (ЖК). В такого рода комплексах НПАВ выступает мицеллообразователем, количество которого строго лимитировано требованием полного диспергирования ЖК. Содержание мицеллообразователя в смазочной добавке будет тем ниже, чем выше солюбилизационная емкость применяемого НПАВ. Смазочная способ-

ность также может улучшаться с повышением солюбили- зационной емкости мицеллообразователя. В табл. 5 при- ведены результаты исследования смазочной способности буровых растворов, обработанных смазочными составами, представляющими собой смеси ЖК с C_{14} по C_{18} и мицел- лообразователей — НПАВ с различными значениями гид- рофильно-липофильного баланса (ГЛБ). В ней представ- лены также минимальные концентрации НПАВ C_R в сма- зочной добавке, обеспечивающие предельную солюбили- зацию всех жирных кислот, присутствующих в системе. Дана оценка сравнительной эффективности применения мицеллообразователей с различными свойствами: солю- билизаторов (ГЛБ = 15—16) и стабилизаторов прямых эмульсий (ГЛБ = 10—14).

Таблица 5

Смазочные свойства гетеродагуляционных систем на основе комплексов НПАВ и ЖК

ЖК. %	Содержание, %			ГЛБ НПАВ	C_R , %	Ктр	ЭСД, МПа ⁻¹
	ЖК+ НПАВ ₁ (1:1)	ЖК+ НПАВ ₂ (1:1)	ЖК+ НПАВ ₃ (1:1)				
0,5	—	—	—	—	100	0,07	0,019
—	0,5	—	—	16,5	50	0,06	0,015
—	—	0,5	—	14,5	60	0,07	0,017
—	—	—	0,5	13,6	80	0,07	0,019

Примечание: Прочность смазочного слоя характеризовали показателем эффективности смазочного действия (ЭСД), имеющего смысл удельного коэффициента трения смазочной пленки, для которой предельная нагрузка составляет 1 МПа. C_R — минимальная концентрация НПАВ в смазочной композиции, обеспечивающая количественную солюбилизацию жирных кислот.

Проанализировав результаты, приведенные в табл. 5, можем сделать следующие выводы. Во-первых, введение мицеллообразователя в состав смазочной добавки практически не снижает коэффициент трения. Это связано с тем, что повышение эффективности смазочного слоя не

всегда компенсирует уменьшение содержания ЖК в смазочной добавке за счет наличия НПАВ. Во-вторых, наиболее эффективно (обеспечиваются наименьшие значения ЭСД) применение солиubilизатора с наиболее оптимальным ГЛБ, равным 16,5, солиubilизатор с ГЛБ = 14,5 менее эффективен из-за более низкой солиubilизационной емкости. Использование в качестве мицеллообразователя стабилизатора прямых эмульсий (НПАВ с ГЛБ = 13,6) мало-перспективно и заметно не улучшает смазочные свойства по сравнению с «чистыми» ЖК.

Среди широко применяемых НПАВ различают эмульгаторы и мицеллообразователи. В молекуле эмульгатора наилучшим образом выражена неполярная часть, что обуславливает низкие значения ГЛБ. Молекулы мицеллообразователя характеризуются хорошо развитой гидрофильной частью и высокими значениями ГЛБ. В целом, эмульгаторы обладают гораздо большей поверхностной активностью на границе с неполярной фазой по сравнению с мицеллообразователями. Так, поверхностное натяжение 0,3%-ного раствора НПАВ с ГЛБ = 4,3 на границе с гексаном составляет 2,7 мН/м, а раствора НПАВ с ГЛБ = 16 той же концентрации — 20 мН/м. При создании гетероадагационных композиций наиболее эффективны среди НПАВ так называемые гидрофобизаторы — вещества, повышающие эффективность смазочного действия за счет усиления гидрофобного экранирования металлической («внутренние» гидрофобизаторы) или мицеллярной («внешние» гидрофобизаторы) поверхностей. Гидрофобизаторы применяют при относительно высокой степени нейтрализации S жирных кислот, когда в водной фазе бурового раствора имеется мицеллярная система, образованная солями жирных кислот. При этом остаточные не нейтрализованные жирные кислоты солиubilизируются в мицеллах ПАВ. К «внешним» гидрофобизаторам относятся полиалкиленгликоли, их алкил-, арил- и другие производные. Действие полиалкиленгликолей заключается в гидрофобизации поверхности мицелл в результате комплексообразования с молекулами анионных ПАВ посредством подандных взаимодействий между атомами кислорода оксиалкильной цепочки и не-

органическими противоионами. При этом значительно снижается ККМ нейтрализованных ЖК и увеличивается концентрация мицеллярных структур. В результате повышается эффективность экранирования трущихся поверхностей за счет количественной гидрофобизации адсорбционных слоев мицеллами ПАВ. К «внутренним» гидрофобизаторам можно отнести полиалкилсилоксан, образующийся при нейтрализации жирных кислот ГКЖ, а также олефины, ацетали, свободные ЖК, выступающие в рассматриваемых смазочных добавках в качестве естественного гидрофобизатора. «Внутренний» гидрофобизатор органично включается в смазочную добавку в результате солиubilизации в углеводородных ядрах мицелл ПАВ, что усиливает когезионное взаимодействие между гидрофобными элементами адсорбционных слоев ПАВ и обеспечивает буровым растворам низкий коэффициент трения.

Действие «внешних» и «внутренних» гидрофобизаторов можно оценить по величине энергии гидрофобных взаимодействий U между углеводородными радикалами адсорбированных молекул. В табл. 6 приведены результаты расчета энергии U для смазочных составов с равными S , отличающихся природой используемого гидрофобизатора.

Из данных табл. 6 видно, что применение «внутреннего» гидрофобизатора — полиалкилсилоксана, более эффективно, чем действие смеси низкомолекулярных полиалкиленгликолей (ПАГ), выступающих в роли «внешнего» гидрофобизатора. Это объясняется тем, что полиалкилсилоксан, взаимодействуя с углеводородными радикалами адсорбированных ЖК, способствует более высокой гидрофобизации твердой поверхности. В то же время, «внешние» гидрофобизаторы (ПАГ), обеспечивая наименьшие значения ККМ присутствующих ПАВ, не способны стабилизировать нормальную ориентацию неполярных цепей, которые располагаются практически параллельно поверхности трения. Однако, гетероадагуляционные композиции, использующие одновременно «внутренний» и «внешний» гидрофобизаторы синергетически сочетают в себе положительные качества каждого агента.

Показатели эффективности смазочных добавок,
использующих различные гидрофобизаторы,
в глинистом буровом растворе (бентонит-7%)

Смазочная добавка	S	ККМ мыл, %	У, Дж	к тр.	ЭСД, МПа ⁻¹
ЖК	0,35	0,108	$6,75 \cdot 10^{-18}$	0,042	0,0102
ЖК+ГКЖ	0,35	0,064	$97,9 \cdot 10^{-18}$	0,035	0,0085
ЖК+ПАГ	0,35	0,011	$7,5 \cdot 10^{-18}$	0,04	0,0097
ЖК+ГКЖ+ПАГ	0,35	0,049	$99,3 \cdot 10^{-18}$	0,026	0,0063

Проведем более подробный анализ синергетического эффекта, наблюдающегося при введении в смазочный состав, наряду с высшими жирными кислотами, «внешних» гидрофобизаторов.

Наиболее характерной чертой «внешних» гидрофобизаторов является наличие неподеленных электронных пар на sp^2 - или sp -гибридных молекулярных орбиталях, способных к образованию донорно-акцепторных (координационных) связей с d - или f -акцепторами. Глинистые породы, образующие стенки скважины, в узлах кристаллической решетки и в составе обменного комплекса в качестве акцепторов содержат катионы p -, s -элементов (Al^{3+} , Mg^{2+} , Ca^{2+}), а также d -элементов (Fe^{2+}). В поверхностных узлах кристаллической решетки стальных конструкций компоновок бурильного инструмента присутствуют ионизированные фрагменты, включающие Al^{3+} (ЛБТ), Fe^{2+} , Ni^{2+} (СБТ) и др. Молекулы «внешнего» гидрофобизатора могут взаимодействовать с акцептором в качестве лигандов, передавая электронную пару на вакантную орбиталь акцептора с образованием общей двухцентровой d -связывающей молекулярной орбитали. Поэтому, неионогенные мономеры и олигомеры, способные в качестве лигандов участвовать в донорно-акцепторных взаимодействиях (полиэфиры, ацетали, производные гетероциклов, полиспирты и др.), являются координационными гидрофобизаторами, образующими хемосорбционные слои на металлической и глинистой поверхностях трения. Координацион-

ный гидрофобизатор в структуре смазочного слоя образует своеобразный «подлесок», обеспечивая нормальную ориентацию длинных углеводородных радикалов адсорбированных молекул жирных кислот (анионных ПАВ), повышая энергию гидрофобных взаимодействий, а, следовательно, и эффективность смазочного действия.

Были изучены смазочные свойства глинистых растворов, обработанных смазочной композицией, включающей анионные ПАВ (высшие жирные кислоты таллового масла (ТМ), а в качестве координационного гидрофобизатора — технический оксаль, содержащий различные изомеры диоксана. Диоксаны представляют собой шестичленные гетероциклы с двумя кислородными атомами в орто-, мета- или пара-положениях. За счет неподеленных электронных пар на sp^3 -гибридных орбиталях кислородных атомов диоксаны могут участвовать в качестве лигандов в донорно-акцепторных взаимодействиях с катионными акцепторами на поверхностях трения, образуя гидрофобный монослой, стабилизирующий нормальные конформации углеводородных радикалов анионных ПАВ. Диоксаны исключительно эффективны в качестве объекта исследований, так как «олицетворяют» собой все основные классы координационных гидрофобизаторов. Так, орто-изомер представляет собой типичный пероксид, мета-диоксан обладает свойствами ацеталей, а пара-изомер является аналогом простых полиэфиров. На рис. 1 представлена зависимость коэффициента трения растворов, содержащих 0,5% смазочной композиции, от ее состава. Как видим, увеличение концентрации ацетала в составе смазочной присадки не приводит к сколько-нибудь значительному снижению смазочной активности композиции, а, напротив, ее эффективность сохраняется даже при незначительном содержании жирных кислот (около 10% ТМ). Проанализируем этот факт на основе высказанных представлений о двухуровневой структуре смазочного слоя, в котором углеводородные радикалы ПАВ участвуют в когезионных взаимодействиях с молекулами координационного гидрофобизатора.

Вычислим энергию гидрофобных взаимодействий в адсорбционном монослое, образованном анионным ПАВ

(кислотами ТМ) и координационным гидрофобизатором (диоксанами). Для расчетов используем модельные представления, согласно которым увеличение массовой доли оксаля приводит к прямо пропорциональному снижению мольной доли молекул жирных кислот в монослое адсорбата, а также к линейному увеличению толщины адсорбционного слоя в результате приближения углеводородных радикалов к нормальной ориентации по отношению к поверхности адсорбента. Данные, необходимые для нахождения параметров уравнения (8), представлены в табл. 7.

Таблица 7

Характеристика насыщенных адслоев
для изучаемых смазочных составов
 $n_c = 20$, $r = 1$, $\sigma_{\max} = 8,21 \cdot 10^{14} \text{ м}^{-2}$

Смазочный состав, % мас.	σ , нм	Δ , м^{-3}	ζ , м^3	ξ , Дж
ТМ+Оксаля = 10:0	11,43	$7,85 \cdot 10^{29}$	$6,63 \cdot 10^{-22}$	$3,96 \cdot 10^{-21}$
ТМ+Оксаля = 9:1	26,25	$3,06 \cdot 10^{29}$	$35,28 \cdot 10^{-22}$	$3,96 \cdot 10^{-21}$
ТМ+Оксаля = 8:2	41,07	$1,73 \cdot 10^{29}$	$86,70 \cdot 10^{-22}$	$3,96 \cdot 10^{-21}$
ТМ+Оксаля = 7:3	55,89	$1,107 \cdot 10^{29}$	$161,2 \cdot 10^{-22}$	$3,96 \cdot 10^{-21}$
ТМ+Оксаля = 6:4	70,71	$0,75 \cdot 10^{29}$	$259 \cdot 10^{-22}$	$3,96 \cdot 10^{-21}$
ТМ+Оксаля = 5:5	85,52	$0,51 \cdot 10^{29}$	$380,4 \cdot 10^{-22}$	$3,96 \cdot 10^{-21}$
ТМ+Оксаля = 4:6	100,35	$0,35 \cdot 10^{29}$	$530,6 \cdot 10^{-22}$	$3,96 \cdot 10^{-21}$
ТМ+Оксаля = 3:7	115,17	$0,23 \cdot 10^{29}$	$694,8 \cdot 10^{-22}$	$3,96 \cdot 10^{-21}$
ТМ+Оксаля = 2:8	129,99	$0,13 \cdot 10^{29}$	$888,4 \cdot 10^{-22}$	$3,96 \cdot 10^{-21}$
ТМ +Оксаля = 1:9	144,80	$0,06 \cdot 10^{29}$	$1106,3 \cdot 10^{-22}$	$3,96 \cdot 10^{-21}$

На рис. 2 представлена зависимость энергии гидрофобных взаимодействий в смазочном монослое от содержания оксаля в смазочной композиции. Как видим из результатов модельных расчетов, энергия гидрофобных взаимодействий возрастает с увеличением массовой доли оксаля, причем, даже при снижении содержания ТМ до 10% энергия гидрофобных взаимодействий оказывается выше

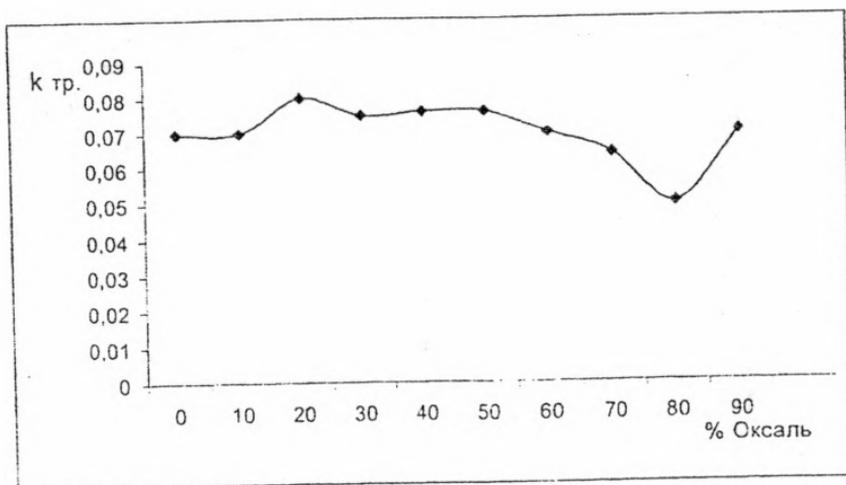


Рис. 1. Влияние состава смазочной добавки на величину коэффициента трения

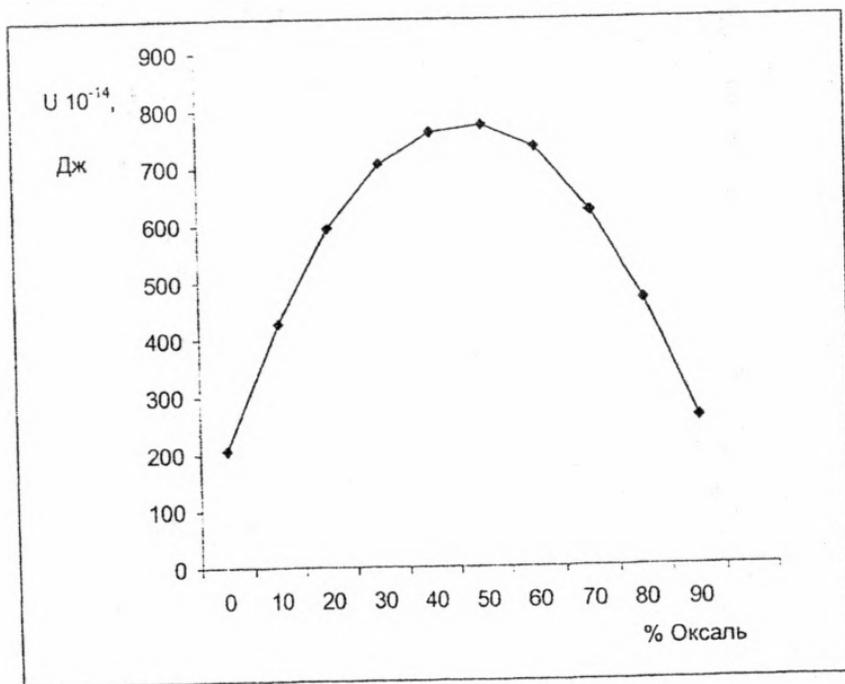


Рис. 2. Влияние состава смазочной композиции на энергию гидрофобных взаимодействий в адсорбционном монослое

исходного значения для 100%-ного ТМ. Эти данные совпадают с результатами измерений коэффициента трения (рис. 1) и свидетельствуют о высокой эффективности координационных гидрофобизаторов, обеспечивающих, за счет усиления гидрофобности адсорбционных слоев, высокие смазочные свойства даже при минимальном содержании основного функционального агента — анионного ПАВ. Тот факт, что минимум на рис. 1 (80% оксаля) и максимум на рис. 2 (60% оксаля) не совпадают, свидетельствует о том, что в модельных расчетах не учитывалось влияние на величину энергии гидрофобных взаимодействий самого координационного гидрофобизатора, роль которого не исчерпывается стабилизацией нормальных конформаций радикалов ПАВ.

На основании концепции «мягкого» ингибирования возможно создание гетероадагуляционных систем буровых растворов, использующих композиции НПАВ с активными гидрофобизаторами — катионами щелочных металлов или анионными ПАВ. Такие гетероадагуляционные комплексы эффективно регулируют дисперсность и коллоидальность глинистой фазы, а также оптимизируют ингибирующие и смазочные свойства буровых растворов. Причем повышение эффективности смазочных присадок достигается введением в их состав координационных гидрофобизаторов, способствующих резкому усилению гидрофобности адсорбционных монослоев на границах трения.

Рассмотрим теперь принципы конструирования смазочных композиций для недиспергирующих полимер-глинистых систем, в которых низкомолекулярный полиакрилонитрил (Сурап) и гидролизованный полиакриламид (ГПАА) (в соотношении 3:1) являются «мягкими» гидрофобизаторами глинистой макрофазы. Такие растворы, по функциональным свойствам (постоянство дисперсной фазы) аналогичные гетероадагуляционным, широко применяются в Западной Сибири. Известно, что недиспергирующие буровые растворы снижают лишь силы трения на границе «глинистая корка — металл». При повышенных контактных нагрузках акриловые полимеры, в силу своей природы, истинной смазочной способностью не обладают. Дос-

тичь нужного уровня смазочных свойств в такого рода полимерных растворах удается путем ввода в них анионных ПАВ, способных образовывать макрореверсивные структуры. Причем, в зависимости от района применения и условий бурения, требования к ним могут различаться. На основании обобщения и анализа известных литературных данных и промышленного опыта можно сформулировать следующие требования к смазочным добавкам для условий Западной Сибири. Смазочная добавка должна обеспечивать эффективное снижение внутрискважинных сопротивлений при расходах в 5 и более раз меньших, чем расход нефти; отвечать нормативам по токсичности, биоразлагаемости и пожароопасности; быть удобной в использовании (т. е. хорошо диспергироваться в воде, иметь низкую температуру замерзания, не снижать качество глинистого бурового раствора).

Поскольку одним из важнейших требований является экологическая безопасность смазочных добавок, то основой для их получения могут стать, главным образом, природные продукты. Большинство исследований по созданию смазочных добавок ориентируется на использование жировых продуктов растительного или животного происхождения, например, жировых продуктов, получаемых при переработке рыбы на рыбоконсервных производствах. Рыбожировые продукты (РЖП) предварительно подвергаются щелочной обработке для перевода свободных жирных кислот в солевую (мылообразную) форму. Следует отметить, что в большинстве случаев смазочным началом, определяющим эффективность смазочной добавки, являются свободные высшие жирные кислоты, хемосорбция которых на металлической поверхности и обеспечивает высокий смазочный эффект. В этом отношении рыбожировые продукты, содержащие от 40 до 65% моноалкеновых кислот с 16 и 18 атомами углерода и в пределах 20% насыщенных кислот (C_{14} — C_{18}), представленных преимущественно пальмитиновой кислотой (60—75%), практически интересны как потенциальная основа для получения смазочных добавок.

Для установления целевого вещественного состава смазочной добавки, который бы обеспечивал высокий сма-

зочный эффект, были проведены исследования по влиянию степени омыления жирных кислот РЖП на величину коэффициента трения глинистого раствора. Данные эксперимента приведены в табл. 8. Концентрация опытных образцов смазочных добавок в глинистом растворе составляла 0,5%. Из табл. 8 видно, что лучший смазочный эффект достигается в области 30—50%-ой степени омыления жирных кислот РЖП.

Таблица 8

Влияние степени омыления РЖП
на смазочные свойства глинистого раствора

№№ образцов	Степень омыления кислот, %	Смазочные свойства глинистой суспензии	
		Ктр (КТК)	μ (АНИ)
1	0	0,105	0,33
2	10	0,087	0,16
3	20	0,087	0,15
4	30	0,069	0,11
5	50	0,070	0,10
6	80	0,087	0,15
7	100	0,087	0,17

Являясь типичным анионным ПАВ, мыла жирных кислот, находящиеся в составе смазки, вызывают вспенивание бурового раствора. В связи с этим была разработана модификация смазочной добавки, содержащая в своем составе пеногаситель, вводимый в реакционную смесь на стадии нейтрализации жирных кислот. В качестве пеногасителя использовали полиметилсилоксановую жидкость (ПМС). Для устранения рыбного запаха вводили «отдушку», широко используемую при производстве различных сортов мыла. В лабораторных условиях были проведены исследования образцов опытной партии на естественных глинистых растворах, приготовленных из глин геологического разреза. Определялись триботехнические и технологические показатели бурового раствора. В качестве базы сравнения использовали промысловую нефть и известные

смазки отечественного и импортного производства Спринт, ЭКОС-Б, ФК-2000, LUBE 167 (табл. 9).

Таблица 9

Влияние различных смазочных добавок
на свойства глинистого раствора

Компонентный состав раствора	Показатели технологических и триботехнических свойств						
	ρ , кг/м ³	УВ. с	Φ_{20}^* , см ²	$\eta_{\text{вн}}^*$, мПа·с	$t_{\text{тр}}$, дПа	Ктр (КТК)	μ (АНИ)
Глинистая суспензия (Г)	1100	23	20	5	18	0,105	0,320
Г + 0,5% СР	1090	25	18	7	20	0,069	0,100
Г + 1% СР	1080	28	16	8	22	0,042	0,024
Г + 0,5% «Спринт»	1060	23	20	5	16	0,087	0,140
Г + 1% «Спринт»	1030	24	18	4	14	0,060	0,095
Г + 0,5% ЭКОС-Б	1090	23	20	5	19	0,087	0,090
Г + 1% ЭКОС-Б	1080	25	20	6	21	0,060	0,066
Г + 0,5% ФК-2000	1090	25	19	6	21	0,069	0,120
Г + 1% ФК-2000	1090	25	18	7	22	0,060	0,090
Г + 0,5% LUBE 167	1100	23	20	5	18	0,087	0,109
Г + 1% LUBE 167	1090	24	19	5	16	0,060	0,099
Г + 2% нефти	1090	24	19	8	17	0,069	0,085
Г + 5% нефти	1080	25	19	6	18	0,052	0,067
Г + 0,15 гипан + 0,05% ГПАА	1100	25	6	21	78	0,055	0,260

Результаты исследований свидетельствуют о том, что смазочная добавка на основе продуктов переработки рыбы (СР) является наиболее эффективной среди исследованных продуктов за счет образования прочных хемосорбционных связей с металлическими поверхностями, неразрушающихся даже при высоких контактных нагрузках. А частичная нейтрализация жирных кислот, входящих в состав продуктов переработки рыбы, способствует эмульгированию их в буровом растворе, и тем самым обеспечивает их полноценную доставку к трущимся металлическим поверхностям.

Полимерные реагенты истинной смазочной способностью не обладают. Они снижают лишь коэффициент трения «металл—глинистая корка» и тем самым уменьшают прихватопасность. Нефть так же хуже работает в зоне высоких контактных давлений: максимальные нагрузки в несколько раз ниже, чем у СР. Аналогично нефти ведет себя импортная смазочная добавка LUBE-167. Остальные смазочные добавки занимают промежуточное положение.

Изложенные выше данные укладываются в четкую логическую схему двоичного типа, которая может быть использована для конструирования смазочных композиций. Действительно, процесс разработки смазок можно разбить на несколько элементарных стадий, каждая из которых последовательно определяет степень эффективности результата. Полагая высокий уровень эффективности на каждой стадии логической единицей, а низкий — логическим нулем, получаем возможность четко идентифицировать результат работы как удачный («единица») или нет («нуль»). Таким образом, работа будет успешной только в том случае, если на всех стадиях конструирования смазок достигается высокий уровень эффективности. Причем увеличение числа стадий приводит к повышению точности и корректности результата. В первом приближении ограничимся тремя основными требованиями к смазочным присадкам, которые являются физической основой «формулы успеха»: гидрофобность, дисперсность и реверсивность.

Требование гидрофобности означает рассмотренное выше создание на контактирующих поверхностях гидрофобных моноадсорбционных слоев и оценивается величиной энергии гидрофобных взаимодействий. Для повышения энергии гидрофобных взаимодействий, как было показано, вместе с гидрофильным агентом — анионными и некоторыми неионогенными ПАВ (высшие жирные кислоты их соли, оксиэтилированные алкилфенолы и полиалкиленгликоли) используют гидрофобные присадки (синтетические и природные масла и жиры), которые увеличивают ЭГВ, повышая толщину моноадсорбционного слоя.

Другое требование к смазочным составам — дисперсность — означает обеспечение коллоидной растворимости в

результате солюбилизации гидрофобного компонента в мицеллах ПАВ. Таким образом, процесс приготовления и диспергирования смазочной композиции в водной фазе бурового раствора можно представить логической функцией «ИЛИ-НЕ» — сложение с инверсией, — состоящей из двух последовательных элементов: сложение компонентов смазочного состава (элемент «ИЛИ») и солюбилизационная инверсия (элемент «инвертор»). Роль такой функции может играть межфазное натяжение σ воды на границе с гидрофильным и гидрофобным компонентами смазочного состава. Для этого значения σ необходимо представить соответствующими двоичными числами. При этом низкий уровень величин σ , характерный для ПАВ (менее 10 дин/см), представим как логический нуль (0), а гидрофобный компонент (ГФ), характеризующийся высоким уровнем значений $\sigma > 15$ дин/см, отвечает логической единице (1). Таким образом, в составе смазочной композиции, гидрофильный компонент ПАВ связан логической функцией «ИЛИ» с гидрофобным компонентом (ГФ). Сокращенный способ записи этого утверждения называется его булевым выражением: ПАВ+ГФ. Диспергирование смазочной добавки в водной фазе раствора, сопровождающееся солюбилизацией гидрофобного компонента, означает инверсию фаз, булево выражение для которой следующее: $S = \overline{\text{ПАВ}+\text{ГФ}}$. Это означает, что образующиеся солюбилизационные структуры (S-структуры) должны иметь низкий уровень σ . Логическая функция «ИЛИ-НЕ» имеет таблицу истинности, в которой представлены все возможные комбинации компонентов смазок:

Таблица 10

Таблица истинности логических элементов «ИЛИ» и «ИЛИ-НЕ»

Компоненты смазки		ИЛИ (A+B)	ИЛИ-НЕ (A+B)
A	B		
0	0	0	1
1	0	1	0
0	1	1	0
1	1	1	0

Необходимо отметить, что результирующие S-композиции имеют низкий логический уровень σ при различной гидрофильности компонентов смазочной добавки (состав типа «ПАВ+ГФ»).

Предложенная логическая схема $S = \overline{\text{ПАВ+ГФ}}$ позволяет математически оценить принципиальную возможность диспергирования данного смазочного состава в водной среде, а также рассчитать в первом приближении минимальные концентрации ПАВ в смазочной добавке (C_R), обеспечивающие полную солюбилизацию гидрофобного компонента. В табл. 5 показано, что эффективность смазочных композиций повышается при снижении параметра C_R . Рассчитаем, например, C_R для смазочного состава, включающего в качестве ПАВ изовалериановую кислоту (ИК), а в качестве гидрофобного компонента — парафиновое масло (ПМ) (табл. 11). Для этого значения межфазного натяжения ПАВ ($\sigma_{\text{ПАВ}} = 52$ дин/см) и парафинового масла ($\sigma_{\text{ГФ}} = 3$ дин/см) на границе с водой представлены двоичным кодом.

Таблица 11

Применение логического элемента «ИЛИ-НЕ» для определения дисперсных характеристик смазочных композиций

ТИП смазки	Межфазное натяжение, дин/см				$\Delta\sigma$, дин/см	C_R , %
	Компоненты		ПАВ+ГФ	ПАВ+ГФ		
	ГФ	ПАВ				
ИК+ПМ	52	3	55	8	-39	25
	110100	11	110111	1000		
ОК+ПМ	52	16	68	55	+42	—
	110100	10000	1001000	110111		
ИК+ХМ	21	3	24	7	-10	52
	10101	11	11000	111		

Примечание: в таблице использованы значения σ из справочника [54]. ОК — олеиновая кислота, ХМ — хлопковое масло.

В результате инверсии суммы значений $\sigma_{\text{ПАВ}}$ и $\sigma_{\text{ГФ}}$ получаем величину межфазного натяжения на границе солюбилизационного комплекса ПАВ+ГФ с водой σ^* . Затем определяем величину энергетического выигрыша в результате солюбилизации $\Delta\sigma$:

$$\Delta\sigma = \sigma^* - \sigma_{\text{ПАВ}} + \sigma^* - \sigma_{\text{ГФ}}$$

Чем более отрицательно значение $\Delta\sigma$, тем активнее идет диспергирование гидрофобного масла и тем ниже показатель C_R (табл. 5), который можно оценить по следующей формуле:

$$C_R = (1 - |\Delta\sigma| / \sigma_{\text{ГФ}}) \cdot 100\%$$

Если же значения σ для исходных веществ достаточно близки — оба компонента имеют высокий или низкий уровень гидрофобности, то $\Delta\sigma > 0$ и диспергирования гидрофобного компонента не происходит. Например, олеиновая кислота (ОК) и парафиновое масло характеризуются высоким уровнем гидрофобности (табл. 11) и, соответственно, данная композиция не диспергирует в водной среде. Наконец, при сближении значений σ компонентов, например, за счет повышения гидрофильности природного масла, как в случае смеси ИК с хлопковым маслом (ХМ) (табл. 11), процесс диспергирования осуществляется за счет повышения C_R , и, соответственно, эффективность смазочного состава снижается.

Необходимо отметить, что пропорциональное соответствие между параметрами $\Delta\sigma$ и C_R наблюдается только для составов, в которых $\sigma_{\text{ГФ}}$ более чем в 10 раз превышает $\sigma_{\text{ПАВ}}$ ($\sigma_{\text{ГФ}}/\sigma_{\text{ПАВ}} > 10$). Для таких композиций результаты применения логической схемы «ИЛИ-НЕ» имеют четкий физический смысл. Действительно, учитывая, что C_R фактически пропорциональна критической концентрации мицеллообразования (ККМ) ПАВ, а $\Delta\sigma$ представляет собой удельную поверхностную энергию Гиббса мицеллообразования (ΔG_M), можно утверждать, что повышение $|\Delta\sigma|$ (при $\Delta\sigma < 0$) приводит к уменьшению ККМ и, соответственно, снижению параметра C_R , согласно уравнению:

$$\Delta G_M = (1 + \alpha) RT \ln \text{ККМ},$$

где α — степень ионизации молекул ПАВ.

В свою очередь ККМ ПАВ в водных растворах определяется из уравнения:

$$RT \ln \text{ККМ} = a - bn,$$

- где a — постоянная, характеризующая вклад в энергию растворения гидрофильных полярных групп ПАВ;
 b — константа, определяющая энергию растворения метиленовой группы ($-\text{CH}_2$);
 n — число метиленовых групп (длина гидрофобной части молекулы ПАВ).

Введение гидрофобных компонентов в водные растворы ПАВ приводит к солюбилизации и снижению ККМ, которое тем значительней, чем выше гидрофобность солюбилизата. При $\sigma_{\text{ГФ}}/\sigma_{\text{ПАВ}} > 10$ величины параметров C_R (ККМ) и $\Delta\sigma$ полностью определяются гидрофобными свойствами солюбилизующегося масла ($\sigma_{\text{ГФ}}$ пропорционально параметру b). Однако, сближение гидрофобных свойств компонентов смазочного состава ($\sigma_{\text{ГФ}}/\sigma_{\text{ПАВ}} < 10$) приводит к неопределенности, связанной с повышением роли в мицеллообразовании полярных групп ПАВ (параметр a). В этом случае нарушается монотонный характер кривых $\Delta\sigma(\sigma_{\text{ГФ}})$, $C_R(\Delta\sigma)$ и информативность логической схемы снижается.

В реальных смазочных составах для обеспечения высокой степени диспергирования гидрофобного компонента применяют анионные и неионогенные ПАВ со сверхнизкими величинами σ : натриевые и калиевые соли жирных кислот, оксиалкилированные алкилфенолы и полиалкиленгликоли. В этом случае соблюдается условие $\sigma_{\text{ГФ}}/\sigma_{\text{ПАВ}} < 10$ и логический элемент «ИЛИ-НЕ» вполне приемлем для расчета состава смазочной композиции.

Перейдем теперь к принципу реверсивности, описывающему взаимодействие солюбилизационных структур диспергированной смазочной композиции с гидрофиль-

ной поверхностью адсорбента в зоне трения. Если рассмотренные выше требования гидрофобности и дисперсности оптимизировали компонентный состав смазочной добавки, то принцип реверсивности описывает процессы сорбции ПАВ и имеет термодинамическое обоснование (разд. 3.1). В реальных глинистых системах при $pH > 7$ сорбция ПАВ на частицах глинистого гидрозоля обуславливает рост межфазного натяжения на границе дисперсной и водной фаз бурового раствора. В щелочной среде поверхность глинистых минералов, характеризующаяся слабокислотными свойствами, приобретает отрицательный заряд и становится более полярной, по сравнению с водной дисперсионной средой. Поэтому, согласно правилу уравнивания полярностей Ребиндера, дифильные молекулы ПАВ будут адсорбироваться, ориентируясь заряженными группами в сторону поверхности дисперсных частиц. При этом наиболее неполярные углеводородные участки молекул ПАВ ориентируются в сторону дисперсионной среды. В результате при взаимодействии частиц дисперсной глинистой фазы и молекул ПАВ в щелочной среде образуются гидрофобизированные реверсивные структуры, ориентация в которых дифильных молекул противоположна, по сравнению с изоэлектрическим состоянием глинистой поверхности.

Итак, смазочная композиция ПАВ+ГФ на первом этапе претерпевает инверсию фаз с образованием солюбилизационных мицелл, обеспечивающих транспорт гидрофобного агента к поверхностям трения, где осуществляется реверсия фаз в гидрофобные макрореверсивные структуры. Причем появление таких структур в зоне трения происходит только при наличии в исходном смазочном составе двух компонентов низкого и высокого уровней гидрофобности («0» и «1»). Во всех прочих случаях «ПАВ+ПАВ» и «ГФ+ГФ» поверхность адсорбента остается гидрофильной — макрореверсивные структуры не образуются. Процессу образования реверсивных структур соответствует таблица истинности (табл. 12) логического элемента «И-НЕ» (умножение с инверсией).

Таблица истинности логического элемента «И-НЕ» *

Компоненты смазки		И-НЕ (A·B)
A	B	
0	0	1
1	0	1
0	1	1
1	1	0

С помощью элемента «И-НЕ» можно рассчитать в первом приближении межфазное натяжение макрореверсивных структур (σ_R) на границе с водой (на поверхности трения), величина которого прямопропорциональна ЭГВ в абсорбционных слоях и определяет эффективность данной смазочной композиции. Используя в качестве ПАВ изовалериановую кислоту, а в качестве гидрофобного компонента различные масла, рассмотрим, как изменяется σ_R с изменением состава смазочной композиции (табл. 13). Для этого моделируется образование макрореверсивной структуры при взаимодействии солюбилизационных комплексов $S = \text{ПАВ} + \text{ГФ}$ с металлической поверхностью (M), характеризующейся высоким уровнем гидрофобности ($\sigma_M > 15$ дин/см).

Таблица 13

Применение логического элемента «И-НЕ» для расчета межфазного натяжения реверсивных структур на границе с водой

№	Смазочная композиция	Межфазное натяжение, дин/см			CR, %
		Компоненты		S·M	
		S	M		
1	Изовалериановая к-та + Парафиновое масло	52	375	1095	25
2	Изовалериановая к-та + Хлопковое масло	21	375	1374	52
3	Изовалериановая к-та + Оливковое масло	18	375	345	94

Примечание: 1. В качестве σ_M использовано значение межфазного натяжения ртути на границе с водой. 2. Расчеты по булевым выражениям производились согласно правилам, изложенным в [55].

Наибольшим гидрофобизирующим действием обладает смазочная добавка на основе хлопкового масла с примерно равным содержанием ПАВ и ГФ. Композиция с парафиновым маслом менее эффективна, а реверсия оливкового солюбилизатора вообще не приводит к гидрофобизации металлической поверхности (отсутствует смазочный эффект). Таким образом, применяемая двоичная схема «И-НЕ» позволяет преодолеть неопределенность, возникающую в результате изменения соотношения компонентов различной природы в смазочном составе. С одной стороны, гидрофобность макрореверсивных структур должна увеличиваться с повышением содержания ПАВ, экранирующего металлическую поверхность углеводородными радикалами. В то же время, увеличение массовой доли ПАВ приводит к снижению содержания масляного компонента, стабилизирующего нормальную ориентацию радикалов ПАВ, и, следовательно, энергия гидрофобных взаимодействий снижается (разд. 3.1). Так, при переходе от состава № 1 к составу № 2 увеличивается концентрация ПАВ, что сопровождается ростом гидрофобности поверхности металлического адсорбента. В то же время, композиция № 3, содержащая наибольшее количество ПАВ, оказывается не эффективна ($\sigma_R < \sigma_M$) из-за низкой концентрации гидрофобного масла (табл. 13).

Таким образом, процесс приготовления и применения большинства современных смазочных добавок может быть представлен последовательным соединением двоичных элементов «ИЛИ-НЕ» и «И-НЕ», и записан в следующей конъюнктивной нормальной форме (КНФ):

$$R = \overline{(\text{ПАВ} + \text{ГФ})} \cdot M,$$

где R — макрореверсивная структура.

Приведенное выражение в КНФ позволяет разработать алгоритм оценки эффективности смазочных композиций. На первом этапе, применяя принцип гидрофобности, определяется качественный состав смазочной добавки — вариации по схеме ПАВ+ГФ. Затем производится логическое сложение с инверсией, и определяется количествен-

ный состав смазки (C_R), а также ее диспергируемость в водной среде. Наконец, на основании логической схемы в КНФ находится межфазное натяжение соответствующих реверсивных структур на границе с водой, характеризующее степень гидрофобного экранирования поверхностей трения. В результате повышения гидрофобности контактирующих поверхностей значение коэффициента трения снижается, то есть возрастает эффективность смазочной композиции.

Таким образом, концепция мягкого ингибирования предусматривает применение двоичных логических элементов, что позволяет реально определить состав и оценить гидрофобизирующие свойства смазочных композиций, основываясь только на справочных данных по межфазному натяжению компонентов системы на границе с водой. Получено универсальное булево выражение в КНФ, являющееся алгоритмом коллоидно-химического поведения обратимо реверсируемой смазочной композиции на границе трения.

3.3. Гидрофобная модификация недиспергирующих буровых растворов неионогенными ПАВ

В практике бурения известно применение частично гидролизированных полиакриламидов (ГПАА) в недиспергирующих буровых растворах в качестве реагентов двойного действия, повышающих вязкость бентонитовых растворов и флокулирующих частицы выбуренной породы. При этом наибольшую ценность имеют селективные флокулянты, обеспечивающие приемлемую коллоидальность твердой фазы, не оказывающие существенного влияния на реологические свойства бурового раствора. Установлено, что ГПАА, обеспечивающий наилучшую флокуляцию высокодисперсного глинистого шлама, должен быть гидролизован на 30% и иметь молекулярную массу (M_r) $4 \cdot 10^6 - 10^7$. Отмечено также, что ГПАА с указанными характеристиками обеспечивает получение растворов с наиболее низкими

значениями фильтрации и в значительной степени подавляет гидратацию пород, предотвращая набухание и разрушение глинистых сланцев. Однако, при использовании в реальных системах ГПАА, не удается эффективно регулировать уровень флокуляции дисперсной фазы. Для решения этой проблемы применяют полимерные композиции: смесь селективного флокулянта (ГПАА) с полимером-стабилизатором (например, гипаном — гидролизированным полиакрилонитрилом и его зарубежными аналогами: сайпаном (фирма «Сайтек», США), Кем-Пасом (фирма «Кем-Трон», США), а также щелочным гидролизатом нитронного волокна в соотношении 1:2 — 1:3. Как было показано в гл. 1, аналогичным действием обладают смеси КМЦ и ПОЭ с ГПАА, синергетически повышающие вязкостные и структурно-механические свойства буровых растворов. Проанализируем тройные системы типа «стабилизатор—флокулянт—коллоидная глинистая фаза» с учетом как адсорбционных процессов в подсистеме «полимер—глина», так и межмолекулярных взаимодействий в подсистеме «полимер—полимер».

Остановимся подробнее на описании процесса адсорбции флокулянта на поверхности глинистых частиц. Для этого можно воспользоваться моделью катионного ПАВ с низкой константой основности. Действительно, амидные группы ГПАА обладают весьма слабыми основными свойствами. Если проводить аналогию с близкими низкомолекулярными веществами, то константа основности амидной группы (ацетамида) составляет $3,02 \cdot 10^{-14}$. Однако, ожидаемое значение константы для амидных групп ГПАА может оказаться на несколько порядков выше, в силу высокой M_r , взаимного влияния соседних групп и индуцирующего действия напряженности электрического поля в диффузной части двойного электрического слоя глинистой поверхности. Таким образом, при взаимодействии катионного ПАВ с глинистыми минералами происходит катионный обмен с образованием органобентонитов и переходом неорганических катионов в раствор. Такой интерполимерный механизм адсорбции макромолекул ГПАА подтверждается также тем, что полиакрилатные реагенты

более склонны к флокуляции кислотных пород, чем основных. Частицы кислотных пород, вследствие диссоциации поверхностных групп, отрицательно заряжены, за счет чего легко вступают во взаимодействие с индуцированными катионными группами ГПАА, образуя интерполимерные комплексы (ИПК). При этом, ГПАА адсорбируется полярной частью в сторону отрицательно заряженной (в результате диссоциации силанольных групп) глинистой поверхности, а неполярная часть обращена в дисперсионную среду и выполняет роль олеофилизатора твердой фазы, уменьшая электрокинетический потенциал поверхности бентонита. Такое адсорбционное поведение ПАА приводит к постепенному снижению структурных характеристик раствора с одновременным улучшением смазочной способности при увеличении концентрации полимера в глинистой суспензии (табл. 14).

Таблица 14

Технологические свойства буровых растворов, обработанных бинарными композициями ГПАА и КМЦ

Глина, %	КМЦ, %	ГПАА, %	СНС1/10, дПа	Ф, мл	$\Delta k_{\text{пр}}$, %
4,2	—	—	21/27	14,5	100
4,2	—	0,02	21/39	13,6	80
4,2	—	0,04	24/36	12	63
4,2	—	0,08	0/9	13,5	50
4,2	—	0,12	0/0	14,5	45
4,2	0,2	—	3/18	9	140
4,2	0,2	0,02	18/39	11	120
4,2	0,2	0,04	9/18	11,5	60
4,2	0,2	0,08	0/9	12,5	32
4,2	0,2	0,12	0/0	13	20

Показатель фильтрации с ростом содержания ГПАА изменяется не монотонно и принимает минимальное значение при концентрации полимера 0,04%. В дальнейшем

водоотдача снова возрастает и в точке, соответствующей полному исчезновению структуры раствора (электрокинетический потенциал близок к нулю), достигает максимума. Это, по-видимому, обусловлено гидрофобным разрушением пристенной фильтрационной корки квазинейтральными полимер-глинистыми частицами. Снижение электрокинетического потенциала весьма не линейно из-за наличия в цепях ПАА карбоксилатных анионов, препятствующих полной гидрофобизации глинистой поверхности. Для исследования флокулирующей способности использовали образцы ГПАА с одинаковой $M_g = 5 \cdot 10^6$, отличающиеся степенью гидролиза (с. г.) амидных групп. Зависимости коэффициентов флокуляции ($k_{фл.}$) глинистой суспензии, обработанной различными флокулянтами, от концентрации ГПАА ($C_{ГПАА}$) представлены на рис. 3. Из этих данных видно, что все исследуемые образцы проявляют максималь-

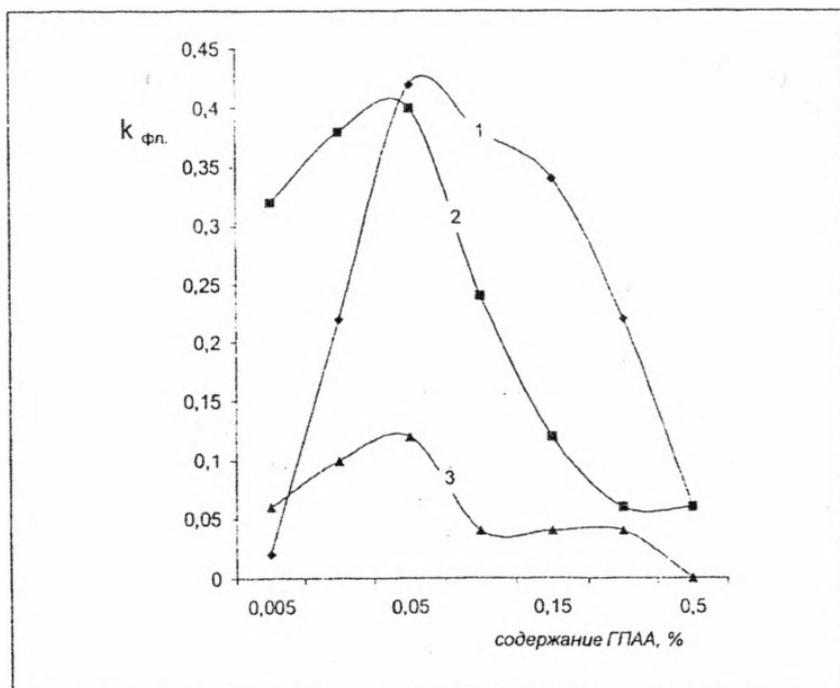


Рис. 3. Влияние концентрации на флокулирующую способность ГПАА со следующими степенями гидролиза, %:
1 — менее 3; 2 — 4—6; 3 — 10—12

ную флокулирующую активность при одинаковой концентрации, составляющей 0,05%. Адсорбционная активность ГПАА объясняется электростатическим взаимодействием между протонированными амидными группами и отрицательно заряженной поверхностью дисперсных глинистых частиц. Наблюдаемое снижение флокулирующей способности ГПАА с повышением с. г. обусловлено уменьшением адсорбционной активности в результате снижения мольной концентрации амидных групп и перехода макромолекул полимера в жесткие развернутые конформации.

Перейдем теперь к рассмотрению глинистых суспензий, обработанных бинарной композицией ГПАА и КМЦ. Полианионный стабилизатор слабо взаимодействует с глинистой поверхностью, и адсорбция КМЦ составляет не более 0,1%. Однако, адслои ГПАА может участвовать в гидрофобных взаимодействиях с цепочками КМЦ, что обуславливает появление более гидрофильных интерполимерных полимолекулярных адслоев, обладающих повышенными антифильтрационными свойствами (табл. 14). В дальнейшем при повышении концентрации ГПАА до 0,12% вероятно гидрофобизация адсорбционных полислоев макромолекулами флокулянта в результате электростатических взаимодействий карбоксилат-анионов КМЦ с протонированными амидными группами ГПАА. При этом усиливаются когезионные взаимодействия в наружном гидрофобном адслое, приводящие к синергетическому повышению смазочных свойств раствора. При обработке глинистых суспензий бинарными композициями флокулянта (ГПАА) и стабилизатора (сайпан) обращает внимание резкое повышение адсорбции, которая превосходит суммарную адсорбцию исходных индивидуальных полимеров (табл. 15).

В основу количественного определения исследуемых реагентов была положена способность содержащегося в них углерода окисляться в растворе бихромата калия при мокром сжигании. Как видно из этих данных, ГПАА не вступает в прочную связь с глинистой поверхностью, практически половина данного реагента отфильтровывается, и только 12,5% адсорбируются необратимо. Доля адсорбированного сайпана заметно больше и составляет 38,2%.

**Экспериментальные данные
по адсорбции реагентов ГПАА
и сайпана на глине**

Реагент	Определение в пробе	Общий объем, мл	Концентрация полимера, мг	% от исходного
ГПАА	Исходный раствор	250	9,2	100
	Фильтрат	123	4,51	49
	Сорбировано глиной	127	1,04	12,5
сайпан	Исходный раствор	250	6,5	100
	Фильтрат	113	1,62	25,1
	Сорбировано глиной	137	2,48	38,2
ГПАА + сайпан 1 : 1	Исходный раствор	250	7,8	100
	Фильтрат	116	2,05	26,3
	Сорбировано глиной	134	3,17	40,6
ГПАА + сайпан 1 : 2	Исходный раствор	250	7,5	100
	Фильтрат	119	1,48	19,7
	Сорбировано глиной	131	4,31	57,5
ГПАА + сайпан 1 : 3	Исходный раствор	250	7,2	100
	Фильтрат	123	1,38	19,2
	Сорбировано глиной	127	4,34	60,3
ГПАА - сайпан 1 : 5	Исходный раствор	250	7,6	100
	Фильтрат	123	1,42	18,7
	Сорбировано глиной	127	4,24	55,8

Адсорбция смесей ГПАА и сайпана в соотношении 1:3 существенно превышает индивидуальную адсорбцию исходных реагентов и составляет 60,3%. Это явление можно объяснить приоритетной и, по-видимому, количественной адсорбцией наиболее высокомолекулярного ГПАА, в результате чего на поверхности создаются активные центры для адсорбции сайпана. Причем адсорбция сайпана может осуществляться, как за счет гидрофобных взаимодействий неионных участков макромолекул, так и в результате электростатического связывания протонированных групп сайпана с вторичными анионными центрами глинистой поверхности. Образующийся адслой имеет сложную текстуру, представленную объемными петлями высокомолекулярного ГПАА, экранирующими вторичные трейны сайпана. Взаимное усиление адсорбционной активности исследуемых полимеров при их смешивании в результате конкурентной адсорбции и образования вторичных активных адсорбционных центров приводит к появлению более плотных гидрофобных адслоев, чем мономолекулярные слои индивидуальных полимеров. При этом, наиболее эффективны смеси, в которых соотношение между ГПАА и сайпаном составляет 1:3, что соответствует максимальной адсорбции полимеров.

Остановимся теперь на ингибирующих свойствах полимер-полимерной добавки в составе бурового раствора. Обычно явление ингибирования набухания глинистых сланцев представляют как процесс образования высокомолекулярным полимером на поверхности глинистых частиц защитной пленки, которая не допускает гидратации глины. Второй компонент полимерной смеси — полиакрилат (Кет-Пас — функциональный аналог сайпана) обеспечивает снижение фильтрации бурового раствора и как бы не участвует в процессе ингибирования.

На самом деле, как показали наши исследования, при использовании такой полимер—полимерной смеси, наблюдается эффект синергизма — взаимоусиление ингибирующих свойств полимеров (табл. 16). Наиболее высокий ингибирующий эффект имеет место при соотношении реагентов Кет Пас и ГПАА 3 : 1, соответственно. При данном

же соотношении полимеров происходит и максимальная их адсорбция на глине (табл. 15).

Таблица 16

Влияние полимеров на скорость увлажнения глин (Π_0)
в глинистой суспензии

Добавка полимера, %		Π_0 , см/ч
Кем Рас	ГПАА	
—	—	14,0
0,200	—	7,5
0,150	—	7,8
0,100	—	8,2
0,050	—	9,0
—	0,200	8,0
—	0,150	8,5
—	0,100	9,2
—	0,05	9,6
0,100	0,100	6,6
0,132	0,068	6,4
0,150	0,050	6,0
0,166	0,034	6,5
0,182	0,018	6,9
КМЦ-600 (0,5%)	—	8,9

Таким образом, синергетическое повышение технологических показателей буровых растворов обусловлено образованием интерполимерных комплексов между противоположно заряженными полимерами. С одной стороны это глина, являющаяся неорганическим полианионом, а с другой — ГПАА, который, вследствие протонизации амидных групп в воде, становится поликатионом. При этом, полианионный стабилизатор, участвуя в гидрофобных взаимодействиях с «петлеобразными» адслоями ГПАА, образует полимолекулярные покрытия, эффективно ингиби-

рующие набухание и диспергирование глинистых минералов, а также обладающие высокими антифильтрационным и смазочным действиями.

Мы рассмотрели принцип функционирования недиспергирующих промывочных систем, постоянство коллоидной фракции в которых, в отличие от гетероадагуляционных растворов, поддерживается флокулирующей активностью ГПАА, образующего гидрофобные комплексы с полианионными стабилизаторами.

Заменим теперь полианионный стабилизатор на НПАВ, молекулы которого более склонны к гидрофобной ассоциации. В ходе исследований выяснилось, что введение НПАВ повышает смазочные и реологические характеристики глинистых растворов, обработанных полиакрилатным стабилизатором. Для экспериментов использовали олигомерный оксиалкилированный НПАВ с $M_n = 25000$, который добавляли в глинистый раствор, предварительно стабилизированный гипаном. При этом происходит некоторое повышение вязкостных и структурных показателей раствора (табл. 17). Причем относительное снижение k_{np} раствора при увеличении содержания НПАВ остается постоянным во всем исследуемом диапазоне концентраций гипана (0,05—0,2%).

Таблица 17

Исследование влияния НПАВ на показатели бентонитовой суспензии, стабилизированной гипаном

№ опыта	Гипан, %	НПАВ, %	η_{sp} , МПа·с	$\tau_{0,1}$, дПа	k_{np}
1	0,2	—	17	52,5	0,36
2	0,2	1	20	54	0,32
3	0,2	3	22,5	57	0,29
4	0,1	—	14,5	51	0,39
5	0,1	1	15	52,5	0,32
6	0,1	3	18	54	0,28
7	0,05	—	11	36	0,39
8	0,05	1	12	39	0,32
9	0,05	3	14,5	45	0,28

Для изучения антидиспергирующей активности НПАВ глинистый раствор сначала обрабатывали флокулянтom, в качестве которого использовали ГПАА (степень гидролиза составляла 12%; $M_r = 5 \cdot 10^6$) (табл. 18, раствор 1), а затем вводили НПАВ с $M_r = 25000$ (табл. 18, растворы 2—4). Добавка НПАВ в технологически приемлемых концентрациях (до 3% (мас.) приводит к некоторой стабилизации бентонитовой суспензии, снижая в 2 раза показатель фильтрации и улучшая ингибирующие свойства.

Таблица 18

Влияние ПАГ на свойства недиспергирующих буровых растворов

№ опыта	Бентонит, %	ГПАА, %	НПАВ, %	$\eta_{\text{вн}} \cdot c$ МПа · с	τ_0 дПа	Φ , мл	$P_{\text{ср}}$ см/ч	$k_{\text{пр}}$
1	6	0,2	—	7	57	10	6,4	0,28
2	6	0,2	0,5	6	75	6	6	0,28
3	6	0,2	1	6	84	5,6	5,8	0,26
4	6	0,2	3	8	117	5	5,8	0,26
5	6	0,2	0,5	7	126	4,4	5,2	0,25
6	6	0,2	1	7	135	4,3	3,2	0,23
7	6	0,2	3	8	141	3,4	3,2	0,2
8	6	—	0,5	1	18	8,5	5,5	0,32
9	6	—	1	1	15	7,5	4,8	0,27
10	6	—	3	3	15	7,5	4,5	0,25

Очевидно, молекулы НПАВ, конкурируя за активные центры адсорбции на бентонитовой поверхности, вытесняют часть молекул ГПАА в дисперсионную среду, образуя полимолекулярные адсорбционные слои, стабилизирующие систему. Это приводит к разрушению мостиковой сетки из молекул ГПАА, в результате чего единая структура в значительной степени нарушается. Об этом свидетельствуют низкие сдвиговые характеристики растворов с НПАВ, по сравнению с исходной флокулированной суспензией. К сожалению, действие НПАВ в качестве антифлокулянта недостаточно эффективно, так как приводит

лишь к стабилизации присутствующих в системе флокул и не способствует разрушению надколлоидных структур.

Рассмотрим теперь применение НПАВ в качестве стабилизатора недиспергирующих полиакриловых буровых растворов. Для этого изменим порядок ввода реагентов в суспензию. Сначала глинистый раствор стабилизируем НПАВ, а затем введем флокулянт — ГПАА. Исследовались растворы 5—7 (табл. 18), в которых последовательно увеличивалось содержание НПАВ от 0,5 до 3%. В первую очередь необходимо отметить отсутствие флокулообразования в буровом растворе, первоначально стабилизированном НПАВ. Повышение концентрации НПАВ приводит к постепенному возрастанию реологических, антифильтрационных и ингибирующих свойств буровых растворов. Есть основания полагать, что в недиспергирующих растворах с полигликолевым стабилизатором практически весь флокулянт находится в дисперсионной среде и не образует ИПК с бентонитовыми частицами, активные анионные центры которых надежно экранированы адслоями НПАВ. То есть ГПАА, находясь в свободном состоянии, полностью сохраняет флокуляционную и антидиспергирующую активность по отношению к выбуренным гидрофильным породам. Об этом, в частности, свидетельствует сравнение показателей увлажняющей способности буровых растворов с ГПАА (растворы 5—7) и полигликолевых растворов в отсутствие флокулянта (растворы 8—10). ГПАА, адсорбируясь на инородной поверхности глинистого шлама, синергитически усиливает экранирующее действие НПАВ, способствуя эффективной гидрофобизации выбуренной породы. Наличие в водной фазе несвязанного полимерного агента способствует значительному улучшению антифрикционных свойств растворов за счет образования смазочных полислоев из макромолекул ГПАА на металлической поверхности.

Таким образом, эффективность применения НПАВ для стабилизации недиспергирующих буровых растворов зависит от последовательности реагентных обработок. Наилучших структурно-механических и технологических показателей растворов позволяет добиться предварительная

стабилизация исходной глинистой суспензии наиболее высокомолекулярными ($M_r > 1000$) образцами олигомерных оксиалкилированных НПАВ.

4. ПРИКЛАДНОЕ ЗНАЧЕНИЕ ТЕОРИИ ГИДРОФОБНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ

Выше были рассмотрены гетероадагуляционные системы, в которых НПАВ комбинируются с активными гидрофобизаторами. Была показана аналогия между гетероадагуляционными и недиспергирующими растворами, заключающаяся в стабилизации определенной части коллоидной фракции и флокуляции избытка дисперсных частиц. Покажем теперь перспективность таких растворов при решении различных практических задач бурения.

4.1. Оценка эффективности первичного вскрытия продуктивных пластов

В последнее время сложилось представление о решающей роли поверхностной гидрофобизации адсорбционными слоями буровых реагентов при создании капиллярного притока нефти в направлении забоя скважины. При этом фазовая нефтепроницаемость коллекторов, насыщенных фильтраатами буровых растворов, может быть значительно повышена за счет использования гетероадагуляционных промывочных систем, сочетающих НПАВ с ингибирующими солями, например, КСІ. В условиях эксперимента реагентные адслои формируются в динамических условиях при прокачивании фильтраата через поры образца керна. При этом пористый слой выполняет роль разделительной мембраны, селективной к молекулам НПАВ. На внутренней поверхности пор формируются тонкие пленки фильтруемой жидкости, перенос вещества в которых осуществляется только за счет диффузии. Поэтому такие пленки называются диффузионными слоями или слоями Нернста. Так как толщина слоя Нернста на несколько порядков больше толщины моноадсорбционного слоя, то мож-

но констатировать, что в формировании фазовой проницаемости диффузионные слои играют решающую роль.

Важным вопросом является концентрационный состав диффузионной пленки, так как именно его анализ позволяет судить о степени гидрофобности поверхности поровых каналов коллектора. Дело в том, что концентрации всех компонентов фильтрата в диффузионном слое будут выше соответствующих объемных значений, так как при прокачке раствора через пористую мембрану (кern) компоненты накапливаются в поверхностном слое. Это явление получило название поляризации и связано с концентрированием реагентов в тонких поверхностных пленках. Пусть объемная концентрация НПАВ в растворе C_1 , тогда объемная концентрация НПАВ в фильтрате после прохождения пористого слоя C_2 . Концентрация же данного реагента в диффузионном слое C_3 будет больше соответствующих значений C_2 и C_1 . При этом коэффициент селективности пористого kernа можно найти по формуле:

$$\varphi = (C_3 - C_2)/C_3 \quad (10)$$

Пусть G_1 (л/с) — производительность мембраны по растворителю, а G_2 (моль/с) — производительность по сорбируемому компоненту (НПАВ). Вполне очевидно, что $G_2 = C_2 G_1$. Отсюда получаем:

$$\varphi = 1 - G_2/G_1 C_3$$

Отсюда:

$$G_2 = (1 - \varphi) C_3 G_1 \quad (11)$$

В потоке фильтрата растворенное вещество перемещается с потоком растворителя (конвекция). Перенос осуществляется по диффузионному механизму. Поэтому суммарный поток компонента равен сумме конвективного и диффузионного потоков:

$$G_2 = G_1 C - D(dC/dX) \quad (12)$$

где D — коэффициент диффузии компонента.

Подставляя выражение (11) в уравнение (12), получаем дифференциальное уравнение первого порядка:

$$dC/dX - G_1 C/D = -G_1 C_3 (1 - \varphi)/D \quad (13)$$

Решим это уравнение с помощью интегрирующего множителя μ :

$$\mu = \exp \left[-\int (G_1/D) dX \right]$$

Умножим на μ уравнение (13):

$$\begin{aligned} dC/dX \exp(-G_1 X/D) - (G_1/D) C \exp(-G_1 X/D) = \\ = ((1 - \varphi)/D) C_3 G_1 \exp(-G_1 X/D) \end{aligned}$$

Проинтегрируем обе части данного уравнения, умножив предварительно их на (dX) :

$$\int d(C \exp(-G_1 X/D)) = \int ((1 - \varphi)/D) C_3 G_1 \exp(-G_1 X/D) dX$$

В результате получим:

$$C \exp(-G_1 X/D) = -(1 - \varphi) C_3 \exp(-G_1 X/D) + A \quad (14)$$

Константу интегрирования A находим при условии $X = 0$:

$$C = -(1 - \varphi) C_3 + A$$

Таким образом, перепишем уравнение (14) при $X = d$ и $C = C_1$:

$$\begin{aligned} C_3/C_1 = \exp(-\delta G_1/D)/ \\ /2 - \varphi - (1 - \varphi) \exp(-\delta G_1/D) \end{aligned} \quad (15)$$

где δ — толщина диффузионного слоя.

В том случае, если компонент полностью сорбируется на поверхности порового канала ($\varphi = 1$) уравнение (15) приобретает вид:

$$C_3 = C_1 \exp(\delta |G_1|/D) \quad (16)$$

Используя уравнение (16), можно определить концентрации всех компонентов фильтрата бурового раствора в диффузионном слое. Концентрация компонента в тонкой пленке будет тем выше, чем больше объемная скорость фильтрации, толщина диффузионного слоя и ниже коэффициент диффузии. Для нахождения коэффициента диффузии можно воспользоваться формулой Эйнштейна:

$$D = kT/(6\pi\eta r)$$

где k — константа Больцмана;

η — вязкость фильтра бурового раствора;

r — размер молекул компонента.

Величина потока фильтра G_f целиком определяется репрессией на продуктивный пласт. При высокой репрессии происходит концентрирование компонентов фильтра в диффузионных слоях. Толщина же диффузионного слоя снижается при интенсивном перемешивании, введении пузырьков газа, вибрации подаваемого раствора или пористого слоя.

Гидрофильно-гидрофобные свойства поверхностных пленок определяются поляризацией пористого слоя (керна) по гидрофобизирующему компоненту раствора, например, НПАВ. Однако, поляризация может происходить и по гидрофильным реагентам, например, производным полисахаридов. Поэтому, свойства диффузионного слоя определяются концентрациями всей совокупности реагентов.

Представляется очевидным, что диффузионные слои оказывают решающее влияние на характер проницаемости коллекторов, так как их толщина (10^{-2} — 10^{-3} см) на несколько порядков больше толщины адсорбционных слоев (несколько ангстремов). Поэтому задача определения сохранности исходных свойств продуктивных коллекторов сводится к расчетам концентраций химреагентов в диффузионных слоях. Если при этом концентрация гидрофобизирующего агента, к примеру, подандного ассоциата «ПАГ+К⁺», в диффузионном слое превышает концентрации гидрофильных реагентов и воды, то нефтепроницаемость коллектора будет весьма высокой.

Уравнения неравновесной фильтрации позволяют вычислить концентрации всех реагентов в диффузионном слое. При этом учитываются, как размеры молекул реагентов, так и объемная скорость фильтрации (от 0,001 до 1 см³/мин).

Теория диффузионных слоев достаточно хорошо объясняет явление снижения проницаемости ядерного материала со временем (обводнение скважин). Согласно неко-

торым источникам, проницаемость продуктивных коллекторов даже при отсутствии репрессии (в равновесии) снижается на 10—30% за сутки контакта с фильтратом бурового раствора. В рамках настоящей теории это легко объясняется тем, что равновесие в диффузионных слоях смещается в сторону адсорбции гидрофобизирующего компонента. При этом концентрация этого компонента C_2 под действием диффузионного градиента снижается до уровня C_1 и ниже, что приводит к лиофилизации поверхностных пленок и снижению нефтепроницаемости.

Важнейшим свойством гетероадагуляционных систем является также весьма низкое межфазное натяжение на границе фильтрата раствора с нефтяными углеводородами. Выбор НПАВ, наиболее оптимально снижающего межфазное натяжение, может быть осуществлен на основе анализа молекулярной структуры и расчета гидрофильно-липофильного баланса (ГЛБ) реагента. К настоящему времени подробно изучены структурные и поверхностно-активные характеристики наиболее распространенного класса НПАВ — блок-сополимеров окиси этилена (ОЭ) и окиси пропилена (ОП) с симметричным расположением блоков различной природы. Такие сополимеры склонны к пенообразованию и эффективно стабилизируют обратные эмульсии. Причем активность этих НПАВ в качестве эмульгаторов зависит прежде всего от их молекулярной массы и величины ГЛБ. Мицеллообразующие свойства блок-сополимеров ОЭ и ОП определяются величиной ГЛБ их молекул, который линейно зависит от мольной доли оксиэтиленовых структурных звеньев:

$$\text{ГЛБ} = 3,01 - 0,0023 \alpha + 0,371 E,$$

где α — молярная масса гидрофобной части;

E — содержание ОЭ в молекуле (%).

В отличие от блок-сополимеров, наиболее перспективные статистические сополимеры ОЭ и ОП характеризуются отсутствием четко выраженного дифильного характера макромолекул. С увеличением мольной доли оксипропиленовых структурных звеньев в макромолекулах таких со-

полимеров ККМ снижается, что, по-видимому, связано с усилением внутри- и межмолекулярных гидрофобных взаимодействий. Повышением гидрофобности макромолекул объясняется снижение кратности и устойчивости пен в водных растворах статистических сополимеров ОЭ и ОП с повышением мольной доли оксипропиленовых структурных звеньев.

Для более строгого подхода к определению строения надмолекулярных агрегатов сополимеров ОЭ и ОП был использован метод компьютерного синтеза и анализа молекулярных структур, дающий представление о распределении блоков статистического и регулярного характера в составе макромолекулы. Основными переменными, лежащими в основе алгоритма разработанной нами программы являются исходные концентрации ОП ($C_{\text{ОП}}$) и ОЭ ($C_{\text{ОЭ}}$), а также константы присоединения окиси этилена к первичному спирту ($K_1 = 12,8 \cdot 10^{-3}$ л/моль с), окиси этилена к вторичному спирту ($K_2 = 9,5 \cdot 10^{-3}$ л/моль с), окиси пропилена к первичному спирту ($K_3 = 3,1 \cdot 10^{-3}$ л/моль с) и окиси пропилена ко вторичному спирту ($K_4 = 1,4 \cdot 10^{-3}$ л/моль с). Причем вероятность образования вторичного активного спиртового центра в результате присоединения ОП к растущей макромолекулярной цепи составляет 72%. Вероятность же присоединения ОП или ОЭ к активному центру растущей цепи определялась по закону действия масс, как произведение мгновенной концентрации $C_{\text{ОП}}$ (или $C_{\text{ОЭ}}$) мономолекулярной окиси на соответствующую константу K_{1-4} скорости реакции присоединения.

В результате проведенных расчетов выяснилось, что все статистические сополимеры ОЭ и ОП имеют общие закономерности молекулярной структуры, которые заключаются в наличии гидрофильного полиоксиэтиленового макроблока, непосредственно связанного с полиспиртовой основой. Такой блок по данным работы [69] в водном растворе имеет спиральную конформацию и характеризуется величиной ГЛБ, равной 20. В свою очередь оксиэтиленовый блок граничит с элементами статистической структуры, представляющими собой чередующиеся микроблоки общей формулы $(\text{ОП}_x\text{ОЭ}_y)_n$, где $x, y = 1-4$; $n = 3-5$.

Наконец, замыкают полиокисную цепочку гидрофобные оксипропиленовые блоки одинакового строения, разделенные оксиэтиленовым структурным звеном, общей формулы ОП₇ОЭ. Концевой макроблок (ОП₇ОЭ)_n имеет регулярную структуру и в водном растворе принимает наиболее энергетически выгодную спиральную конформацию. Число микроблоков ОП₇ОЭ в гидрофобной цепи (n) зависит от молекулярной массы сополимера, а также от мольной доли ОЭ в макромолекуле. Таким образом, величина приращения dn является полным дифференциалом, поэтому справедливо:

$$n = \int_0^{Mr} (\partial n / \partial Mr) dMr + \int_0^W (\partial n / \partial W) dW \quad (17)$$

где Mr — молекулярная масса сополимера;
W — мольная доля ОЭ в составе макромолекулы.

При условии $W = \text{const}$ уравнение (17) принимает вид:

$$n = \int_0^{Mr} (\partial n / \partial Mr) dMr \quad (18)$$

Моделируя структуру сополимера по изложенной выше методике, экспериментально находим зависимость $dn/dMr = f(W)$ (18):

$$dn/dMr = -2 \cdot 10^{-7} \cdot W^2 + 10^{-6} \cdot W + 0,0017$$

Используя уравнения (17, 18) вычисляем величину n.

Объединение молекул НПАВ в мицеллы при концентрациях выше ККМ, очевидно, происходит за счет гидрофобных взаимодействий концевых блоков (ОП₇ОЭ)_n различных макромолекул. Таким образом, образующиеся макромолекулярные агрегаты имеют гидрофобное ядро, экранированное полиоксиэтиленовыми цепочками. Термодинамически обусловленная ассоциация макромолекулы в мицеллу должна сопровождаться повышением ее ГЛБ. Приведенные значения ГЛБ* на одну молекулу сополимера в составе мицеллы рассчитываются по уравнению:

$$ГЛБ^* = (7 - ГЛБ_{\phi} + \sum_1^m ГЛБ_r) / m, \quad (19)$$

- где $ГЛБ_{\phi}$ — ГЛБ гидрофобного ядра мицеллы, равный $2,5n$;
 $ГЛБ_r$ — ГЛБ гидрофильной полиоксиэтиленовой экранирующей цепочки, равный 20;
 m — число агрегации макромолекул в мицелле.

Минимальное число агрегации m_{\min} в надмолекулярных агрегатах может быть определено из условия:

$$ГЛБ^* = ГЛБ_s + \delta,$$

- где $ГЛБ_s$ — ГЛБ молекулы в свободном состоянии;
 $ГЛБ^*$ — приведенное значение ГЛБ молекулы в составе мицеллы;
 δ — бесконечно малая величина.

Величина $ГЛБ^*$ рассчитывается по уравнению (19), а m_{\min} количественно характеризует способность макромолекул данного статистического сополимера ОЭ и ОП к ассоциации с образованием надмолекулярных комплексов. Склонность к межмолекулярным взаимодействиям в водных растворах статистических сополимеров ОЭ и ОП может повышаться, как в результате снижения $ГЛБ_s$, так и за счет уменьшения длины гидрофобного блока, определяющей параметром n .

Таким образом, на примере ПАГ прослеживается связь между молекулярной структурой НПАВ и их способностью к межмолекулярной ассоциации — поверхностной активностью. Структурный анализ полиэфирных макромолекул НПАВ позволил ввести новые эмпирические параметры — $ГЛБ^*$ и m_{\min} , весьма эффективно характеризующие поверхностно-активные и адсорбционные свойства НПАВ. Параметр m_{\min} однозначно характеризует состояние молекул НПАВ при домицеллярных концентрациях. Важнейшей характеристикой термодинамической вероятности образования внутри- и межмолекулярных ассоциатов полиэфирных цепочек может служить величина приращения $\Delta ГЛБ$, определяемая по формуле:

$$\Delta \text{ГЛБ} = \text{ГЛБ}^*(m_{\min}) - \text{ГЛБ}^*(m_{\min} - 1) \quad (20)$$

В случае $m_{\min} = 2$, приращение $\Delta \text{ГЛБ}$ рассчитывается по формуле:

$$\Delta \text{ГЛБ} = \text{ГЛБ}^*(m_{\min}) - \text{ГЛБ}_s \quad (21)$$

Именно величина $\Delta \text{ГЛБ}$ является мерой поверхностной активности ПАГ на границе с неполярной фазой: адсорбционная способность ПАГ и гидрофобность образованных адслоев однозначно растут с повышением величины $\Delta \text{ГЛБ}$. Изложенные результаты применения модельных расчетов макромолекулярной структуры НПАВ хорошо согласуются с представлениями о строении мицеллярных агрегатов и адслоев НПАВ в теории гидрофобных взаимодействий и могут быть использованы при разработке рецептур гетероадагуляционных буровых растворов для первичного вскрытия продуктивных пластов.

4.2. Статистические расчеты промывочных систем

В ходе анализа применяющихся в настоящее время не-диспергирующих систем буровых растворов выясняется отсутствие строгих физико-химических подходов к моделированию структуры и свойств высокодисперсных суспензий. Согласно литературным данным, эффективность действия тех или иных полимеров при диспергировании глинистых минералов в основном определяется наличием электростатически заряженных функциональных групп, за счет которых полимеры принимают в растворе развернутые статистические конформации и адсорбируются на отрицательно заряженной поверхности глинистых частиц. Причем степень ионности макромолекул при регулировании структурно-реологических свойств суспензий не имеет решающего значения, однако, в значительной степени определяет коагуляционное поведение полимер-глинистых систем, например, при повышенной ионной силе раствора. Отсутствие строгих термодинамических характеристик полимер-глинистых растворов создает неопределенность при разработке оценочных критериев известных и новых

высокомолекулярных реагентов, используемых для оптимизации диспергирующих свойств монтмориллонитовых и других типов глин.

В отечественной и зарубежной литературе основными критериями пригодности полимера для обеспечения наибольшего выхода глинистой суспензии являются прежде всего структурно-реологические характеристики итогового раствора (эффективная вязкость, динамическое напряжение сдвига (предел текучести), условная вязкость, которые связаны с величиной седиментационного объема диспергируемого образца глины. Седиментационный объем есть объем осадка, образующегося после отстоя глинистой суспензии в течение заданного промежутка времени. Для лучших образцов бентонитовой глины величина седиментационного объема значительно больше, чем у слабо гидратирующихся пород алюмосиликатов. Основная цель модификации свойств глин полимерными реагентами состоит в повышении седиментационного объема, прямо пропорционально связанного с величиной выхода бурового раствора. Наибольшие значения выхода раствора имеют глины, характеризующиеся максимальным зарядом поверхности дисперсных частиц, который образуется на их боковых гранях в результате диссоциации поверхностных силанольных групп. Этот заряд создает на плоскости скольжения в диффузной части двойного электрического слоя глинистой частицы определенный электрокинетический потенциал (ζ -потенциал), величина которого прямо пропорциональна седиментационному объему образцата глины, а значит и выходу глинистой суспензии. Весьма важным является тот факт, что ζ -потенциал пропорционален структурным параметрам глинистого раствора, в частности, эффективной вязкости суспензии. Поэтому, качество полимерного диспергирующего агента определяется прежде всего величиной электрокинетического потенциала, который он создает на поверхности частиц дисперсной фазы. Чем выше эффективность полимерного диспергатора, тем выше ζ -потенциал, а следовательно больше эффективная вязкость и меньше текучесть образующейся глинистой суспензии. Таким образом, задача поис-

ка оптимальных полимерных диспергаторов сводится к разработке методики оценки электрокинетического потенциала в неявном виде. Дело в том, что прямые измерения ζ -потенциала через электрокинетические явления (ток течения, потенциал седиментации и др.) весьма трудоемки, продолжительны, слабо воспроизводимы и не пригодны для экспресс-анализа глинистых образцов.

Разработанная нами эмпирическая методика оценки степени эффективности полимерных реагентов, основанная на сопоставлении технологических свойств полимерглинистой суспензии с характеристиками структуры полимерных макромолекул, позволяет с высокой достоверностью рассчитывать оптимальные критерии качества полимеров, косвенно оценивая их сорбционную активность при формировании ζ -потенциала дисперсной фазы (адсорбента). Используемый алгоритм статистических расчетов физико-химических характеристик глинисто-полимерных растворов может быть использован для практического применения при создании, совершенствовании и прогнозировании свойств безглинистых промывочных систем.

Наиболее корректным приближением к реальным глинистым суспензиям является статистическая теория неидеальных растворов, позволяющая учесть различия в размерах, ориентационный порядок и межчастичное взаимодействие. В рамках данной теории наиболее последовательной является модель строго регулярных растворов, позволяющая ввести понятие «энергии взаимообмена», учитывающей характер межмолекулярного взаимодействия в неявном виде. Данная модель полагает, что полимерглинистые растворы обладают квазикристаллическим строением. Число ближайших соседей у центральной молекулы (дисперсной частицы) не зависит от состава раствора и сохраняет свое значение для смеси и чистых компонентов, а силы взаимодействия принимаются центральными и короткодействующими. В идеальных растворах молекулы близки между собой по форме и размерам и могут взаимно замещать друг друга в квазирешетке раствора. Межмолекулярное взаимодействие в данной модели оценивается отклонением от хаотичного распределения взаимо-

действующих частиц в объеме раствора. При отрицательных отклонениях энергия взаимодействия между разноименными молекулами больше средней величины, чем для одноименных, и в этом случае в окрестностях молекулы данного сорта будет больше молекул противоположного сорта, чем одноименных. Если же силы взаимодействия одноименных молекул выше, чем разноименных, то в системе имеют место положительные отклонения от идеальности, возникает микронеоднородность и при низких температурах возможно разделение раствора на фазы.

Пусть система состоит из N_1 молекул первого компонента и N_2 молекул второго компонента. Перенесем молекулу из состояния чистого первого компонента на место молекулы, находящейся в чистом втором компоненте. При этом перемещении разрушается Z пар молекул первого компонента, Z пар — второго и появляется $2Z$ смешанных пар. Очевидно, что число смешанных пар в растворе характеризует интенсивность межмолекулярных взаимодействий. В теории регулярных растворов зависимость между средним числом смешанных пар X и энергией взаимообмена (w) определяется формулой квазихимического равновесия:

$$X^2/(N_1 - X)(N_2 - X) = \exp(-2w/ZkT) \quad (22)$$

При $w = 0$, $X = N_1 N_2 / (N_1 + N_2)$ и молекулы распределяются случайно. При $w > 0$ возникает тенденция к появлению микронеоднородности.

Для дальнейшего рассмотрения регулярной модели глинисто-полимерных систем в грубом (нулевом) приближении принимаем концепцию атермического поведения таких растворов. Данная концепция постулирует нулевую энтальпию смешения компонентов раствора при одновременном возрастании энтропии системы. Это уточнение позволяет учесть размеры частиц, значительно отличающихся друг от друга. В случае атермического раствора г-мера (N_2) в мономере (N_1) статистическая теория приводит к следующему выражению для избыточной энтропии:

$$\Delta S^{изб}/k = (N_1 + N_2) \ln[(N_1 + rN_2)/(N_1 + N_2)] - N_2 \ln r \quad (23)$$

Данное уравнение свидетельствует, что избыточная энтропия положительна в результате большего числа возможных конфигураций, чем в идеальном растворе.

Для учета межмолекулярного взаимодействия вводится положительный коэффициент η , характеризующий эффективное взаимодействие между молекулами смешанных пар. Если разноименные молекулы притягиваются (химическое взаимодействие), то $\eta > 1$. При отсутствии химического взаимодействия между компонентами раствора $\eta = 1$. Положительное же отклонение от идеальности наблюдается при $\eta < 1$. Общая формула для вычисления энергии взаимообмена для атермических растворов:

$$w = Z\alpha(m_1^{об.} - m_2^{об.}) + 2m_1^{об.}m_2^{об.}(1 - \delta) - (2\xi_1\xi_2/r_{12}^2)(\eta - 1), \quad (24)$$

где $m_1^{об.}$, $m_2^{об.}$ -- обобщенные моменты молекул;
 ξ_1, ξ_2 -- «эффективные заряды» молекул.

При этом:

$$m_i^{об.} = \xi_i/(2r_i^0);$$

$$\alpha = 1/2 [1/(r_1^0 + r_2^0) - 1];$$

$$\delta = (4r_1^0r_2^0)^{1/2}/(r_1^0 + r_2^0).$$

Первый член в уравнении (24) учитывает разницу в силовых полях взаимодействующих молекул и ее влияние на величину w , которая растет при увеличении обобщенных моментов. Второй член дает положительный вклад в значение параметра w и учитывает разницу в размерах молекул. Третий член характеризует наличие межмолекулярного притяжения (отталкивания). Для большинства водно-полимерных растворов при отсутствии химического взаимодействия $\eta = 1$ и тогда w полностью определяется размерами молекул и величинами их моментов.

Следует отметить, что вышеизложенные представления о структуре полимер-глинистых растворов являются неполными из-за завышенных значений энергии взаимообмена для большинства гидрофильных полимеров. Принятое в нулевом приближении условие отсутствия взаимо-

действия между дисперсными частицами и макромолекулами полимера ($\eta = 1$) в реальных суспензиях не выполняется из-за образования водородных экзотермичных ($\Delta H < 0$) связей между полярными или ионными функциональными группами макромолекул и дисперсных частиц. Для подавляющего большинства полианионных диспергирующих полимеров η значительно ниже 1 из-за взаимного электростатического отталкивания полимерных макромолекул и глинистых частиц.

Перейдем теперь от нулевого приближения регулярных растворов к первому приближению статистической теории растворов, описывающему многокомпонентные конформальные системы. Адаптация методики расчета энергии w к реальным многокомпонентным глинистым системам требует уточнения трактовки физической сущности этого параметра, объединяющего термодинамические и статистические представления в теории конформальных гомогенных сред. Первое приближение заключается в том, что энергия взаимодействия определяет степень хаотичности взаимного расположения молекул различных компонентов в растворе, которая снижается с увеличением интенсивности межкомпонентного взаимодействия. Энергия w является суперпозицией двух составляющих, одна из которых связана с межмолекулярным взаимодействием различных компонентов системы, а другая — с концентрацией реагентов (энтропийный фактор) в растворе. Действительно, поток электрически заряженных функциональных групп (w), участвующих в специфических взаимодействиях (взаимное отталкивание), приводящих к потере коагуляционной устойчивости системы, снижается, как при усилении взаимодействия между молекулами различных компонентов системы, так и при разбавлении полимерных растворов и суспензий в результате увеличения энтропии.

Поэтому для различных типов многокомпонентных систем абсолютное значение энергии w часто не имеет характеристической силы из-за неопределенности соотношения вкладов энтропии и межкомпонентного взаимодействия. Для более точной характеристики интенсивности

межмолекулярного взаимодействия в многокомпонентных конформальных растворах в первом приближении введем понятие числа переноса (i) заряженных функциональных групп для данной пары компонентов раствора. Число переноса функциональных групп данной парой реагентов есть отношение соответствующего потока заряженных групп к суммарному потоку зарядов специфически взаимодействующих пар компонентов системы. Число переноса для данной пары реагентов не зависит от их концентраций и полностью определяется интенсивностью межкомпонентных взаимодействий (взаимное притяжение). Чем выше взаимное притяжение компонентов системы, тем ниже поток специфически взаимодействующих функциональных групп (взаимное отталкивание), характеризующийся энергией взаимообмена w , и тем, следовательно, ниже число переноса для рассматриваемой пары компонентов. Введение понятия о числах переноса позволяет устранить из рассмотрения энтропийную составляющую энергии w , создающую неопределенность в оценке величины межкомпонентного взаимодействия. Таким образом, число переноса функциональных групп для данной пары компонентов зависит только от интенсивности межмолекулярных взаимодействий, обеспечивающих отрицательное отклонение системы от идеальности, а также от количества рассматриваемых реагентных пар. Число изучаемых пар, которое в рамках одной системы может меняться по нашему усмотрению, обязательно должно быть одинаковым для всех параллельно рассматриваемых систем.

Другим обоснованием введения чисел переноса может служить тот факт, что энергия w не имеет четкого количественного содержания, так как отражает лишь общую закономерность интенсивности процесса образования смешанных пар молекул различных компонентов системы. Иными словами энергия w определяется числом молекул одного из компонентов, находящихся в микроокружении молекулы другого компонента. То есть, чем больше молекул иного сорта в ближайшем окружении данной молекулы, тем сильнее отрицательное отклонение от идеальности и тем ниже значение энергии w . Однако, как было по-

казано выше, энергия w для данной пары реагентов сильно зависит от концентрации компонентов раствора: микроокружение молекулы данного компонента обогащается или обедняется при колебаниях концентрации другого компонента. Так, при значении энергии $w = w_1$ в растворе, содержащем 1 моль первого компонента и 1 моль второго компонента, на 1 молекулу первого компонента формально приходится 1 молекула второго компонента. При снижении концентрации первого компонента в 2 раза энергия взаимодействия принимает значение w_2 , для которого выполняется условие $w_2 < w_1$. При этом на одну молекулу первого компонента формально приходится уже 2 молекулы второго, причем интенсивность взаимодействия между компонентами при переходе от состояния с w_1 к состоянию с w_2 не изменяется. Этой концентрационной (энтропийной) зависимости w можно легко избежать, проводя вычисления в стандартных условиях, в которых количества всех компонентов системы принимаются равными 1. Однако, в этом случае проблематично вычленить влияние других компонентов раствора на процесс образования смешанных пар. Введение же чисел переноса позволяет получить объективную информацию о межреагентных взаимодействиях с учетом всех конкурирующих процессов.

Применительно к глинистым суспензиям, интенсивность взаимодействий полимерных реагентов с частицами глинистой фазы характеризуется процессом сорбции, зависящей от концентрации реагента в дисперсионной среде. Рассмотрим, например, трехкомпонентную систему типа «вода-полимер-бентонит», использующую полианионные и неионогенные реагенты. В нулевом приближении для полианионных реагентов (ГПАА, ПАЦ) $\eta \rightarrow 0$ из-за взаимного отталкивания диссоциированных силанольных групп микрочешуек бентонита и карбоксилатных групп макромолекул полимера. В случае электронейтрального ПАА $\eta = 1$, то есть между компонентами системы отсутствует взаимное притяжение (отталкивание). Анализ результатов табл. 19 для растворов, содержащих 0,03% полимера, показывает, что наиболее активно с бентонитом взаимодействует ПАА, причем энергия w увеличивается (интенсив-

ность взаимодействия снижается) практически прямо пропорционально с повышением степени гидролиза ПАА. При этом полисахаридный реагент ПАЦ по активности сорбции на бентоните занимает промежуточное положение между ГПАА со степенями замещения 0,2 и 0,3.

Таблица 19

Общие характеристики взаимодействия
высокомолекулярных соединений с
микрочастицами бентонита

Ре-агент	Степень замещения	Mг	$\alpha, \text{ м}^{-1}$	σ	π^{06} , эл.-ст. ед./м	π^{06} (бент.) эл.-ст. ед./м	w, эл.- т.ед./м ²
ПАА	0	$5 \cdot 10^6$	$45,8 \cdot 10^3$	0,023	0	0,686	0,00019
ГПАА	0,1	$5 \cdot 10^6$	$45,8 \cdot 10^3$	0,023	0,155	0,686	0,208
ГПАА	0,2	$5 \cdot 10^6$	$45,8 \cdot 10^3$	0,023	0,311	0,686	0,418
ГПАА	0,3	$5 \cdot 10^6$	$45,8 \cdot 10^3$	0,023	0,468	0,686	0,629
ГПАА	0,4	$5 \cdot 10^6$	$45,8 \cdot 10^3$	0,023	0,619	0,686	0,832
ГПАА	0,5	$5 \cdot 10^6$	$45,8 \cdot 10^3$	0,023	0,775	0,686	1,041
ПАЦ	1,2	242000	$7,48 \cdot 10^5$	0,091	0,432	0,686	0,582

Для окончательного формирования картины поведения полимерных реагентов в глинистой суспензии необходимо перейти к первому приближению теории конформальных растворов, учитывая влияние прочих компонентов системы на состояние макромолекулярных цепочек. Для этого оценим энергию взаимообмена для трех реагентных пар: полимер — вода ($w_{\text{п-н}_2\text{O}}$), полимер — гидроксил-анионы ($w_{\text{п-он}}$) и полимер — полимер ($w_{\text{п-п}}$) (табл. 20). Приведенные данные показывают, что цепочки полимера адсорбируются на поверхности глинистых частиц в гидратированном состоянии ($w_{\text{п-н}_2\text{O}} < w_{\text{п-глина}}$), причем сольватация их OH^- -ионами (при $\text{pH} > 7$) минимальна. Кроме того, полиакрилатные реагенты со степенями замещения 0 и 0,1 оказываются более склонны к межмолекулярной ассоциации (тенденция к флокуляции), нежели к сорбции на бентонитовых частицах ($w_{\text{п-п}} < w_{\text{п-глина}}$). Поэтому, в качестве зак-

лучения нулевого приближения, можно сказать, что из исследованных полимеров наибольшей сорбцией на бентонитовых микрочастицах обладают гидратированные цепочки ГПАА с $\gamma = 0,2$.

Таблица 20

Значения энергии взаимодействия для различных реагентных пар в составе системы «вода-полимер-бентонит»

Реагент	$W_{\text{н-н2н}}$ эл.-ст.ед/м ²	$W_{\text{н-он}}$ эл.-ст.ед/м ²	$W_{\text{н-п}}$ эл.-ст.ед/м ²	$W_{\text{н-гиперн}}$ эл.-ст.ед/м ²
ГПАА ($\gamma = 0$)	0	0,00069	0	0,00019
ГПАА ($\gamma = 0,1$)	0,000043	0,771	0,192	0,208
ГПАА ($\gamma = 0,2$)	0,000086	1,54	0,76	0,418
ГПАА ($\gamma = 0,3$)	0,00013	2,33	1,75	0,629
ГПАА ($\gamma = 0,4$)	0,00017	3,08	3,07	0,832
ГПАА ($\gamma = 0,5$)	0,00021	3,85	4,81	1,041
ПАЦ ($\gamma = 1,2$)	0,04	2,05	1,49	0,582

Как уже было показано выше, нулевое приближение не учитывает поправку на степень разбавления растворов и связанную с ней неточность трактовки энергии w как однозначной характеристики интенсивности межкомпонентных взаимодействий. Действительно, растворы полимеров с высокой M_g оказываются более «разбавлены» (содержат меньшее количество молекул), чем растворы низкомолекулярных компонентов. Молярная же концентрация компонента находится в прямой зависимости со значением энергии w , что может стать причиной ошибки в прогнозировании поведения реагента в растворе. Для того, чтобы избежать концентрационной (энтропийной) неопределенности в оценке энергии w , в первом приближении рассчитаем числа переноса для каждой пары взаимодействующих реагентов (табл. 21). Согласно представленным данным картина межреагентных взаимодействий для пар «полимер-вода», «полимер-гидроксил-анионы» и «полимер-полимер» в целом совпадает с нулевым приближением регулярных растворов. Однако, первое приближение

конформальных растворов полностью меняет представления о взаимодействиях в системе «полимер-бентонит». При повышении степени замещения на карбоксильные группы в ряду ГПАА происходит последовательное усиление сродства макромолекул полимера к глинистым частицам: число переноса для пары «полимер-бентонит» снижается, причем наибольшее снижение i происходит при возрастании γ от 0 до 0,3 с последующим сглаживанием кривой $i(\gamma)$ и выходом ее на плато (при $\gamma = 0,4, 0,5$).

Таблица 21

Значения чисел переноса для реагентных пар
в первом приближении конформальных растворов

Реагент	w_s , эл.-ст.ед./м ²	Числа переноса			
		$i_{п-к2о}$	$i_{п-ок}$	$i_{п-п}$	$i_{п-глинц}$
ГПАА ($\gamma = 0$)	0,00088	0	0,784	0	0,216
ГПАА ($\gamma = 0,1$)	1,171	$7,34 \cdot 10^{-5}$	0,66	0,164	0,178
ГПАА ($\gamma = 0,2$)	2,72	$3,16 \cdot 10^{-5}$	0,566	0,279	0,154
ГПАА ($\gamma = 0,3$)	4,71	$2,76 \cdot 10^{-5}$	0,495	0,372	0,134
ГПАА ($\gamma = 0,4$)	6,98	$2,43 \cdot 10^{-5}$	0,441	0,440	0,119
ГПАА ($\gamma = 0,5$)	9,70	$2,16 \cdot 10^{-5}$	0,397	0,496	0,107
ПАЦ ($\gamma = 1,2$)	4,16	0,04	0,493	0,358	0,140

Заключение, сделанное в первом приближении конформальных растворов, подтверждается на практике экспериментальными данными, сделанными при изучении набухания хакасского бентонита в присутствии ПАА с различными степенями замещения (табл. 22). Так, при возрастании γ от 0 до 0,4 происходит последовательное возрастание эффективной вязкости, а также динамического напряжения сдвига раствора, что, по-видимому, вызвано усилением межреагентных взаимодействий в паре «ГПАА — бентонит», характеризующимся величиной соответствующих чисел переноса.

Роль чисел переноса при формировании реологического поведения
полимер-глинистой суспензии

Реагент	$i_{п-глина}$	$\eta_{эф.}$, МПа · с	$\eta_{пл.}$, МПа · с	$\tau_{п}$, дПа
ГПАА ($\gamma = 0$)	0,216	13	6	14
ГПАА ($\gamma = 0,1$)	0,178	15,5	6	19
ГПАА ($\gamma = 0,3$)	0,134	18,5	8	21
ГПАА ($\gamma = 0,4$)	0,119	20,5	7	27

Адаптация методики расчета энергии взаимодействия к реальным недиспергирующим системам открывает новые возможности для качественного анализа межреагентных взаимодействий, основываясь только на знании структуры макромолекул компонентов раствора. Числа переноса специфически взаимодействующих функциональных групп для реагентной пары «полимер—бентонит» однозначно характеризуют интенсивность межкомпонентных взаимодействий и являются мерой диспергирующей активности данного полимера. Таким образом, моделирование конформальных многокомпонентных систем, оптимизирует процесс набухания, диспергирования глин, а также обеспечивает повышение выхода раствора за счет использования наиболее подходящих полимеров с минимальными значениями чисел переноса.

Числа переноса для пары «полимер-глина», обратно пропорциональны сродству полимеров к частицам глинистой фазы, а значит и сорбции полимера на глинистой поверхности. Сорбция же анионных полимеров повышает ζ -потенциал, а следовательно и седиментационный объем, линейно связанный со структурно-механическими характеристиками суспензии. Таким образом, числа переноса в неявном виде задают значения электрокинетического потенциала глинистой фазы и обратно пропорциональны структурным свойствам полимер-глинистого раствора, характеризующим его выход. Если для данного полимера, характеризующегося $i_{п-глина} = i_1$, значение какого-либо технологического параметра, пропорционального ζ -потенциалу, будет равно Θ_1 , то значение данного параметра Θ_2 для

другого полимера с $i_{п-глина} = i_2$ может быть найдено из соотношения:

$$i_2/i_1 = \theta_1/\theta_2 \quad (22)$$

Выражение (22) можно назвать основным уравнением первого приближения теории конформальных многокомпонентных глинистых суспензий. Оно дает возможность, зная макромолекулярные характеристики полимеров, рассчитывать структурно-механические свойства глинистых суспензий, модифицированных данными полимерами, основываясь на знании технологических свойств такой суспензии хотя бы для одного из рассматриваемых полимеров. Кроме того, решая обратную задачу, можно вычислить характеристики макромолекул полимера (степень замещения, молекулярную массу и др.), обеспечивающие требуемые значения структурных свойств глинистой суспензии, а также выход раствора для данного типа глинистой породы. Так, для ряда ГПАА на основании уравнения (22) были вычислены значения эффективной вязкости и динамического напряжения сдвига (табл. 23) при использовании отношения:

$$i_{п-глина}[\text{ГПАА}(\nu = 0)]/i_{п-глина}[\text{ГПАА}(\nu = 0,1; 0,3; 0,4)]$$

Таблица 23

Сравнительный анализ структурных свойств полимер-глинистых суспензий, вычисленных на основании первого приближения статистической теории

Реагент	$i_{п-глина}$	i_1/i_2	$\eta_{ф. расч.}$	$\eta_{ф. факт.}$	$\Delta\eta, \%$	$\tau_0 расч.$	$\tau_0 факт.$	$\Delta\tau, \%$
ГПАА ($\nu = 0$)	0,216	1	13	13	0	14	14	0
ГПАА ($\nu = 0,1$)	0,178	1,213	15,8	15,5	1,9	17	19	10,5
ГПАА ($\nu = 0,3$)	0,134	1,612	20,9	18,5	13	22,6	21	7,6
ГПАА ($\nu = 0,4$)	0,119	1,815	23,6	20,5	15,1	25,4	27	5,9

Анализ данных табл. 23 показывает, что относительная ошибка вычислений по уравнению (22) не превышает 15%, что является высоким результатом для эмпирических расчетов. Точность вычислений повышается при сравнении

реагентов с близкими молекулярными массами и химической природой. Очевидно, что, решая обратную задачу, можно смоделировать важнейшие характеристики макромолекулы ГПАА, необходимые для повышения структурных свойств исходной суспензии с ГПАА ($\gamma = 0$) в заданное число раз.

Таким образом, адаптация методики расчета энергии взаимнообмена к реальным глинистым суспензиям, модифицированным полимерным диспергирующим агентом, открывает новые возможности для качественного анализа межреагентных взаимодействий, основываясь только на знании структуры макромолекул компонентов раствора. Числа переноса специфически взаимодействующих функциональных групп для реагентной пары «полимер—глина» однозначно характеризуют интенсивность межкомпонентных взаимодействий и являются мерой диспергирующей активности данного полимера. Таким образом, моделирование конформальных многокомпонентных систем оптимизирует процесс набухания, диспергирования глин, а также обеспечивает повышение выхода раствора за счет использования наиболее подходящих полимеров с минимальными значениями чисел переноса. Применение закона пропорциональности чисел переноса и структурных свойств полимер-глинистой суспензии обеспечивает возможность прямых расчетов макромолекулярных характеристик, обеспечивающих заданные значения реологических параметров и выхода раствора, основываясь только на одном эталонном замере параметров раствора.

Мы провели статистический анализ недиспергирующих промывочных систем, основанный на исследовании взаимодействий дисперсных частиц с полиакриловыми реагентами. Перейдем теперь к вариационному анализу гетероадагуляционных растворов, которые удобнее рассматривать как гетерогенные системы, содержащие дисперсную фазу.

Стабилизация глинистых промышленных систем полимерными реагентами в первую очередь связана с процессами сорбции на поверхности дисперсной фазы, протекающей согласно изложенным выше схемам. Поэтому технологические свойства таких суспензий в статических ус-

ловиях связаны в первую очередь с характеристиками образующихся адслоев, в частности, с энергией гидрофобных взаимодействий в первичном монослое адсорбата, которая, как показывают расчеты, пропорциональна ингибирующим, смазочным, а также фильтрационным свойствам промывочных систем. Однако, связь между величиной энергии гидрофобных взаимодействий в адслоях полимеров и технологическими характеристиками буровых растворов имеет односторонний характер: не представляется возможным построить единую энергетическую шкалу, находящуюся в соответствии с конкретными значениями технологических свойств. Действительно, расчетные значения энергии гидрофобных взаимодействий весьма сильно зависят от состава бурового раствора, природы сорбируемых молекул, а также от теоретических представлений о строении адслоев, используемых в качестве основы для разработки соответствующих параметрических моделей. Кроме того, в условиях циркуляции раствора, под действием геотермального градиента происходит разогрев системы, являющийся следствием рассеяния тепловой энергии планеты. Таким образом, сорбция полимеров осуществляется в неравновесных условиях, в то время, как для описания строения поверхностных слоев обычно используются линейные уравнения традиционной равновесной термодинамики. Вместе с тем, большинство современных теорий равновесной полимерной сорбции оказываются применимы к неравновесным условиям: свойства динамических систем вследствие полимерных обработок изменяются таким же образом, как и стационарных. Например, заданные свойства буровых растворов достаточно легко воспроизводятся в стационарных (лабораторных) условиях, для чего вовсе не требуется имитации циркуляционной системы вкупе с соответствующим термальным градиентом. Иначе говоря, производство энтропии в локальной открытой системе, связанной с процессами сорбции на поверхности дисперсной фазы, при заданных внешних ограничениях на систему (температуре, давлении и др.) уменьшается во времени и в стационарном состоянии достигает минимального значения. Используя

теорию И. Пригожина, можно утверждать, что буровой раствор в условиях скважины обладает так называемой диссипативной структурой, характеризующейся высокой сложностью и, в силу этого, высокой неустойчивостью. Все диссипативные структуры постоянно колеблются между саморазрушением и реорганизацией на более высоком уровне информации (связности). На этом утверждении основана принципиальная возможность управления свойствами любой сложной неравновесной системы: чем она сложнее, тем выше ее неустойчивость, а также вероятность возникновения в ней изменений — то есть развития. Важной частью теории Пригожина является тезис о способности всех «открытых систем» (т. е. систем, осуществляющих интенсивный обмен информацией и энергией с окружающей средой, составляющих как бы часть этой среды) именно благодаря данному качеству в кризисных (или бифуркативных) точках своей эволюции избегать срывов в хаос, но подниматься к порядкам более высоким. Применительно к буровым растворам, эволюционный рост возможен только в локальных системах, связанных с сорбцией химических реагентов на коллоидной поверхности. Поэтому, используя те или иные методы воздействия на сорбционную структуру (например, технологические обработки раствора химреагентами, применение средств очистки, изменение режима циркуляции), мы всегда можем добиться необходимых технологических характеристик раствора, обеспечивающих преодоление любых бифуркативных точек (осложнений). В непрерывной открытой системе бурового раствора с произвольным распределением степеней свободы F — температуры (T), концентраций компонентов (C_i), давления (P), электрического потенциала, — удельное производство сорбционной энтропии (σ) является билинейной функцией от термодинамических сил F_i , различных необратимых процессов и вызываемых ими потоков I_i :

$$\sigma = \sum I_i dF_i$$

Данное соотношение впервые получил Онсагер, основная идея которого заключалась в том, что каждый данный

поток в открытой системе происходит не только под действием градиента соответствующего термодинамического потенциала, но и под действием всех прочих градиентов, действующих в системе. При малых отклонениях от равновесия ($s = \min$) в линейной области неравновесной термодинамики уравнение Онсагера дает следующее выражение, связывающее силы и потоки, действующие в системе:

$$I_i = \Sigma L_{ir} F_r \quad (23)$$

где L_{ir} — феноменологические коэффициенты.

В случае бурового раствора потоки вещества I_i связаны с появлением диссипативной сорбционной структуры. К ним можно отнести диффузионные потоки, связанные с концентрационными градиентами (градиенты химических потенциалов компонентов), а также конвективный перенос, обусловленный перепадами температуры и давления. Линейное уравнение Онсагера очень удобно для практических расчетов технологических параметров буровых растворов. Действительно, измеряемые свойства растворов пропорциональны всем видам диффузионных и конвективных потоков в системе. Поэтому, выражение (23) можно приближенно переписать в виде:

$$\xi_i = S L_{ir} F_r \quad (24)$$

где ξ_i — технологический параметр бурового раствора.

Уравнение (24) решается дифференциальным методом, согласно которому характеристические коэффициенты L_{ir} являются функциями соответствующих степеней свободы. Действительно, полагая x полным дифференциалом, запишем уравнение (24) в дифференциальной форме:

$$d\xi = (\partial\xi/\partial P)_{T,C} dP + (\partial\xi/\partial T)_{P,C} dT + (\partial\xi/\partial C)_{P,T} dC \quad (25)$$

При этом, частные производные в уравнении (25) также являются функциями соответствующих степеней свободы:

$$(\partial\xi/\partial P)_{T,C} = f(P); (\partial\xi/\partial T)_{P,C} = f(T); (\partial\xi/\partial C)_{P,T} = f(C) \quad (26)$$

Поэтому решение уравнения (25) основано на нахождении общего вида выражений (26), а его точность зависит от верности выбранных аппроксимаций. Например, полагая зависимости $\xi(C)$ убывающей, а $\xi(T)$ — возрастающей, получим следующие выражения для производных (26) в гиперболическом приближении:

$$(\partial\xi/\partial C)_{PT} = (a_1 - k_1 C_1)/C^2; \quad (27(a))$$

$$(\partial\xi/\partial T)_{PC} = (a_2 + k_2 T_1 - k_2 \delta)/(\delta - T)^2, \quad (27(b))$$

где C_1, T_1 — значения переменных в уравнениях (26);
 $a_1, a_2, \delta, k_1, k_2$ — постоянные численные коэффициенты.

Таким образом, для любых значений степеней свободы можно рассчитать значения частных производных в уравнении (25) и решить его, интегрируя обе части в исследуемых интервалах варьирования переменных. Используя уравнения для производных (27), перепишем выражение (25) в интегральной форме:

$$\begin{aligned} \xi = & \int_0^A \alpha \, dP + \int_0^{T_1} \beta \, dT + \int_{T_1}^T (a_2 + k_2 T_1 - k_2 \delta)/(\delta - T)^2 \, dT \\ & + \int_0^{C_1} \nu \, dC + \int_{C_1}^C (a_1 - k_1 C_1)/C^2 \, dC \end{aligned}$$

Разработанный дифференциальный метод исследования гетероадагуляционных систем позволяет весьма точно выбрать необходимые значения степеней свободы для обеспечения заданных технологических характеристик, опираясь на результаты минимального количества лабораторных экспериментов, число которых равно числу степеней свободы системы.

Основная трудность построения математических моделей многокомпонентных дисперсий заключается в учете большого числа факторов, влияющих на свойства таких систем. Поэтому главная задача состоит в том, чтобы, используя надежные количественные методы, выделить су-

ществленные факторы, на базе которых строится наиболее адекватная процессу математическая модель. Дифференциальный метод учитывает влияние на показатели технологических свойств только основных степеней свободы системы, варьируемых в условиях процесса в определенных диапазонах. При этом, дифференциальный метод, созданный для обобщения данных лабораторных экспериментов в равновесных условиях, при наличии геотермального градиента дает систематическую ошибку, связанную с несимметричностью функций $\xi(F_i)$: в реальных условиях циркуляции в скважине феноменологические коэффициенты уравнения (24) в любой точке F_i' при различных значениях прочих степеней свободы не равны между собой. Для снижения систематической ошибки необходимо ввести поправку на неравновесность системы. Например, можно исследовать производные (26) как функции нескольких степеней свободы, что неминуемо приведет к лавинообразному усложнению задачи вследствие необходимости анализа интегральных функций $\xi(F_1, F_2, \dots, F_n)$ несимметричных во всей области определения. Рассмотрим простейший случай, когда система характеризуется только двумя переменными степенями свободы F_1 и F_r . При этом задача сводится к отысканию функции от данной степени свободы (F_i) системы, которая по определению не зависит от прочих степеней свободы. В роли такой функции может выступать радиус кривизны $R(F_i)$ линии $\xi(F_i)$, который задастся следующим уравнением:

$$R = (1 + (\partial\xi/\partial F_i)^2)/\partial^2\xi/\partial F_i^2 \quad (28)$$

Радиус R в равновесных условиях зависит только от одной степени свободы F_i . Однако, отсутствие равновесия в реальных системах определяет несимметричность функций $\xi(F_i)$ при различных значениях параметра F_r , поэтому для нахождения истинного значения радиуса R необходимо продифференцировать уравнение (28), а затем проинтегрировать по всей области определения, связанной с переменной F_r .

$$R = \int (dR/dF) dF \quad (29)$$

Константа интегрирования Θ в уравнении (29) зависит от F_r и нарушает симметрию функции $\xi(F_i)$. Требования к функции $\Theta(F_r)$ составляют граничные условия решения уравнения (29):

$$\lim_{\Delta F_i \rightarrow 0} \Theta(F_r) = 0$$

То есть, для любых значений F_r при небольших изменениях сопряженной степени свободы F_i система близка к равновесию, и взаимная параллельность функций $\xi(F_i)$, в результате равенства соответствующих феноменологических коэффициентов, сохраняется при любых значениях F_r . При более значительных приращениях ΔF_i система отклоняется от равновесия в соответствии со степенной зависимостью:

$$\Theta = \Delta F_r^{(\Delta F_r + \Delta F_i) / \Delta F_i} \quad (30)$$

Функция (30) отвечает всем требованиям решения уравнения (29) и позволяет вычислять значения радиуса $R(F_i, F_r)$ в данных неравновесных условиях. Зная радиус R , при некотором $F_r = F_r'$ по уравнению (28) можно определить новый вид функции $\xi(F_i)$, а, следовательно, и ее феноменологической производной (26).

Таким образом, мы рассмотрели новые статистические и аналитические методики расчетов параметров полимер-глинистых систем, сущность которых состоит в системном подходе, характерном для гетероадагуляционных и недиспергирующих растворов.

4.3. Интерполиэлектролитное комплексообразование в полимер-глинистых растворах

В полимер-глинистых промывочных системах, таких как рассмотренные выше гетероадагуляционные растворы, полимерный регулятор фильтрации на основе продуктов этерификации целлюлозы и крахмала часто используется с некоторыми неионогенными ПАВ олигомерной природы (двойной комплекс). В разд.3.2 было показано, что весьма широко применяются также интерполиэлектролитные

комплексы с низкомолекулярным посредником, в роли которого выступают катионы щелочных и щелочно-земельных металлов (тройной комплекс). Одной из важнейших проблем, определяющих эффективность антифильтрационного и ингибирующего действия полимерных материалов, является пролонгирование скорости перехода пространственных спиральных клубков полисахаридных понизителей водоотдачи из водной фазы в полимер-глинистую водонепроницаемую фильтрационную корку. На наш взгляд, регулирование кинетики образования гидрофобных полимер-глинистых структур может быть достигнуто при использовании интерполиэлектrolитных комплексов (ИПЭК). Пролонгированное высвобождение макромолекул полисахаридов в отсутствие ковалентного связывания из ИПЭК происходит за счет диффузии противоионов (K^+ , Na^+) в окружающую среду из набухшей полимерной системы и определяется природой используемых полимеров, их молекулярной массой, эффективностью взаимодействия полимеров друг с другом, а также природой окружающей среды.

ИПЭК представляют особый класс полимерных веществ, образующихся в результате соединения противоположно заряженных полиэлектролитов (между парами сильных, парами слабых полиэлектролитов, смешанными парами). Они образуются в результате кооперативных обратимых реакций соединения противоположно заряженных ионов (лучше, если заряженные группы локализованы в боковых заместителях) и представляют собой интерполиэлектrolитные соли [56]. Кооперативный характер связей между полиионами придает ИПЭК очень высокую стабильность в широком интервале рН среды. Анионо- и катионогенные макромолекулы электростатически комплементарны друг другу, поэтому взаимодействие между ними в термодинамическом аспекте вполне аналогично взаимодействию между комплементарными биополимерами, ответственному за самосборку большинства биологических структур. Простейший способ получения ИПЭК — смешение водных растворов, один из которых содержит полианионный, а другой — поликатионный компонент. Образование ИПЭК

происходит в результате очень быстрой обратимой реакции ионного обмена. Процесс заканчивается практически мгновенно даже при очень больших разбавлениях. Реакция между макромолекулами не имеет аналогий в химии низкомолекулярных соединений. Стабильность полимерного продукта определяется энтропийным фактором. Если один из взаимодействующих полиэлектролитов — слабая кислота (например, КМЦ, ПАЦ, КМОЭЦ, ГПАА и др.) или слабое основание, то степень завершения реакции интерполимерного комплексообразования можно легко контролировать путем изменения рН среды, т. е. методом потенциометрического титрования. Нерастворимые ИПЭК выделяются из раствора в виде сравнительно мало сольватированных осадков. Нерастворимые ИПЭК нерастворимы ни в одном из известных растворителей. Они способны ограниченно набухать в воде и по свойствам напоминают сшитые гидрогели. Нерастворимые ИПЭК могут служить в качестве уникальных по эффективности связующих для почв и грунтов с целью предотвращения их ветровой и водной эрозии. Нерастворимые ИПЭК были использованы в качестве коагулянтов шлаковых отходов металлургических производств, перспективны в качестве биосовместимых покрытий для гемосорбентов и других изделий медицинского назначения, контактирующих с кровью и биологическими жидкостями. Водорастворимые ИПЭК могут быть получены из большинства пар противоположно заряженных полиэлектролитов, но при соблюдении определенных условий. Необходимые и достаточные условия образования растворимых ИПЭК не связаны прямым образом с химической природой полиэлектролитных комплексов. Если степень полимеризации полиэлектролита, введенного в избытке, превышает или, по крайней мере, не ниже степени полимеризации недостаточного компонента, образуются растворимые продукты. При смешении бессолевых разбавленных водных растворов полиэлектролитов образование растворимых ИПЭК возможно в растворах, содержащих некоторое количество низкомолекулярного электролита. Так, в зависимости от химической природы полиэлектролитов концентрация NaCl мо-

жет колебаться в интервале $2-10^{-1}$ до 0,12 моль/л. При этом свободные звенья исходных полиэлектролитов, не вступившие в межцепные солевые взаимодействия, выполняют функцию гидрофильных фрагментов, способствуя удерживанию частиц ИПЭК в растворе. Установление факта существования растворимых ИПЭК открыло перед исследователями новый спектр перспективных областей применения, характерных именно для семейства растворимых ИПЭК и касающихся, в первую очередь, биотехнологии и медицины. Основные способы [57] получения растворимых и нерастворимых ИПЭК отличаются различной последовательностью смешивания водных растворов полиэлектролитов с различной концентрацией, молекулярной массой электролитов и ионной силой их водных растворов. Следует отметить, что при проведении реакций между полиэлектролитами может происходить одновременное образование как нерастворимых, так и растворимых ИПЭК, т. е. нерастворимый комплекс сосуществует с раствором комплекса. Нерастворимый ИПЭК может быть переведен в раствор в виде растворимого ИПЭК, если в раствор добавить избыток высокомолекулярного компонента, который будет выполнять гидрофильную функцию. Экспериментально установить точную границу между полиэлектролитными парами, способными и не способными образовать водорастворимые ИПЭК, пользуясь только средними значениями степени полимеризации (СП) электростатически комплементарных компонентов, невозможно. Это связано с шириной молекулярно-массового распределения (ММР) используемых в эксперименте полимерных фракций. Таким образом, полимеры, использующиеся для синтеза ИПЭК, необходимо охарактеризовать не только средней СП, но и его ММР, и желателно применять при получении ИПЭК полимеры с узким ММР, то есть как можно более однородные по размеру макромолекулы. Хотя не исключено, что при использовании очень больших избытков даже относительно низкомолекулярного полиэлектролита удается наблюдать самопроизвольное диспергирование и пептизацию нерастворимого ИПЭК и переход в растворимое состояние. Важным этапом исследо-

вания ИПЭК было определение их строения. Поскольку растворимые ИПЭК в водных растворах представляют собой индивидуальные устойчивые частицы, для их изучения в водных растворах были использованы такие методы исследования растворов полимеров, как светорассеивание, турбидиметрия, вискозиметрия, гель-хроматография, ультрацентрифугирование и другие. На основании изучения нерастворимых ИПЭК в твердой фазе принято, что в них обе взаимодействующие полимерные цепи располагаются параллельно друг другу и образуют двухтяжные лестничные структуры. Такие структуры представляют собой совокупность кооперативно взаимодействующих противоположно заряженных звеньев цепи, характеризуются повышенной жесткостью и высокой гидрофобностью и приводят к выделению их из раствора. Растворимые ИПЭК представляют собой блок-сополимеры, в которых сочетаются достаточно протяженные гидрофобные и гидрофильные фрагменты. В образовании гидрофобного фрагмента участвует блокирующий полиэлектролит (БПЭ), обычно это более низкомолекулярный полимер, а в образовании гидрофильного участка — лиофилизующий полиэлектролит (ЛПЭ), его степень полимеризации больше или равна степени полимеризации БПЭ. В процессе теплового движения благодаря обратимости реакции комплексообразования БПЭ может перемещаться с одного участка ЛПЭ на другой, а различные макромолекулы растворимых ИПЭК в растворе могут обмениваться составляющими их полиэлектролитными компонентами. Следовательно, комплексные блочные макромолекулы растворимых ИПЭК могут «искать» термодинамически оптимальные варианты взаимодействия с окружающей средой, т. е. растворимые ИПЭК обладают уникальной способностью менять в зависимости от условий гидрофильно-гидрофобный баланс и подстраиваться под гидрофильно-гидрофобный баланс окружающей среды. В растворимых ИПЭК доминируют гидрофобные фрагменты, которые не имеют форму вытянутых стержней. В силу их повышенной гидрофобности они проявляют тенденцию складываться на себя по месту «внутрилестничных» петлеобразных дефектов, образуя капле-

видные кластеры. Растворимые ИПЭК, перегруженные БПЭ, утрачивают растворимость в воде. Гидрофильные блоки являются носителем свойств, типичных для обычных линейных полиэлектролитов. Вода ведет себя как хороший растворитель по отношению к однотяжным полиэлектролитным последовательностям и как плохой растворитель по отношению к гидрофобным участкам. Гидрофобные блоки макромолекул растворимого ИПЭК в водном растворе сегрегируются благодаря неполярным взаимодействиям. В достаточно разбавленных растворах такая сегрегация носит внутримолекулярный характер. Известны также случаи межмолекулярной сегрегации, то есть возможно образование частиц растворимых ИПЭК, содержащих более одной цепи ЛПЭ. Такие частицы рассматривают как агломераты индивидуальных макромолекул растворимых ИПЭК. Явление агломерации комплексообразующих молекул в растворе ИПЭК аналогично процессам мицеллообразования. Степень агломеризации мало чувствительна к изменению молекулярных масс ЛПЭ, но определяется соотношением количества звеньев ЛПЭ, включенных в гидрофильные и гидрофобные блоки. Процессы агломеризации и распада агломератов ИПЭК можно контролировать путем изменения состава полимерного комплекса. Существенное влияние на эти процессы оказывает степень ионизации звеньев ЛПЭ, включенных в однотяжные гидрофильные блоки. Если ЛПЭ — слабый полиэлектролит, то уменьшение степени ионизации приводит к прогрессирующей агломеризации частиц растворимого ИПЭК вплоть до их выделения из раствора. Именно поэтому ИПЭК, в которых в роли ЛПЭ выступает поликарбоновая кислота (КМЦ, ПАЦ, ГПАА и др.), растворимы в щелочной среде. Если ЛПЭ — полиоснование, поликомплекс приобретает способность растворяться лишь в кислой среде. Степень агломеризации зависит и от степени связывания противоионов со свободными участками ЛПЭ. Помимо состояния окружающей среды способность к агломеризации определяется химическим строением ЛПЭ и БПЭ. Распад агломератов ИПЭК наблюдают при введении свободных ЛПЭ. Фазовое разделение в водных ра-

створах ИПЭК наблюдают также при введении в раствор низкомолекулярного электролита. Низкомолекулярные соли, являющиеся конкурентами в реакции между полиэлектролитами, приводят к разрушению межмолекулярных солевых связей, что сопровождается перегруппировкой участков ЛПЭ и БПЭ в частицах растворимых ИПЭК и образованием очень компактных частиц, имеющих состав, близкий к стехиометрическому. Именно из таких частиц образуются нерастворимые ИПЭК в водно-солевых растворах. Тогда в растворе остаются практически свободные цепи ЛПЭ. Причиной такого фазового разделения является диспропорционирование частиц растворимого ИПЭК, протекающего по механизму полиионного обмена в гомогенных растворах под действием низкомолекулярного электролита.

Таким образом, образование и изменение состава ИПЭК в растворах, обусловленное обратимостью реакции интерполимерного комплексообразования, носит сложный характер и определяется многими факторами, к которым следует отнести природу полиэлектролитов, их молекулярную массу, ММР, ионную силу раствора. Изучение строения ИПЭК требует широкого использования всего известного арсенала методов исследования полимеров.

Противоионная ассоциация (связывание) наиболее специфическая реакция в растворе полиэлектролита. Ее отличие от обычной (низкомолекулярной) ионной ассоциации связано с тем, что раствор полиэлектролита — это дискретная система, в объеме макромолекулярного клубка которой сосредоточен значительный заряд. Такое сосредоточение заряда создает сильное электростатическое поле, в результате чего значительная часть противоионов собирается вблизи макроиона даже при значительном разведении раствора. В процесс противоионной ассоциации вносят вклад межионные взаимодействия различной природы, для которых принята следующая классификация:

1. Электростатическое взаимодействие, обусловленное наличием заряда на макроионе [58]. Оно характеризуется наибольшим радиусом действия.

2. Специфическое связывание за счет близкодействующих сил, подчиняющееся закону действующих масс.

3. Неспецифические взаимодействия, связанные, в частности, со свойствами растворителя [59].

Они могут проявляться благодаря различиям в сольватации исходных и модифицированных участков цепей. Величина противоионного связывания зависит от природы полииона и противоиона, их концентрации в растворе, природы среды, температуры. Она находит отражение в гидродинамических, электрохимических, кислотно-основных, конформационных свойствах систем.

Рассмотрим теперь взаимодействие полиэлектролитов с поверхностно-активными веществами. Отличительной особенностью взаимодействия дифильных ПАВ с противоположно заряженным макроионом является то, что его величина обеспечивается не только электростатическими силами, но и гидрофобными связями, возникающими между углеводородными радикалами связанных ионов ПАВ [60,61]. Последнее обуславливает кооперативный характер связывания ПАВ полимерными электролитами. Изучение ионных равновесий и относительного вклада электростатических и гидрофобных взаимодействий в ассоциацию «ПАВ — полиэлектролит» выполнено на примере систем «катионный полиэлектролит — анионное ПАВ» [62-64]. Связывание ПАВ макроионом количественно характеризовали степенью связывания q — долей ионогенных групп макроиона, заполненных ионами ПАВ:

$$q = (C^{\text{ПАВ}} - C_{\text{р}}^{\text{ПАВ}})/C^{\text{иг}},$$

где $C^{\text{ПАВ}}$ — общая концентрация ПАВ в растворе;
 $C_{\text{р}}^{\text{ПАВ}}$ — равновесная концентрация ПАВ в растворе;
 $C^{\text{иг}}$ — концентрация ионогенных групп полимера в растворе.

Устойчивость ассоциатов оценивали по величинам кажущихся констант диссоциации (КД):

$$\text{КД} = \{C^{\text{иг}}(n - q)(1 - q)\}/q,$$

где $n = C^{\text{ПАВ}}/C^{\text{иг}}$.

Концентрацию свободных ПАВ определяли потенциометрическим методом с использованием ионселективных электродов [64]. При достижении некоторого значения q происходит насыщение объема макромолекулы ионами ПАВ, прекращается интенсивный рост изотерм, кривая $q = f(C_{\text{ПАВ}})$ «выходит на плато». Поскольку связывание ионов ПАВ макроионом может осуществляться как за счет электростатического, так и гидрофобного взаимодействия с неполярными участками полимерной цепи, наблюдаемое смещение q_{max} в сторону больших значений для полисолей с низкой плотностью ионогенных групп (с большей протяженностью гидрофобных участков) объясняется ростом количества ионов ПАВ, связанных с макроионом гидрофобно. Существенную роль гидрофобных взаимодействий подтверждают также данные по изучению связывания анионных ПАВ полисолями в растворах NaCl. Параметр кооперативности растет с увеличением ионной силы.

Различие в параметрах кооперативности усиливается и конформационным эффектом, поскольку связывание ПАВ ионогенными фрагментами приводит к изменению электростатического потенциала и, как следствие, эффективных размеров макромолекулярного клубка, что отражается на конкурентоспособности полярных и неполярных участков макромолекул связывать дифильные ионы ПАВ. Согласно закону действующих масс, увеличение концентрации ПАВ в растворе смещает равновесие реакции электростатического взаимодействия в сторону образования комплексов ПАВ-полиэлектролит, в связи с чем отмеченный рост устойчивости ассоциатов указывает на увеличение вклада в устойчивость комплексов гидрофобных взаимодействий углеводородных радикалов связанных молекул ПАВ. Значение КД падает, то есть устойчивость заметно растет с увеличением длины алкильного радикала ПАВ. В связи с этим, рост параметров кооперативности можно отнести за счет гидрофобного взаимодействия электростатически связанных с полиэлектролитом молекул ПАВ, то есть к образованию в объеме макромолекулы мицеллоподобных агрегатов.

Таким образом, в процесс образования устойчивых ассоциатов, определяемый электростатическим взаимодействием

ем, важную роль вносят гидрофобные взаимодействия, вклад которых в устойчивость комплекса возрастает с увеличением концентрации ПАВ. В частности, снижение плотности ионогенных групп вдоль полимерной цепи приводит к росту степени связывания ПАВ макроионом за счет гидрофобных взаимодействий. Связывание завершается насыщением микрообъема макромолекулы ионами ПАВ и формированием путем гидрофобных взаимодействий углеводородных радикалов электростатически связанных ПАВ внутримолекулярных мицелл, что укладывается в рамки известных моделей связывания ПАВ полиэлектролитом.

Расширение концентрационной области исследования ПАВ позволило выявить новые особенности процесса связывания ПАВ с макроионом. В области насыщения макромолекулы ионами ПАВ впервые обнаружен эффект «лавиного» перехода связанных полиэлектролитом ионов ПАВ в объем раствора, сопровождающийся столь же резкой конденсацией противоионов [65]. Конденсация противоионов сопровождается неизменно низкими значениями приведенной вязкости, характерными для глобулярного состояния полииона, и падением электрофоретической подвижности ассоциатов. Наблюдаемая аномалия в области насыщения обусловлена конформационным переходом клубок-глобула.

По мере включения ПАВ в объем клубка макромолекула сжимается, суммарная плотность заряда увеличивается и к моменту насыщения макромолекулы ионами ПАВ полиэлектролит можно считать слабозаряженным и глобулярным. Конденсация противоионов в этом случае является лавинообразным процессом, приводящим к практически полному «осаждению» противоионов на макромолекулах.

При достижении некоторой критической плотности заряда макромолекула коллапсирует: вытеснявшиеся по мере связывания ПАВ противоионы втягиваются в глобулярный комплекс, а «неэффективные» внутримолекулярные мицеллы разрушаются, и молекулы ПАВ высвобождаются из объема глобулы. При коллапсе макромолекулы связанными остаются ионы ПАВ или кластеры ПАВ, играющие роль сшивающих агентов, в то время как основная масса

ионов ПАВ, втянутая в объем клубка «выжимается». Наибольшим количеством эффективных связей обладают комплексы, в которых полиэлектролитная цепочка несет наибольшее количество зарядов. Частичное разрушение гидрофобных областей подтвердилось данными по сольubilизации красителя. Основными факторами, влияющими на условие перехода в данной системе, являются: соотношение компонентов, протяженность гидрофобных фрагментов полиэлектролита и углеводородных радикалов ПАВ, ионная сила и температура [66].

Известно несколько типов взаимодействия ПАВ с полимерными продуктами, отличающихся механизмом комплексообразования, который зависит от природы обоих участников процесса. Так в работе [67] рассмотрен случай взаимодействия в водном растворе между анионным полиэлектролитом (натриевая соль полиакриловой кислоты) и неионогенным ПАВ (синтанол АЛМ-10). Показано, что в такой системе между анионным полиэлектролитом и ПАВ за счет гидрофобных взаимодействий образуются молекулярные комплексы, проявляющие более гидрофильные свойства, по сравнению с исходными макромолекулами. В работе [68] приведен пример комплексообразования в растворе неионогенного гидрофильного полимера (полиоксиэтилен) и анионного ПАВ (соли жирных кислот, например, олеат натрия). В данном случае механизм образования молекулярных комплексов заключается во взаимодействии полиэтиленоксида с полярными группами анионного ПАВ и с ближайшими к ним метиленовыми группами. Величина взаимодействия увеличивается при увеличении числа метиленовых групп в мономерном звене макромолекулы (при переходе к полипропиленоксиду), а также при увеличении длины углеводородной цепи ПАВ. Это указывает на преобладание гидрофобных взаимодействий между неионогенным полимером и анионным ПАВ. Иной механизм комплексообразования рассмотрен авторами [69], которые изучали взаимодействие полиакриловой кислоты с неионогенным ПАВ — алкилзамещенным полиэтиленгликолем. В этом случае полиэтиленоксидные цепочки ПАВ образуют водородные связи с недиссоции-

рованными карбоксильными группами полиакриловой кислоты. В последнее время большое внимание уделяется исследованию интерполиэлектродитных комплексов, образующихся при взаимодействии поликатионного и полианионного электролитов. В работе [70] подчеркнут амфифильный характер таких систем: относительно гидрофобные участки, которые составлены из противоположно заряженных звеньев, связанных друг с другом солевыми связями, чередуются с гидрофильными петлями и хвостами.

Как следует из приведенных выше сведений, основное отличие между интерполиэлектродитными комплексами и комплексами типа «полимер+ПАВ» состоит в следующем. При взаимодействии ПАВ с гидрофильными полимерами преобладают гидрофобные и Ван-дер-Ваальсовы взаимодействия, что обеспечивает растворимость и гидрофильность комплекса. Надо также отметить, что такие комплексы весьма неустойчивы и могут разрушаться в присутствии низкомолекулярных веществ, способных к электростатическому взаимодействию с функциональными группами полимера. Так, в работе [71] показан распад интерполимерного ассоциата полиметакриловой кислоты с полиэтиленоксидом при взаимодействии с катионным ПАВ — протонированным аминазином. При этом карбоксильные группы полиметакриловой кислоты, не участвующие в образовании водородных связей со звеньями полиоксиэтилена могут электростатически взаимодействовать с катионами аминазина; образующиеся при этом незаряженные участки служат центрами адсорбции дифильных молекул аминазина, ароматические циклы которых вступают в гидрофобные взаимодействия с неполярными фрагментами интерполимерного комплекса, что и приводит к разрушению последнего. С другой стороны, в случае интерполиэлектродитных комплексов межмолекулярные взаимодействия носят электростатический характер, что приводит к образованию малорастворимых солей. Растворимость таких структур повышается в водносолевой среде, в которой наблюдается частичное разрушение интерполиэлектродитных ассоциатов с образованием исходных гидрофильных макромолекул.

В литературе описан иной тип молекулярных ассоциатов, сочетающих хорошую растворимость в воде с солевым характером межмолекулярных взаимодействий. В работе [72] рассмотрены комплексы, получаемые при электростатическом взаимодействии анионного ПАВ с линейными фрагментами подандного поликатионного ассоциата. Здесь в качестве исходного неионогенного полимера используют полиэтиленоксид, который, вступая в подандные взаимодействия с противоионами анионного ПАВ, образует индуцированный поликатионный электролит, обеспечивающий амфифильность и солеподобность синтезируемого комплекса. Рассмотрим процесс взаимодействия полианионного электролита и разветвленных статистических сополимеров окисей этилена и пропилена, который может привести к получению интерполимерных комплексов, а также сравним интенсивность комплексообразования в ряду сополимеров с различной степенью разветвления полиэфирного скелета.

В качестве статистических сополимеров окисей этилена и пропилена выбраны полиэфиры с молекулярной массой 25000, полученные анионной полимеризацией на основе тетраэтанолэтилендиамин (разветвленный сополимер, степень разветвления равна четырем) и этиленгликоля (линейный сополимер) по методике, изложенной в [73]. Соотношение структурных звеньев окисей этилена (ОЭ) и пропилена (ОП), одинаковое для обоих сополимеров, следующее: ОЭ:ОП = 50:50 (% мол.). С другой стороны, в роли анионного полиэлектролита выступала натриевая соль карбоксиметилцеллюлозы (NaКМЦ). Степень замещения и степень полимеризации исследуемого образца NaКМЦ составляли, соответственно, 0,85 и 500.

Образование гидратированных амфифильных структур интерполиэлектролитного комплекса очевидно приведет к изменению состояния воды в системе. Такие изменения можно зафиксировать, применяя метод ядерной магнитной релаксации (ЯМ-релаксации), который позволяет определить процентное содержание связанной (в гидратных оболочках) и свободной (обменной) воды, а также по величине времени спин-спиновой релаксации (T_2) количественно охарактери-

зовать прочность связи. Для измерений использовали импульсный релаксометр с частотой 5 МГц. Исследования водных растворов смесей NaKMЦ и полиэфиров показали, что в таких системах вода находится в двух состояниях: вода, прочно связанная в гидратных оболочках полимерных цепочек, время T_2 для которой составляет несколько миллисекунд, а также основная часть воды, являющейся «свободной» (время T_2 более 1 сек). На рис. 4 (кривая 1) приведена кривая, характеризующая изменение количества (% (мас.)) прочно связанной воды в водном растворе NaKMЦ при увеличении концентрации разветвленного сополимера ОЭ и ОП. При этом значение параметра T_2 для такой воды существенно не изменяется и составляет 2 мс. Увеличение количества связанной воды объясняется включением некоторого количества воды, содержащейся в системе, в координационную сферу интерполимерного комплекса.

При этом, образование новых гидрофильных фрагментов (петель и хвостов) комплекса приводит также к увеличению количества обменной воды во внешних слоях гидратных оболочек, что обуславливает снижение параметра T_2 «свободной» воды с ростом концентрации полиэфира (рис. 4, кривая 1).

Образование подандного поликатионного электролита возможно лишь в том случае, если число мономерных (оксиэтиленовых или оксипропиленовых) звеньев в единичном цикле будет не менее пяти-шести [72]. Действительно, приведенная на рис. 5 (кривая 2) зависимость количества связанной воды от концентрации олигомерных полиэтиленгликолей (ПЭГ) свидетельствует об отсутствии комплексообразования в такой системе. Используемые ПЭГ представляют собой кубовые остатки производства целлозольвов, включающие 15—20% диэтиленгликолей, 8—12% триэтиленгликолей и 65—70% тетраэтиленгликолей. В данном случае образование подандных катионных структур не происходит и количество связанной воды не зависит от концентрации олигоэфира. В то же время введение в раствор гидрофильных молекул низкомолекулярного полиэфира приводит к некоторому снижению времени T_2 «свободной» воды (рис. 5, кривая 2).

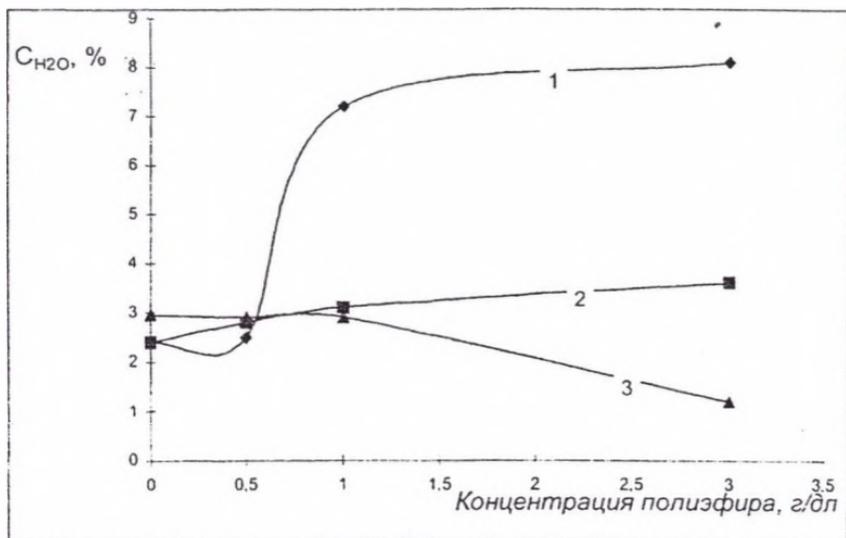


Рис. 4. Изменение содержания связанной воды (C_{H_2O}) в водном растворе NaKMЦ (0,25 г/дл) при увеличении концентрации полиэфирного раствора в следующих системах: 1 — NaKMЦ + разветвленный сополимер ОЭ и ОП; 2 — NaKMЦ + ПЭГ; 3 — NaKMЦ + $Al_2(SO_4)_3$ (0,8 г/дл) + разветвленный сополимер ОЭ и ОП

Образование интерполимерных комплексов не происходит также в результате снижения концентрации карбоксилат-анионов при взаимодействии NaKMЦ с солями поливалентных металлов, например, сернокислым алюминием. При этом образуются сшитые малорастворимые трехмерные структуры, существующие в водном растворе в состоянии близком к изоэлектрическому. Поэтому, в присутствии сшивающего агента увеличение концентрации полиэфирного раствора также не приводит к повышению количества связанной воды (рис. 4, кривая 3), а вызывает лишь снижение показателя T_2 для «свободной» воды (рис. 5, кривая 3).

Исходные продукты комплексообразования (NaKMЦ и сополимер ОЭ и ОП) активно поглощают в дальней области УФ-спектра. На рис. 6 приведены УФ-спектры разбавленных растворов NaKMЦ, а также разветвленного сополимера ОЭ и ОП. Исследования проводились на спектрометре марки SPECORD UV VIS фирмы CARLZEISS.

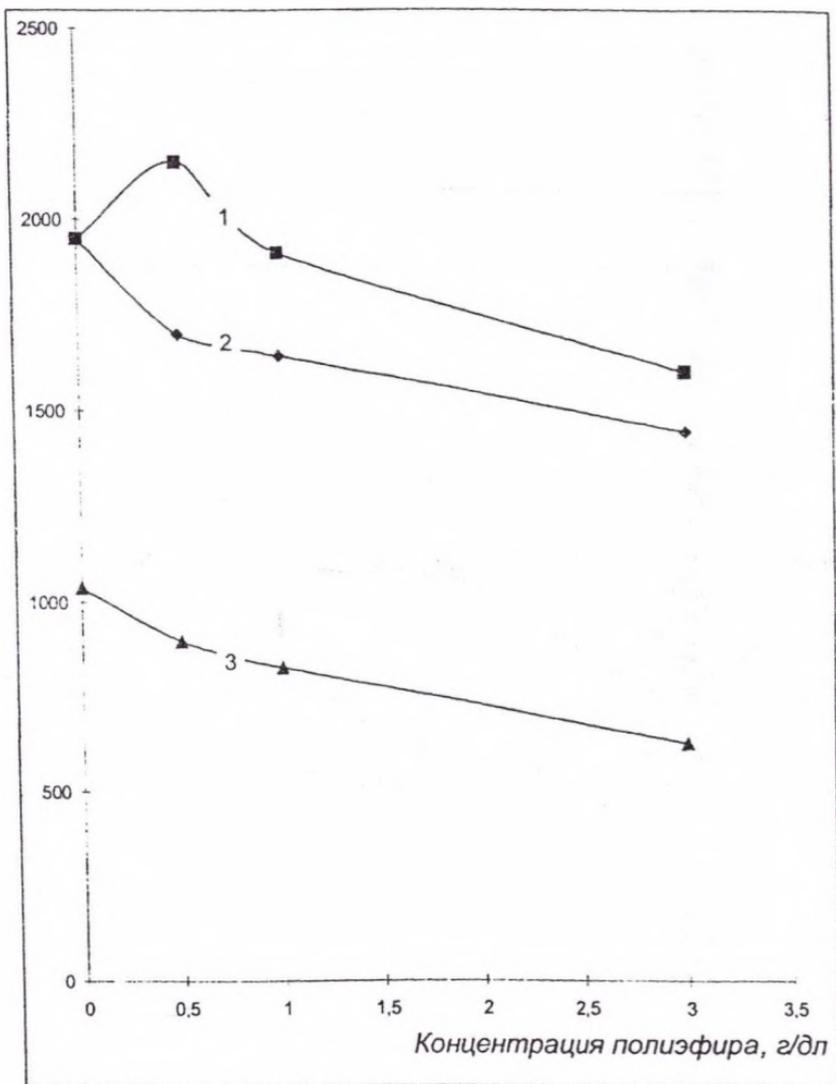


Рис. 5. Изменение времени спин-спиновой релаксации «свободной» воды в водном растворе NaКМЦ (0,25 г/дл) при увеличении концентрации полиэфира в следующих системах: 1 — NaКМЦ + разветвленный сополимер ОЭ и ОП; 2 — NaКМЦ + ПЭГ; 3 — NaКМЦ + $Al_2(SO_4)_3$ (0,8 г/дл) + разветвленный сополимер ОЭ и ОП

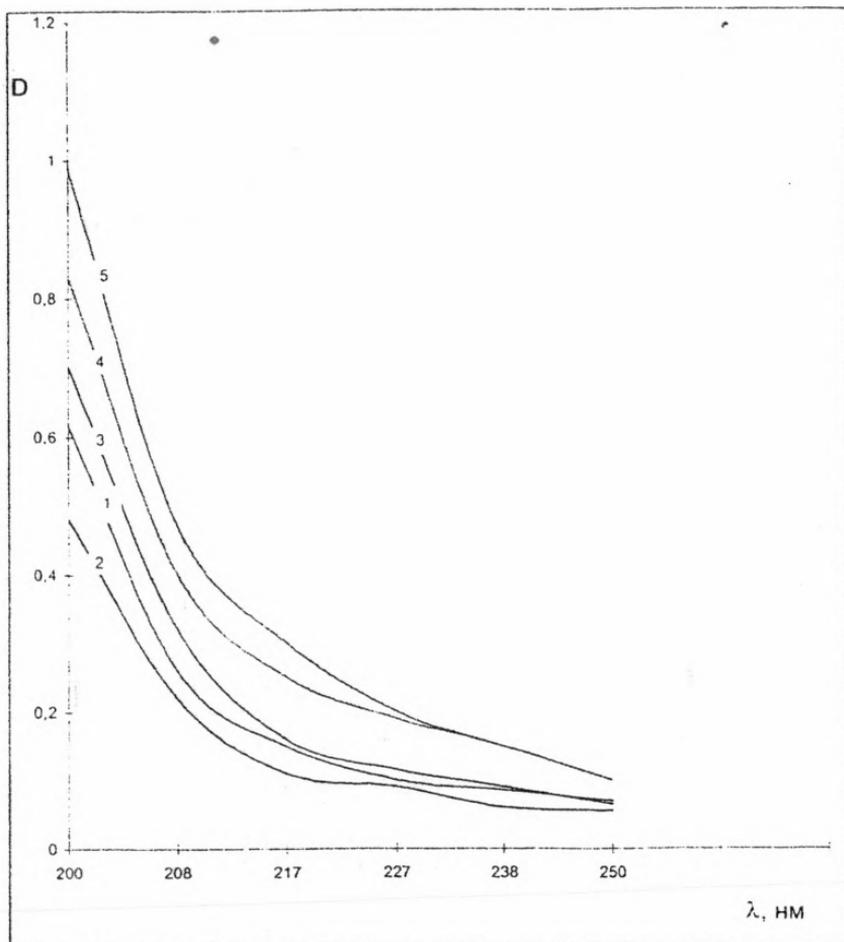


Рис. 6. Спектры поглощения водных растворов следующих систем:
 1 — NaКМЦ (0,05 г/дл); 2 — разветвленный сополимер ОЭ и ОП (0,1 г/дл);
 3 — разветвленный сополимер ОЭ и ОП (0,2 г/дл); 4 — NaКМЦ (0,05 г/дл)
 + разветвленный сополимер ОЭ и ОП (0,1 г/дл); 5 — NaКМЦ (0,05 г/дл)
 + разветвленный сополимер ОЭ и ОП (0,2 г/дл);

Нетрудно заметить, что повышение концентрации полиэфира в водном растворе приводит к пропорциональному усилению интенсивности поглощения в интервале длин волн 200-240 нм. На рис. 6 показаны также спектры поглощения водных растворов смеси NaКМЦ и разветвленного полиэфира. Соотношения между компонентами сме-

си поддерживались такими же, как и в опыте по определению состояния воды на ЯМ-релаксметре (рис. 4, кривая 1). Из этих данных видно, что поглощение смеси не аддитивно, и результирующий спектр не является простой суммой индивидуальных спектров исходных веществ, что объясняется снижением их концентрации в результате комплексообразования.

Рассмотрим теперь взаимодействие NaKMЦ с линейным сополимером ОЭ и ОП. На рис. 7 приведены УФ-спектры водных растворов NaKMЦ, линейного полиэфира, а также их смеси в соотношении, соответственно, 1:12 (мас.). Кроме того, для сравнения, показан спектр водного раствора смеси разветвленного полиэфира с NaKMЦ в аналогичном соотношении. Поглощение смеси линейного полиэфира с полиэлектролитом во всем спектре ниже, чем поглощение соответствующей смеси с участием разветвленного сополимера и приближается к аддитивному. Это свидетельствует о более низкой активности линейного полиэфира в процессе образования интерполимерных комплексов, по сравнению с разветвленным аналогом. По-видимому, в случае линейного сополимера ОЭ и ОП равновесие реакции комплексообразования существенно смещено в сторону исходных веществ.

Таким образом, данные методов ЯМ-релаксации и УФ-спектроскопии подтверждают комплексообразование в водном растворе анионного полиэлектролита в присутствии статистических сополимеров ОЭ и ОП. Эффективность комплексообразования значительно выше при использовании разветвленных полиэфиров, по сравнению с линейными. К сожалению не удается установить молекулярный состав полученного интерполимерного комплекса из-за наличия равновесия в системе.

В результате исследования бинарных комплексов полимер-НПАВ было установлено отсутствие в них прочной структурной сетки, устойчивой к длительным тангенциальным нагрузкам. Синергетические эффекты в монополимер-мицеллярных растворах, как правило, не приводят к появлению структуры, весьма значительно изменяя лишь пластическую вязкость системы и ее текучесть. В то же

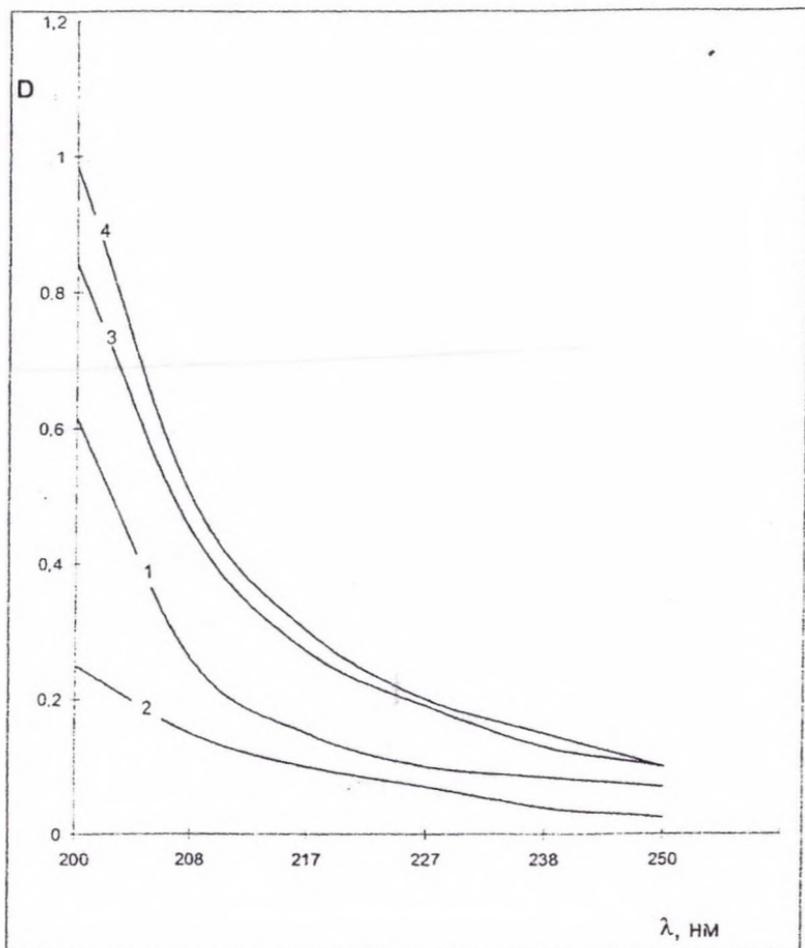


Рис. 7. Спектры поглощения водных растворов следующих систем: 1 — NaКМЦ (0,05 г/дл); 2 — линейный сополимер ОЭ и ОП (0,2 г/дл); 3 — NaКМЦ (0,05 г/дл) + линейный сополимер (0,2 г/дл); 4 — NaКМЦ (0,05 г/дл) + разветвленный сополимер (0,2 г/дл)

время, межмолекулярные взаимодействия в бинарных растворах некоторых полимеров позволяют получать оптимальные реологические характеристики при минимальной водоотдаче и наилучших смазочных и ингибирующих свойствах раствора. Подобные системы растворов могут исполь-

зоваться для бурения и заканчивания скважин, поскольку не содержат коллоидной глины и характеризуются эффективной псевдопластичной реологией. Основные их компоненты — биополимерный реагент, который формирует в растворе ячеистую структуру и полисахаридный понизитель водоотдачи. Именно поэтому важнейшей задачей является исследование основных аспектов применения тройных систем «НПАВ—биополимер—полисахарид» для бурения и вскрытия продуктивных пластов. Водный раствор биополимера ксантанового типа является классической базовой полимерной системой бурового раствора со специфической псевдопластичной реологией. Для улучшения антифильтрационных, смазочных и реологических характеристик в нее вводят другие полимерные вещества: модифицированные крахмалы, различные виды полианионной целлюлозы и др. При этом образуются многокомпонентные полимерные системы высокоэффективные при бурении и вскрытии продуктивных пластов [74].

Весьма популярны системы двухкомпонентных водно-полимерных растворов крахмальных, целлюлозных и биополимерных реагентов. В качестве оптимальных выбираются комбинации биополимерного реагента (ХС-полимер) с модифицированным крахмальным реагентом и высоковязкой полианионной целлюлозой (ПАЦ-ВВ). В таких системах биополимерные макромолекулы образуют единую сеть водородных связей, обеспечивая структурирование раствора, а полисахаридные реагенты являются понизителями фильтрации и загустителями раствора. Добавки полисахаридных реагентов в исследованном диапазоне концентраций несущественно влияют на вязко-пластичный характер биополимерного раствора, поскольку макромолекулы изучаемых реагентов (модифицированного крахмала, ПАЦ) принимают в водном растворе достаточно аморфные конформации, имеющие характер трехмерных кластеров, разделенных системой водородных и Ван-дер-Ваальсовых связей.

Важнейшей прикладной задачей является изучение конформационного поведения биополимерных реагентов в водных растворах, так как особенности макромолекуляр-

ных структур полностью определяют перспективы применения полимеров в безглинистых промывочных системах. Для ее решения весьма актуален метод ЯМ-релаксации, основанный на исследовании спин-спиновой релаксации молекул воды в растворах изучаемых полимеров. На рис. 8 показана зависимость времени спин-спиновой релаксации T_2 , характерного для подавляющего числа молекул воды (90—95%) от типа водно-полимерных систем, расположенных в порядке возрастания степени регулярности макромолекулярных структур. Биополимер, характеризующийся наибольшей степенью регулярности вследствие периодического чередования боковых ответвлений трисахаридов, весьма прочно связывает воду и имеет наименьшее значение времени T_2 . При этом макромолекулы биополимера находятся в достаточно жесткой спиральной конформации. Менее жестко связывают воду полисахариды с фрагментальными спиральными включениями, которые образуют замещенные и незамещенные участки молекулярной цепи: КМЦ с различными значениями степени полимеризации (КМЦ-600, 700, 800), а также крахмальный реагент (КР). Высоковязкий и низковязкий образцы ПАЦ (ПАЦ-ВВ и ПАЦ-НВ), а также модифицированный крахмал (МК) за счет статистического сверхэквивалентного замещения на анионные функциональные группы характеризуются отсутствием регулярности макромолекулярных структур, принимая описанные выше аморфные конформации пространственных клубков. Индифферентность полисахаридных реагентов с нерегулярной аморфной молекулярной структурой, выявленная при исследовании влияния ПАЦ и МК на псевдопластичные свойства биополимерных растворов, объясняется, по-видимому, изоморфным включением кластерных образований полисахаридов в единую систему водородных связей биополимерного раствора. Оно несущественно нарушает равновесие межмолекулярных взаимодействий и не изменяет характер реологического поведения структурированной жидкости. Молекулы водорастворимого НПАВ, обладая высокой гидрофильностью и гибкостью полиэфирных цепочек, могут вступать в виде подандных ассоциатов в специфические взаимодей-

ствия с анионными и полярными группами биополимерных и полисахаридных реагентов, значительно изменяя характер и направление структурообразующих водородных связей, внося в систему новые структурно-пластические реалии.

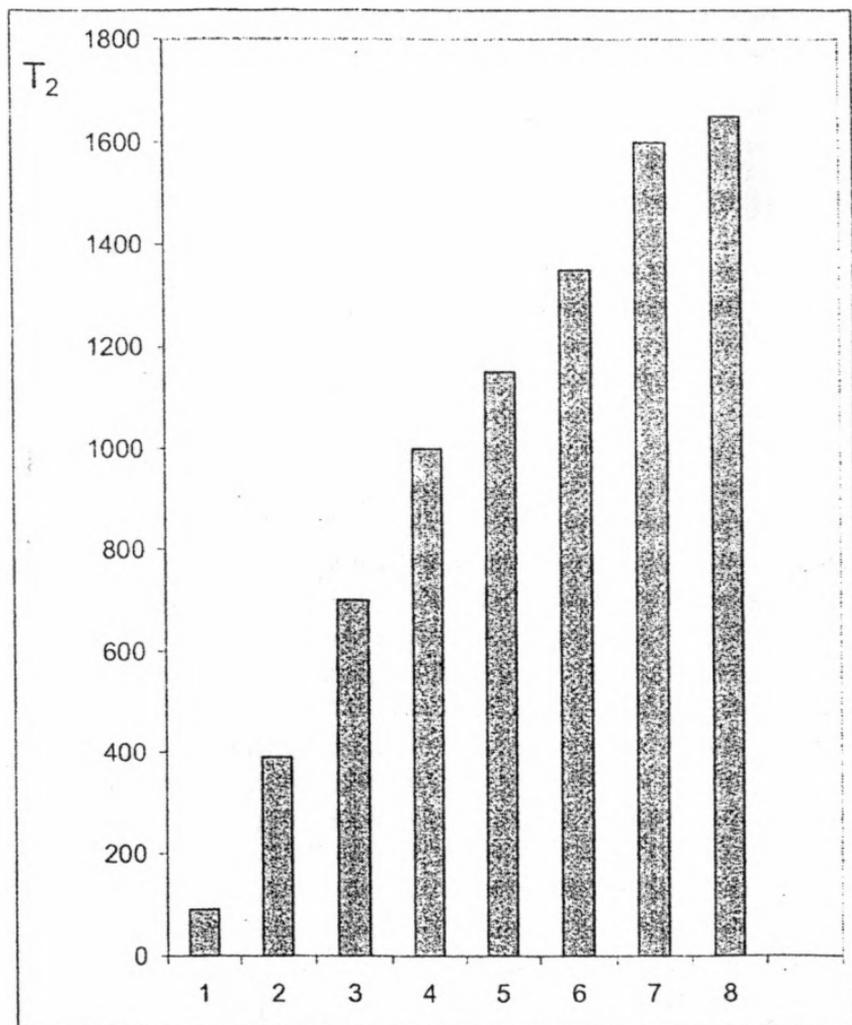


Рис. 8. Влияние полимерных реагентов, различающихся степенью регулярности макромолекул, на время спин-спиновой релаксации молекул воды T_2 : 1 — Биополимер; 2 — КМЦ-800; 3 — КМЦ-700; 4 — КМЦ-600; 5 — Крахмал; 6 — ПАЦ-ВВ; 7 — МК; 8 — ПАЦ-НВ

Таким образом, применение метода ЯМ-релаксации позволило получить четкие данные о структуре полисахаридных реагентов в водных растворах, а также о микроструктуре поданных катионных ассоциатов НПАВ, что послужило основой для разработки нового типа псевдопластичных трехкомпонентных буровых композиций типа «биополимер—полисахарид—НПАВ» со слоистой надмолекулярной текстурой: макромолекулы биополимера разделены экраном из кинетически независимых частиц — мицелл НПАВ. Последние наиболее подвижны в поле внешних тангенциальных напряжений по сравнению с макромолекулами биополимера. Поэтому при наличии в системе градиента сдвига в первую очередь разрушается «несущая» мицеллярная прослойка, что нарушает контакты между биополимерными молекулами и приводит к быстрой деструкции пространственной сетки с ростом тангенциальных напряжений. Методом ЯМ-релаксации также было показано, что в структурированных системах наиболее эффективно применение в комплексе с НПАВ бинарных композиций биополимерных реагентов со спиральной макромолекулярной структурой вместе со статистическими производными полисахаридов, характеризующихся более низким уровнем координации молекул воды. При этом реверсионный характер НПАВ имеет решающее значение для управления структурно-механическими свойствами разработанных трехкомпонентных систем: термически и солюбилизационно спровоцированные молекулярно-мицеллярные переходы НПАВ позволяют эффективно регулировать отклонение поведения системы от псевдопластического. Отмеченное имеет решающее значение для оптимизации гидродинамического режима промывки забоя скважины и обеспечения эффективного транспорта выбуренной породы из горизонтальных участков ствола.

Рассмотрим теперь поведение НПАВ с вырожденной дифильностью в глинистых растворах. Известно, что статистические сополимеры ОЭ и ОП — полиалкиленгликоли (ПАГ) — применяют в бурении в основном в качестве эффективных ингибиторов набухания глинистых минералов, обладающих к тому же довольно значительным сма-

зочным действием. Принято считать, что эти полезные свойства обусловлены адсорбцией макромолекул ПАГ на глинистой и металлической поверхностях, что приводит к образованию непроницаемого для воды экранирующего слоя, устойчивого в условиях нормальных и тангенциальных нагрузок и способствующего значительному снижению коэффициента трения. Большое значение играет вопрос, связанный с определением оптимального содержания ПАГ в буровых растворах, наилучшим образом удовлетворяющего конкретным условиям бурения. В ходе лабораторных испытаний выяснилось, что технологические параметры буровых растворов сложно зависят от концентрации ПАГ, причем каждая из полученных кривых характеризуется одним выраженным переломом (или экстремумом), соответствующим определенной концентрации ПАГ. Величины экстремальных концентраций существенным образом зависят от состава и молекулярной массы ПАГ [52]. Полученные данные свидетельствуют о существенных изменениях, происходящих в адсорбционных слоях (адслоях), которые обусловлены способностью применяемых ПАГ к мицеллообразованию. Действительно, приведенные в табл. 22 значения параметров бурового раствора при различном содержании ПАГ, представляющего собой статистический сополимер окиси этилена (ОЭ) и окиси пропилена (ОП) (при соотношении структурных звеньев ОЭ:ОП = 85:15) с молекулярной массой 25000, свидетельствуют о существенных качественных изменениях, происходящих в интервале концентраций 2—2,5%, в котором располагается критическая концентрация мицеллообразования (ККМ) данного ПАГ, равная 2,1%. Для определения ККМ был выбран метод солюбилизации йода с последующим определением оптической плотности D в точке максимума на зависимости $D = f(\lg C)$, где C — концентрация ПАГ в водном растворе. Данная методика подробно описана в работе [75]. Таким образом, именно при концентрациях, превышающих ККМ, ранее индифферентный ПАГ начинает активно влиять на свойства бурового раствора, снижая коэффициент трения и увлажняющую способность, повышая прочность структуры, снижая ее теку-

честь. Причину таких изменений в поведении изучаемого реагента, по-видимому, следует искать в «модернизации» адслоев мицеллами ПАГ, которая имеет место при концентрациях, превышающих ККМ. Очевидно, мицеллы ПАГ преуспевают в решении основной задачи ингибитора набухания глин — создании плотных гидрофобных адслоев. Об эффективности таких слоев можно судить по изменению относительной гидрофобности системы бурового раствора, которая находится в прямой зависимости от времени спин-спиновой релаксации протонов воды, определяемого методом ядерной магнитной релаксации (ЯМ-релаксации). Изучение гидрофильно-гидрофобных свойств буровых растворов методом ЯМ-релаксации на импульсном релаксметре с частотой 5 МГц показало, что вся вода, содержащаяся в системе, жестко координирована вблизи поверхности глинистых частиц (практически 100% протонов воды имеют одинаковое время спин-спиновой релаксации (T_2) порядка 10^{-2} с). Причем добавки ПАГ не приводят к перераспределению молекул воды по нескольким состояниям с различными T_2 , и в большинстве случаев сохраняется единообразная координация. На рис. 9 приведена зависимость времени T_2 от концентрации ПАГ. При небольших добавках ПАГ, меньших ККМ, наблюдается снижение показателя T_2 . Можно сделать вывод, что адслои, состоящие из отдельных молекул ПАГ, приводят к увеличению гидрофильности глинистой поверхности, что объясняется фрагментальной адсорбцией макромолекул с образованием гидратированных «хвостов» и петель, обволакивающих дисперсные частицы. Однако при концентрациях ПАГ, превышающих ККМ, начинается уверенное возрастание T_2 , связанное с повышением гидрофобности адслоев за счет участия в них мицеллярных структур. Более гидрофобные свойства мицеллярных адслоев, по сравнению с адслоями, образованными отдельными молекулами ПАГ, объясняются повышенной плотностью упаковки мицелл в первичном монослое и отсутствием гидрофильного «экрана» из длинных оксиалкиленовых «хвостов». Кроме того, были проведены исследования методом ЯМ-релаксации буровых растворов, обработанных равными

количествами статистических сополимеров ОЭ и ОП с одинаковой молекулярной массой равной 2500, отличающихся содержанием ОЭ в макромолекуле и, соответственно, значениями ККМ. Зависимость показателя T_2 от ККМ таких ПАГ представлена на рис. 10. Как видно, увеличение значений ККМ приводит к снижению содержания мицелл в адслоях ПАГ и повышению их гидрофильности (снижению показателя T_2). Таким образом, значительное улучшение ингибирующих, смазочных характеристик буровых растворов возможно лишь при концентрациях ПАГ, превышающих ККМ. Оптимальная концентрация ПАГ должна превышать ККМ в 1,5—2 раза, когда адслои будут количественно гидрофобизированы мицеллярными структурами.

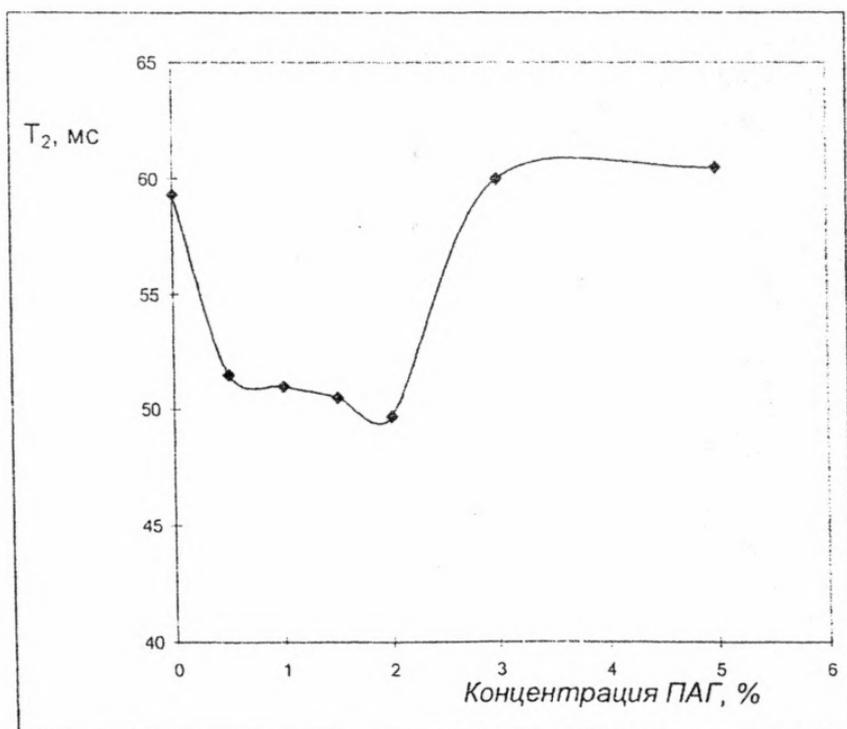


Рис. 9. Зависимость времени спин-спиновой релаксации протонов воды 6%-ной бентонитовой суспензии от концентрации ПАГ

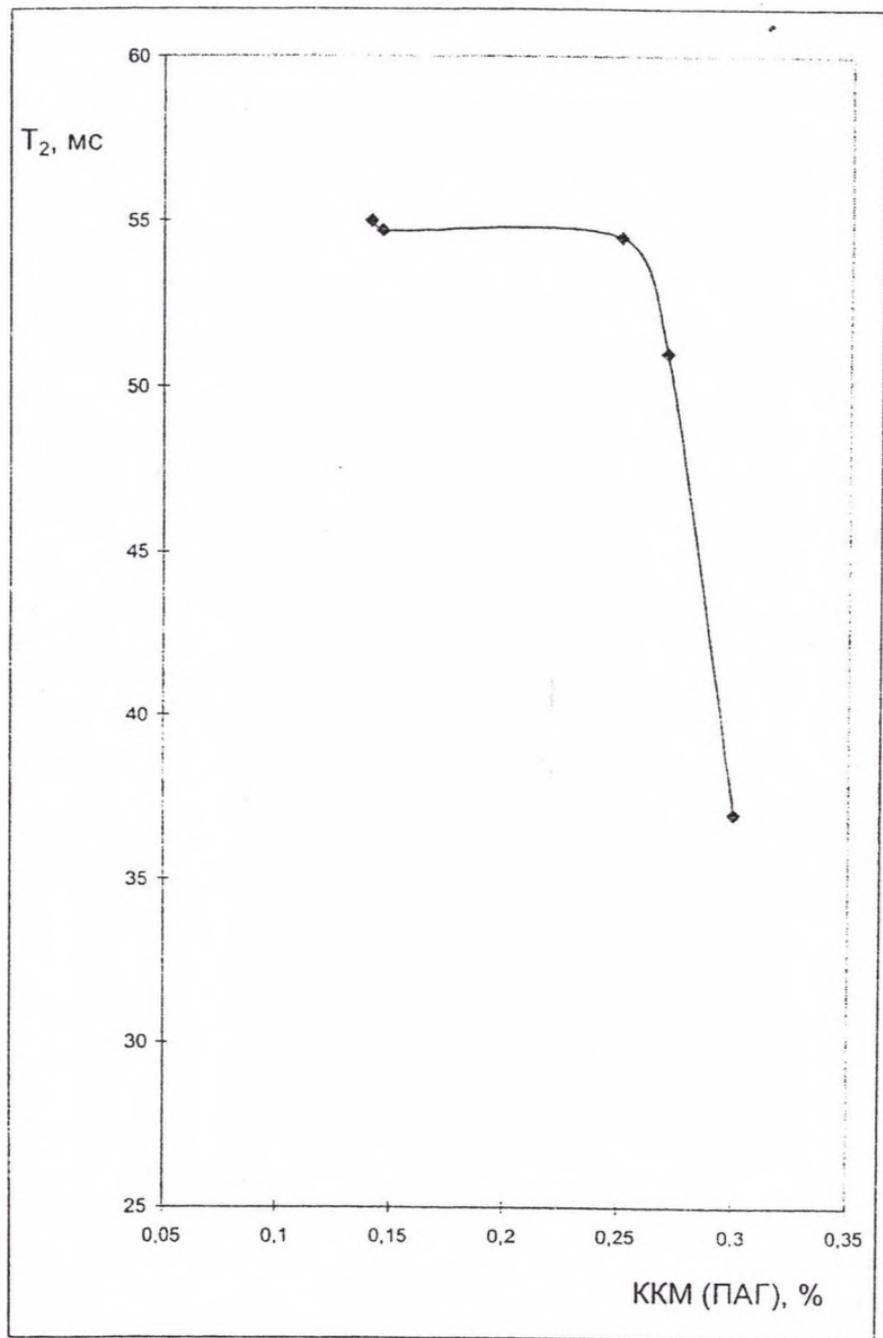


Рис. 10. Зависимость показателя T₂ бентонитовых суспензий, содержащих равные количества разных ПАГ от ККМ ПАГ

Перейдем теперь к рассмотрению буровых растворов, обработанных последовательно полианионным стабилизатором — натриевой солью карбоксиметилцеллюлозы (NaКМЦ) и ПАГ. Степень замещения и степень полимеризации исследуемого образца NaКМЦ составляли, соответственно, 0,85 и 500. В качестве ПАГ использовали статистический сополимер ОЭ и ОП с молекулярной массой 25000 и соотношением ОЭ:ОП = 85:15. С прикладной точки зрения такие системы представляют большой интерес, так как буровые растворы, стабилизированные NaКМЦ, будучи обработанными ПАГ, приобретают новые весьма полезные свойства — в частности, агрегативную устойчивость к действию ионов щелочноземельных металлов, повышенные ингибирующие и антифильтрационные характеристики. Такое повышение эффективности NaКМЦ в присутствии ПАГ можно объяснить комплексообразованием за счет электростатического взаимодействия между фиксированными карбоксилат-анионами NaКМЦ и поликатионным ПАВ, образующимся в результате координации противоионов (Na^+) внутри краунподобных пяти-, шестичленных оксиалкиленовых циклов молекул ПАГ. Поэтому большое значение для создания эффективных промывочных жидкостей, использующих смеси полианионных и неионогенных компонентов (NaКМЦ и ПАГ), взятых в оптимальных соотношениях, имеет подробное изучение особенностей процесса комплексообразования в таких системах. Для подобных исследований наиболее приемлемым является вискозиметрический метод, основанный на измерении вязкости раствора при увеличении концентрации ПАГ и постоянной концентрации NaКМЦ. Такая методика широко используется для изучения смесей полиэлектролитов и неионогенных ПАВ [67—72]. Результатом этих исследований является вывод о том, что в диапазоне концентраций неионогенного ПАВ, не превышающих его ККМ, вязкость растет линейно с тем большим наклоном, чем выше концентрация полиэлектролита. В области же концентрации неионогенного ПАВ, превышающих ККМ, рост вязкости затормаживается. Как правило, на кривой зависимости вязкости раствора от кон-

центрации неионогенного ПАВ наблюдаются два скачка, первый из которых соответствует резкому увеличению вязкости при образовании домицеллярных структур неионогенного ПАВ с более низкой степенью агрегации, чем сферические мицеллы, а второй, значительно больший, наблюдается при концентрации неионогенного ПАВ, равной ККМ. На рис. 11 представлены зависимости пластической ($\eta_{пл.}$) и эффективной ($\eta_{эф.}$) вязкостей буровых растворов, содержащих равные количества NaКМЦ, при различных концентрациях ПАГ. Каждая из кривых имеет два концентрационных скачка (перегиба), первый из которых соответствует образованию молекулярных ассоциатов при введении малых количеств ПАГ, а второй — ККМ ПАГ, равной 2,1%. Достаточно информативным является изучение комплексообразования также методом ЯМ-релаксации. На рис. 12 представлена зависимость показателя T_2 от концентрации ПАГ. Эта зависимость характеризуется одним минимумом, соответствующим ККМ ПАГ. По-видимому, до достижения ККМ идет образование «молекулярных» интерполиэлектролитных комплексов $[NaКМЦ \cdot ПАГ]_{мол.}$. При этом ионы Na^+ , электростатически связанные с анионными группами NaКМЦ, участвуют в ион-дипольном взаимодействии с атомами кислорода ПАГ, координируя циклические структуры лигандов. Этот процесс приводит к значительному снижению вязкостных характеристик исходной глинистой суспензии, обработанной NaКМЦ. При увеличении концентрации ПАГ вплоть до ККМ происходит некоторое возрастание эффективной вязкости, которое, впрочем, продолжается, правда с меньшей интенсивностью, и после ККМ. Кривая же пластической вязкости имеет выраженный максимум при ККМ. Подобная аномалия вязкости, как подчеркнуто в работе [68], объясняется значительными структурными изменениями, происходящими с частицей комплекса при взаимодействии с мицеллами ПАГ, представляющими собой сферические агрегаты, в которых гидрофобное оксипропиленовое ядро экранировано гидрофильными полиоксипропиленовыми цепочками. При этом происходит распад линейных «молекулярных» и образование более компактных

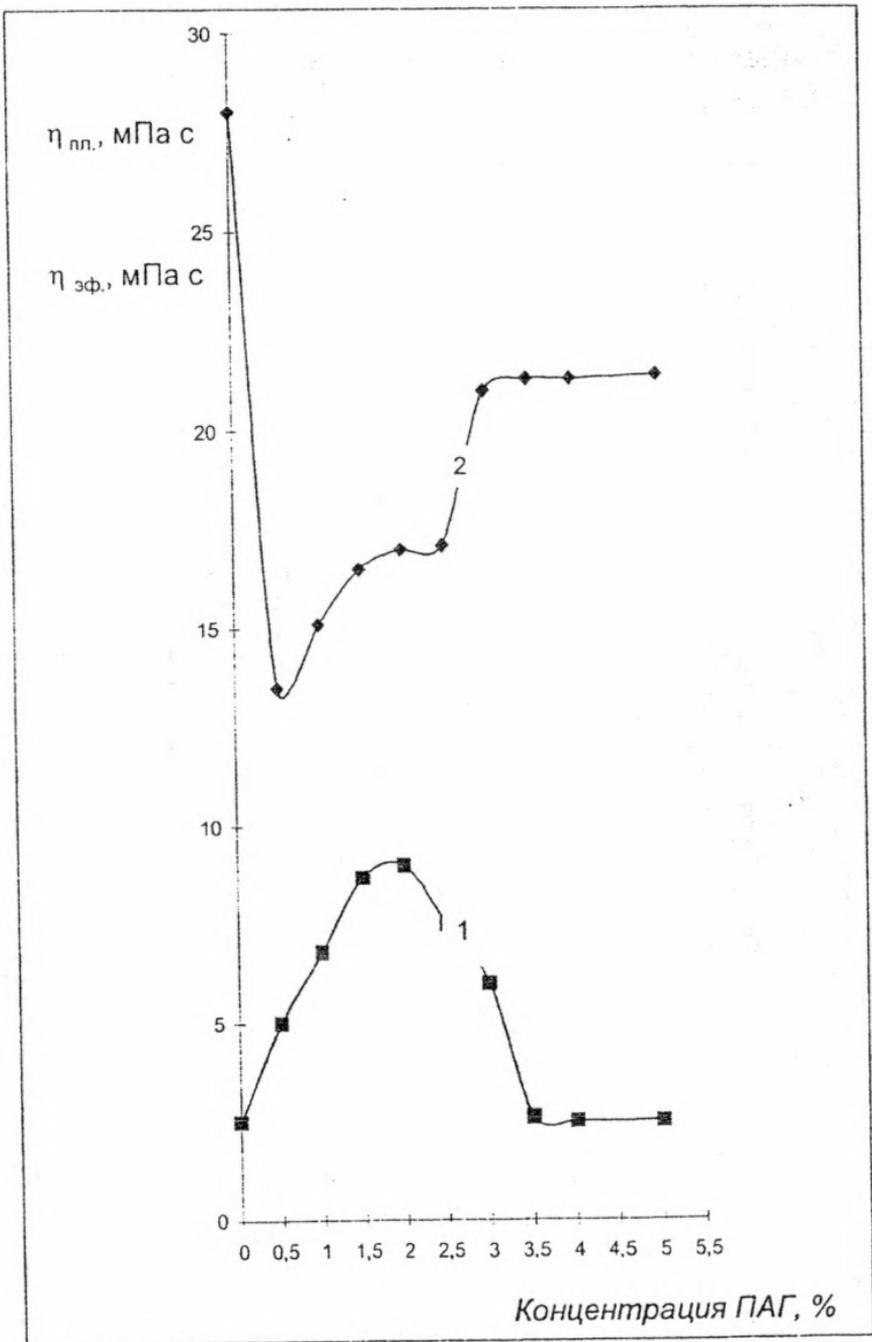
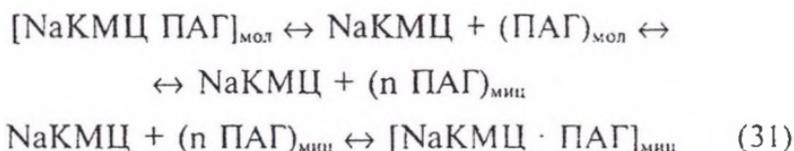


Рис. 11. Изменение пластической (кривая 1) и эффективной (кривая 2) вязкостей бурового раствора (бентонит-6%, NaКМЦ-0,6) при увеличении концентрации ПАГ

сферических мицеллярных ассоциатов $[\text{NaKMЦ ПАГ}]_{\text{миц}}$. Данный процесс может быть представлен следующими схемами:



где n — степень агрегации мицелл ПАГ;
 $(\text{ПАГ})_{\text{моп}}$ — молекула ПАГ;
 $(n \text{ ПАГ})_{\text{миц}}$ — мицеллы ПАГ.

В таких ассоциатах часть мицеллярных, главным образом, полиоксиэтиленовых хвостов, посредством поданных взаимодействий с ионами Na^+ , электростатически координируется вокруг анионных групп NaKMЦ, образуя гидрофобные участки, а другая остается свободной, обеспечивая гидрофильность ассоциата. При этом вполне очевидно (рис. 12), что «молекулярные» интерполиэлектролитные комплексы проявляют более высокие гидрофильные свойства, по сравнению с исходными молекулами NaKMЦ. Однако, при переходе к «мицеллярным» ассоциатам резко повышается гидрофобность адслоев. Кривые « T_2 — концентрация ПАГ» и « $\eta_{\text{пл}}$ — концентрация ПАГ» выходят на плато при содержании ПАГ, соответствующему двенадцатикратному массовому избытку последнего над NaKMЦ. Для данного ПАГ именно такое массовое соотношение между компонентами «мицеллярного» ассоциата является оптимальным для наиболее эффективного использования в буровых растворах. Действительно, повышение содержания ПАГ в буровом растворе сверх оптимального не приводит к существенному изменению фильтрационных и ингибирующих свойств бурового раствора (табл. 24). Из-за наличия равновесия (31) нельзя точно определить стехиометрию комплекса $[\text{NaKMЦ} \cdot \text{ПАГ}]_{\text{миц}}$, так как выход на плато T_2 и $\eta_{\text{пл}}$ не отвечает составу комплекса. Однако, вполне возможно, что состав $\text{NaKMЦ}:\text{ПАГ} = 1:12$ (мас.) близок к стехиометрическому и соответствует полному связыванию ПАГ, о чем, в частности, свидетельствует

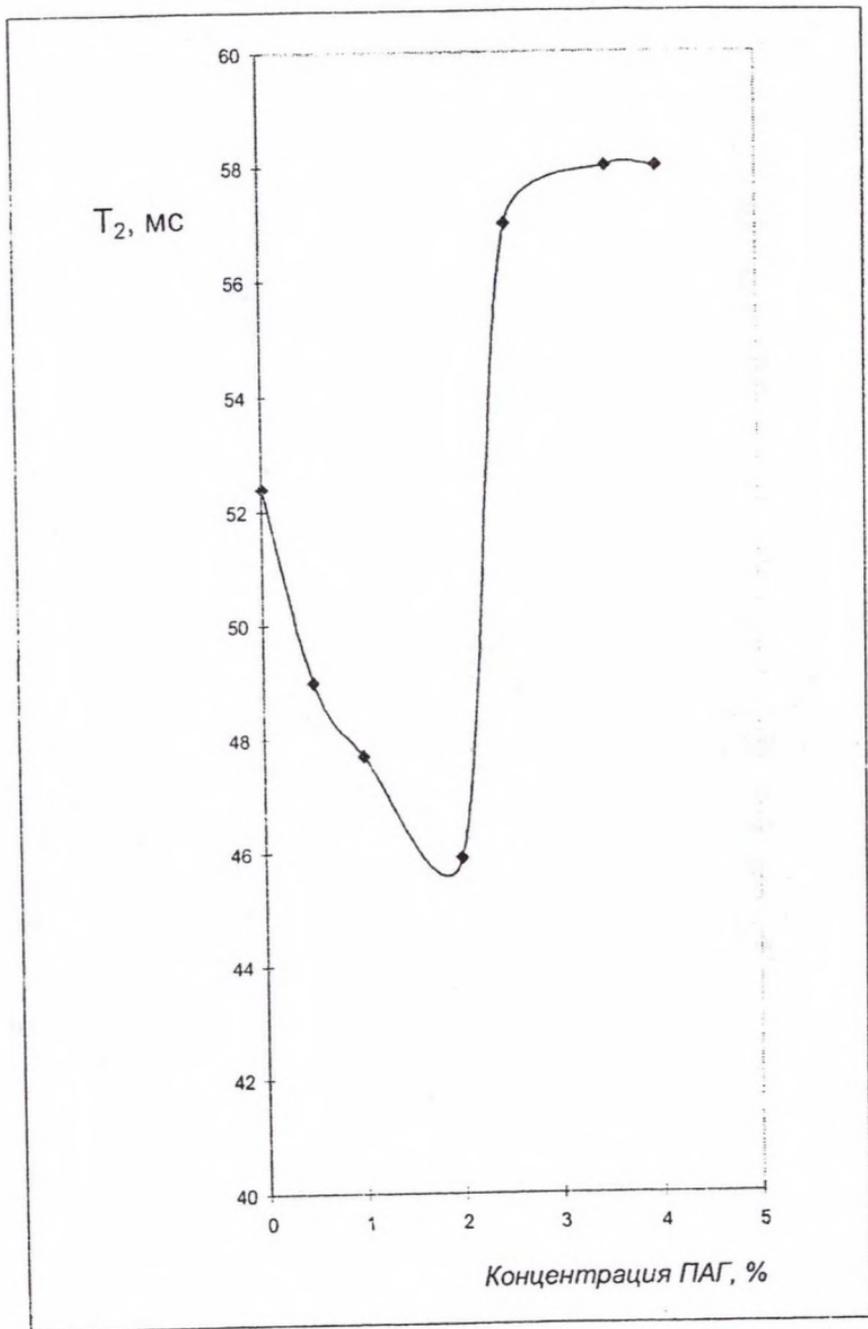


Рис. 12. Зависимость времени спин-спиновой релаксации протонов воды бурового раствора (бентонит-6%, NaКМЦ-0,6%) от концентрации ПАГ

резкое снижение показателя T_2 с 57 мс до 32 мс при введении в рассматриваемую систему 3% (мас.) хлорида калия, сопровождающееся двукратным снижением начальной скорости увлажнения (табл. 25). При этом, макромолекулы ПАГ, будучи, по-видимому, количественно вовлечены в состав комплекса $[NaKMЦ \cdot ПАГ]_{мин}$, не участвуют в поданных взаимодействиях с катионами калия. Последние участвуют в конкурентных реакциях с карбоксилат-анионами карбоксиметилцеллюлозы, вытесняя поликатионные поданные ПАВ, что приводит к частичному разрушению амфифильных комплексов $[NaKMЦ \cdot ПАГ]_{мин}$ и повышает гидрофильность системы. На возможность такого процесса, в частности, указывают авторы работы [70].

Таблица 24

Значения технологических показателей бентонитовой суспензии при различных концентрациях ПАГ

Бентонит, %	ПАГ, %	P_0 , см/ч	$k_{тр}$	$\eta_{эф}$, мПа · с	τ_0 , дПа
6	0	6,5	0,3	5,5	27
6	0,5	6,2	0,29	5,3	27
6	1	6	0,27	4,5	20,5
6	1,5	5,9	0,26	4,3	19,5
6	2	5,7	0,25	4,2	19
6	2,5	3,6	0,17	5,3	26
6	3	3,2	0,15	5,5	27,5
6	5	2,7	0,11	6,6	33,5

Примечание: 1. Измерения начальной скорости увлажнения (P_0) проводились по известной методике: Пеньков А.И., Пенжоян А.А.// Промывка скважин (сборник трудов). 1983. Краснодар. ВНИИКРнефть. С. 12—16. 2. Измерения коэффициента трения ($k_{тр}$) проводились приборе фирмы Bagoid (США). 3. Измерения эффективной вязкости ($\eta_{эф}$) и динамического напряжения сдвига (τ_0) проводились на вискозиметре FANN фирмы Bagoid.

Таким образом, совместное использование вискозиметрического метода и метода ЯМ-релаксации для изучения систем буровых растворов, содержащих полианионный стабилизатор и ПАГ является весьма успешным и позво-

ляет выявить основные закономерности процесса комплексообразования в таких системах, а также установить оптимальные соотношения между компонентами, приемлемые для эффективного использования при создании новых буровых растворов, обладающих высокими технологическими характеристиками.

Таблица 25

Значения начальных скоростей увлажнения (P_0) и показателей фильтрации (Φ) буровых растворов, содержащих разные количества ПАГ

Бентонит, %	NaКМЦ, %	ПАГ, %	КСИ, %	P_0 , см/ч	Φ , мл/30 мин
6	0,6	0	0	6,8	2
6	0,6	1	0	5,8	1,7
6	0,6	2	0	5	1,3
6	0,6	2,5	0	4,8	1
6	0,6	3	0	4,7	1
6	0,6	5	0	4,7	0,9
6	0,6	3	1,5	3	2
6	0,6	3	3	2,2	2

4.4. Реверсивные системы буровых растворов

Остановимся подробнее на мицеллярных структурах НПАВ, которые, взаимодействуя с глинистой поверхностью, обеспечивают гидрофобизирующий и гетероадагационный эффекты. Известно, что гели на основе концентрированных растворов НПАВ имеют вязкопластичную природу. В таких растворах макромицеллярные агрегаты взаимодействуют на близком расстоянии за счет образования водородных, Ван-дер-Ваальсовых или ионных связей, образуя ячеистую структуру. Псевдопластичный характер концентрированных эмульсий обусловлен продолговатой вытянутой формой надмолекулярных агрегатов, которые легко ориентируются в направлении скорости сдвига. Используемые в практике бурения и добычи нефти мицел-

лярные растворы имеют низкую концентрацию мицеллообразующих ПАВ, не более, чем в 5—10 раз превышающую ККМ. Как правило, такие растворы включают маслорастворимый солюбилизатор (углеводороды, высшие жирные кислоты), что приводит к формированию осесимметричных мицеллярных агрегатов и, соответственно, развитию структурообразующих и псевдопластичных свойств. К сожалению, по сравнению с полимерными (сшитыми ионными связями или биополимерными) структурами, мицеллярные гели характеризуются невоспроизводимой релогией при сдвиговых или термических воздействиях. Поэтому весьма актуальна разработка новых типов гидрогелей — полимер-мицеллярных (реверсионных), сочетающих высокие структурные и псевдопластичные свойства, характерные для сшитых полимерных систем, и оптимальные технологические характеристики (поверхностно-активные, смазочные, антифильтрационные, ингибирующие), свойственные концентрированными мицеллярным системам типа «НПАВ-солюбилизатор».

В качестве полимерной основы реверсионных растворов выберем производные полисахаридов, несущие оксиэтильные и карбоксиметильные группы — карбоксиметилксиэтилцеллюлозу (КМОЭЦ), а в качестве НПАВ — полиалкиленгликоль (ПАГ) — статистический сополимер ОЭ и ОП, характеризующийся значением гидрофильно-липофильного баланса, равным 3. В роли гидрофобного солюбилизатора выступает талловое масло (ТМ), в котором содержание жирных кислот составляет 60%. Было исследовано структурообразование в тройной системе «полимер (КМОЭЦ)—ПАГ—ТМ», в которой мицеллярные комплексы ПАГ приобретают поверхностный заряд за счет введения в систему нейтрализующего щелочного агента (НА). Основным структурообразующим элементом в такой системе (дисперсной фазой) является, по-видимому, гидрофобная поверхность полисахаридного каркаса, гидрофильные полости внутри которого заняты смешанными мицеллами ПАГ и кислот ТМ, образующими водородные и ионные связи с функциональными группами (оксиэтильными и карбоксилат-анионами) КМОЭЦ.

Согласно современным представлениям [76], реверсионный раствор представляет собой микроэмульсию кубического типа, стабилизированную полимером. Такие системы иногда получаются спонтанно из разбавленных мицеллярных растворов при резком изменении температуры, разбавлении или при добавлении соли.

Составы полученных полимер-мицеллярных гидрогелей с одинаковым содержанием кислот ТМ приведены в табл. 26. Как видно, повышение массовой доли щелочного агента позволяет добиться уменьшения содержания полимерного стабилизатора (КМОЭЦ) и мицеллообразователя (ПАГ) при неизменной концентрации гидрофобного солюбилизата (ТМ).

Таблица 26

Составы и технологические свойства полимер-мицеллярных гидрогелей

№ раствора	КМОЭЦ, %	ПАГ, %	ТМ, %	НА, %	Φ , см ³	P_0 , см/ч	$k_{тр}$
1	0,29	0,64	17,5	0,63	4	1,7	0,026
2	0,2	0,52	17,5	0,88	4	2,3	0,026
3	0,145	0,32	17,5	1,35	6	2,3	0,02

Результаты исследования технологических характеристик полученных гидрогелей представлены в табл. 25. Как видно, повышение массовой доли НА в полимер-мицеллярном растворе, приводит к некоторому повышению водоотдачи и снижению ингибирующих характеристик (показатель P_0). С другой стороны, за счет увеличения степени нейтрализации жирных кислот ТМ, раствор № 3 обладает наилучшими смазочными свойствами.

Реологические свойства гелей исследовались на вискозиметре FANN фирмы Varoid (США). Зависимости вязкостных и сдвиговых характеристик полимер-мицеллярных растворов от массовой доли НА представлены на рис. 13, 14. Можно сделать вывод, что в результате увеличения концентрации щелочного агента происходит снижение вязкос-

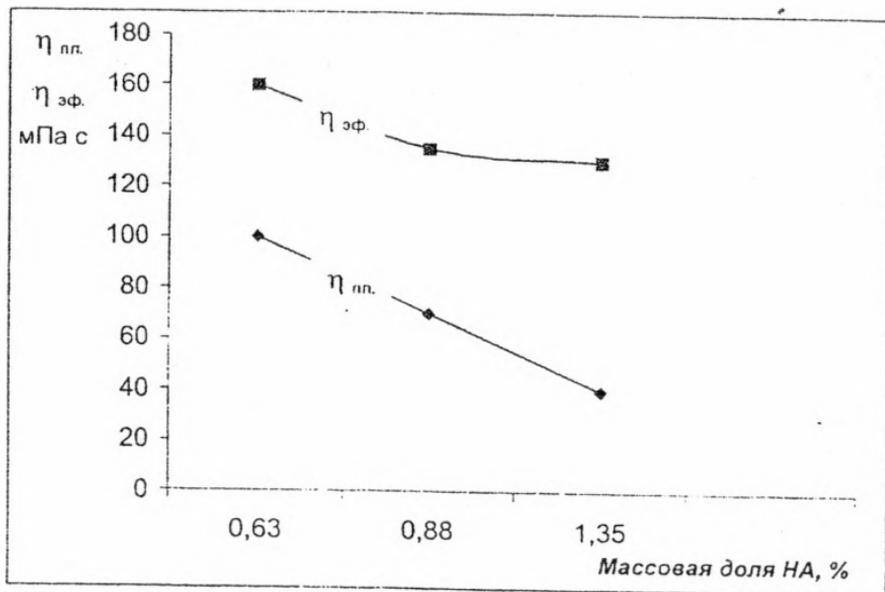


Рис. 13. Влияние концентрации HA на вязкостные характеристики полимер-мицеллярных гелей

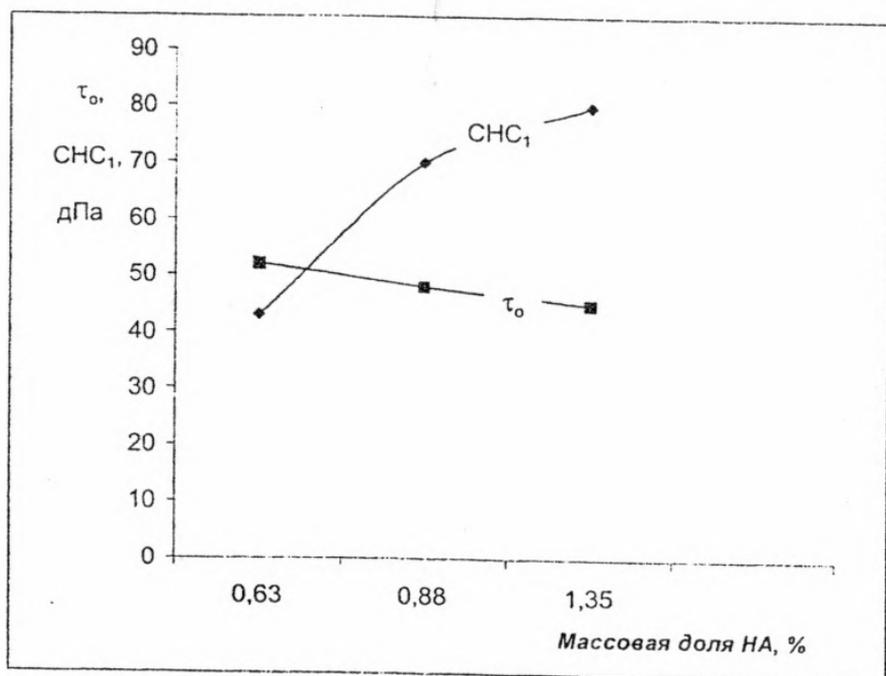


Рис. 14. Влияние массовой доли HA на характеристики полимер-мицеллярных гелей

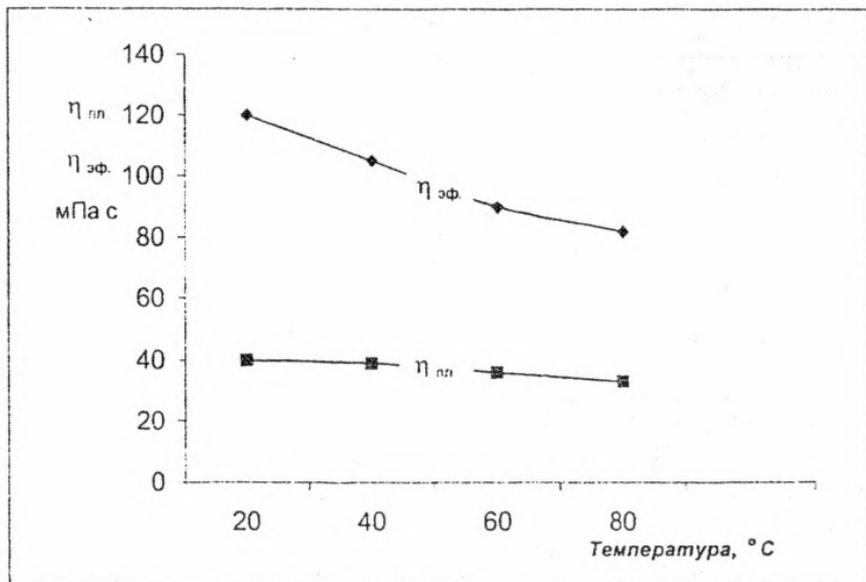


Рис. 15. Влияние температуры на вязкостные характеристики гидрогеля

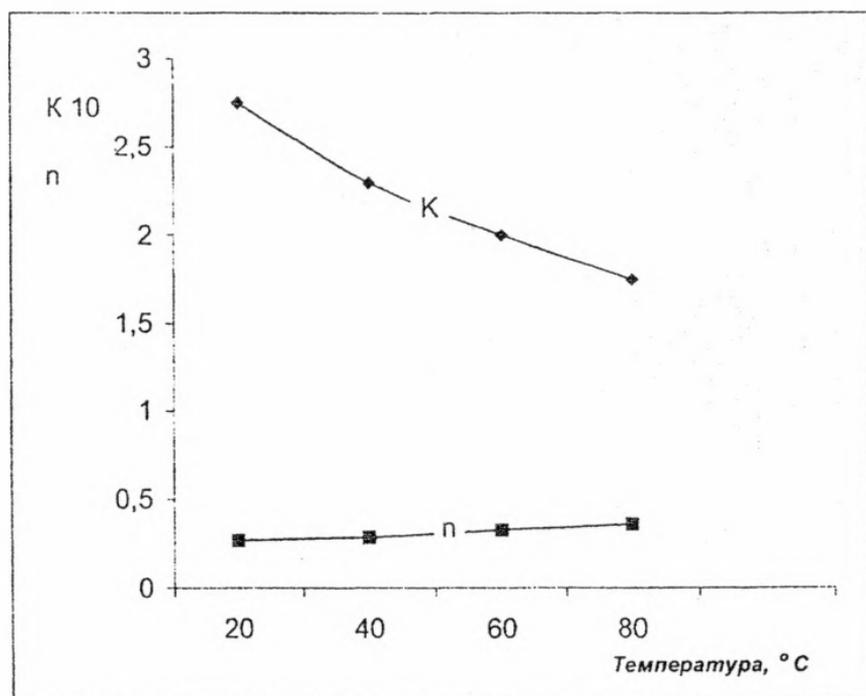


Рис. 16. Влияние температуры на псевдопластичные свойства гидрогеля

тных характеристик, а также предела текучести гелевой системы. Однако, с повышением массовой доли НА статическое напряжение сдвига гелей возрастает, что, по-видимому, связано со структурирующим действием нейтрализованных жирных кислот. Было изучено также влияние температуры на реологические характеристики полимер-мицеллярных гелей. Для иллюстрации выбран гель № 3, термообусловленное поведение которого является типичным для всех изучаемых полимер-мицеллярных растворов. При нагревании происходит постепенное уменьшение вязкостных и сдвиговых характеристик (рис. 13, 14), а также некоторое снижение псевдопластичных свойств геля (рис. 16), которые, однако, остаются на высоком уровне даже при 80°C.

Необходимо отметить, что на свойства полимер-мицеллярных гидрогелей значительное влияние оказывает массовая доля жирных кислот в составе ТМ. Было изучено влияние массовой доли жирных кислот в составе ТМ на технологические свойства гидрогелевого раствора № 3 (табл. 26). В табл. 27 представлены технологические параметры таких гидрогелей, отличающихся только содержанием щелочного агента.

Таблица 27

Исследование влияния массовой доли жирных кислот в ТМ на технологические свойства полимер-мицеллярного геля на основе КМОЭЦ

Содержание НА, %	Массовая доля жирных кислот в ТМ, %	$\eta_{эф.}$, мПа · с	$\eta_{дв.}$, мПа · с	СНС, дПа	К	n	$K_{пр.}$	Φ , см ³
1,35	60	119	43	85/90	28	0,29	0,02	6
0,89	79	140	60	30/35	12,7	0,35	0,007	6
0,22	97	150	65	16/18	7,3	0,45	0,007	5,5

Как видно, увеличение концентрации жирных кислот в составе таллового масла позволяет снизить концентрацию

щелочного агента, необходимую для обеспечения полной коллоидной растворимости гидрофобного солюбилизата. Нетрудно заметить, что повышение содержания жирных кислот в ТМ (табл. 27) влияет на свойства гидрогелей аналогично снижению концентрации щелочного агента при неизменной концентрации жирных кислот (табл. 26): происходит повышение вязкостных характеристик раствора при одновременном снижении сдвиговых и псевдопластичных свойств, а также улучшаются смазочные и антифильтрационные показатели.

Таким образом, совместное использование неионогенного эмульгатора (ПАГ) и щелочного агента позволяет получать псевдопластичные гидрогели, обладающие значительными смазочными и ингибирующими свойствами. Однако такие системы характеризуются относительно низкой текучестью, а также высокими значениями пластической вязкости. Поэтому представляет интерес исследование реологического поведения гидрогелей при водном разведении. В табл. 26 приведены результаты изучения динамики изменения технологических свойств гидрогеля № 3 (табл. 26) в результате разбавления его водой в 1,25 раза (гель № 2, табл. 28) и в 1,5 раза (гель № 3, табл. 28). Из этих данных видно, что уменьшение концентрации реагентов приводит к постепенному снижению структурно-механических, а также псевдопластичных свойств гидрогеля. При этом, несмотря на значительное возрастание водоотдачи, ингибирующие и смазочные свойства гидрогеля даже при полуторакратном разбавлении остаются на высоком уровне. Для сравнительного анализа технологической эффективности полимер-мицеллярных гелей в табл. 26 приведены характеристики типичных биополимерных систем, использующих различные полимерные стабилизаторы. Из этих данных следует, что биополимерные системы обладают наиболее оптимальным сочетанием высокой текучести и совершенных псевдопластичных свойств, в то время, как полимер-мицеллярные гели характеризуются широким диапазоном варьирования прочности структуры, а также превосходными смазочными и ингибирующими показателями.

В ходе проведенных исследований установлена принципиальная возможность получения структурированных гидрогелевых систем путем стабилизации солюбилизационных микроэмульсий полисахаридными понизителями водоотдачи. Полученные таким образом полимер-мицеллярные эмульсии (полиэмульсии) сочетают высокие структурные и псевдопластичные свойства, характерные для биополимерных растворов, а также значительные ингибирующие и смазочные характеристики, свойственные насыщенным эмульсионным системам. Однако, приготовление таких эмульсий в условиях буровой достаточно трудоемко из-за многостадийности процесса эмульгирования и низкой эффективности и производительности наиболее распространенных буровых диспергаторов. Современным инженерным решением, призванным облегчить управление свойствами полиэмульсий и перевести их в разряд реальных промышленных систем, является концепция промывочных жидкостей с реверсируемой дисперсной фазой. Полиэмульсии являются совершенно новым типом дисперсных систем, основными объектами реверсии в которых могут выступать, как олигомерные полиалкиленгликоли, так и полимерные стабилизаторы, подверженные конформационно обусловленным колебаниям гидрофильно-липофильного баланса. В большинстве реверсируемых эмульсионных систем важнейшую роль играет обратимый эмульгатор, который в зависимости от кислотности среды играет попеременно роль стабилизатора прямых и обратных эмульсий. В полиэмульсиях роль обратимого эмульгатора могут выполнять неионогенные ПАВ, обеспечивающие реверсию фаз без изменения минерализационного фона, а также кислотности среды. Например, управление свойствами полиэмульсии, включающей производные полисахаридов (КМЦ, КМОЭЦ, ПАЦ и др.) и гидрофобный солюбилизат (ненасыщенные высшие жирные кислоты, полипропиленгликоли, триглицериды и др.), обеспечивается введением инвертного эмульгатора с ГЛБ = 3—8, что приводит к образованию обратной эмульсии. Перевод обратной эмульсии в прямую может быть легко осуществлен добавлением оксиэтилированного ПАВ с ГЛБ = 16—18.

Сравнительный анализ технологических свойств полимер-мицеллярных гидрогелей и наиболее распространенных биополимерных рецептур

Состав геля	$\eta_{inh},$ мПа · с	$\eta_{sp},$ мПа · с	СНС, дПа	К	n	K_{sp}	$\Phi,$ см ³	Π_{sp} см/ч
1 КМОЭЦ-0,145% ПАГ-0,32% ТМ-17,5% НА-1,35%	43	119	85/90	28	0,29	0,020	6	2,3
2 КМОЭЦ-0,116% ПАГ-0,26% ЛТМ-14% НА-1,08%	40	85	40/45	5,8	0,39	0,026	10	2,8
3 КМОЭЦ-0,097% ПАГ-0,213% ЛТМ-11,7% НА-0,9%	26	45	15/18	1,5	0,49	0,033	20	4,1
4 Биополимер-0,25% ПАЦ-В-0,6%	37,5	10	3/5	8,3	0,35	0,250	13	12,5
5 Биополимер-0,25% Крахмал-1,5%	45	13	15/17	5	0,43	0,200	5	8,8

Рассмотрим влияние концентрации полисахаридного реагента на технологические показатели реверсируемой полиэмульсии. При этом в качестве полисахаридной основы полиэмульсии выберем КМЦ, а в качестве гидрофобного солюбилизата — олеиновую кислоту. Роли инвертного эмульгатора и эмульгатора прямых эмульсий в такой системе исполняют, соответственно, полиалкиленгликоль с ГЛБ = 3 и неолон. На первой стадии введением ПАВ в смесь КМЦ и олеиновой кислоты получаем высоковязкую инвертную эмульсию с практически нулевой фильтрацией и стопроцентной ингибирующей активностью. На следующей стадии добавка неолона к инвертной эмульсии приводит к образованию менее вязкой прямой

эмульсии с одновременным и вполне понятным ухудшением фильтрационных и ингибирующих свойств (рис. 13—15). Снизим теперь концентрацию КМЦ в исходной смеси с олеиновой кислотой до 4%. Вязкость и структура вновь образованной инвертной эмульсии уже не столь высоки, как в предыдущем случае с более высокой концентрацией полимера. Кроме того, наблюдается некоторое снижение фильтрационных и ингибирующих свойств. Полученная после добавки неонла прямая эмульсия также характеризуется снижением основных технологических показателей, по сравнению аналогичной эмульсией с большим содержанием полисахаридного реагента (рис. 17—19). То есть, технологические свойства полиэмульсии на разных стадиях реверсионного цикла с уменьшением концентрации полисахаридного реагента приближаются к некоторым средним значениям:

$$\lim_{C_{\text{КМЦ}} \rightarrow 0} F_p = \lim_{C_{\text{КМЦ}} \rightarrow 0} F_g = F^*$$

- где F_p, F_g — технологические свойства, соответственно, прямой и обратной эмульсий;
 F^* — среднее значение технологического параметра при максимальном снижении концентрации.

Таким образом, при дальнейшем снижении концентрации полисахаридного реагента (менее 2%) происходит постепенное «затухание» колебаний значений технологических параметров полиэмульсии и переход их в пульсирующую область (рис. 17—19).

Такие полиэмульсии с низким содержанием полисахаридного стабилизатора и оптимальными технологическими характеристиками, значения которых слабо изменяются при реверсионных переходах, назовем «пульсирующими» эмульсиями. «Пульсирующие» эмульсии — наиболее технологичные и эффективные полимер-дисперсные системы, удовлетворяющие всем требованиям бурения скважин малого диаметра.

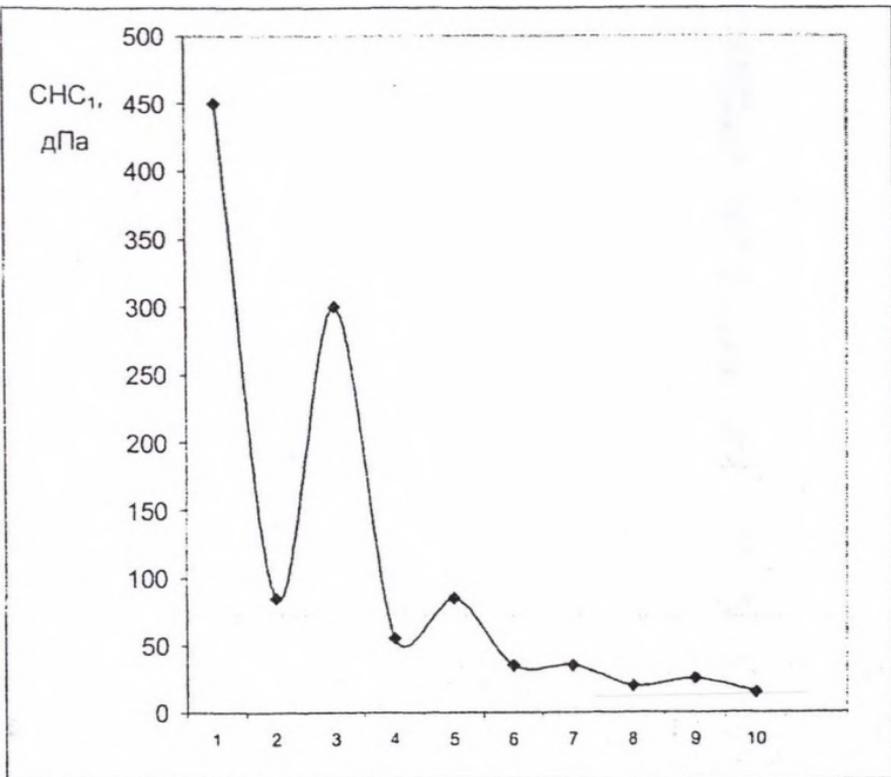


Рис. 17. Динамика изменения сдвиговых характеристик при обратимой реверсии фаз: 1 — 5% КМЦ+7% ОК+3% ПАГ; 2 — [5% КМЦ+7% ОК+3% ПАГ]+2% неонола; 3 — 4% КМЦ+7% ОК+3% ПАГ; 4 — [4% КМЦ+7% ОК+3% ПАГ]+2% неонола; 5 — 3% КМЦ+7% ОК+3% ПАГ; 6 — [3% КМЦ+7% ОК+3% ПАГ]+2% неонола; 7 — 2% КМЦ+7% ОК+3% ПАГ; 8 — [2% КМЦ+7% ОК+3% ПАГ]+2% неонола; 9 — 1% КМЦ+7% ОК+3% ПАГ; 10 — [1% КМЦ+7% ОК+3% ПАГ]+2% неонола

Промысловый вариант «пульсирующей» полиэмульсии включает биополимерный реагент для регулирования структурных свойств, а также, в качестве гидрофобизирующего агента, олигомерный полипропиленгликоль (ППГ). Проведенный сравнительный анализ обычной биополимерной системы, стабилизированной КМЦ, и «пульсирующей» полиэмульсии, плотность которых регулируется изменением степени минерализации среды, показывает, что при близких значениях реологических, ингибирующих и фильтрационных свойств, полиэмульсия характеризуется повышен-

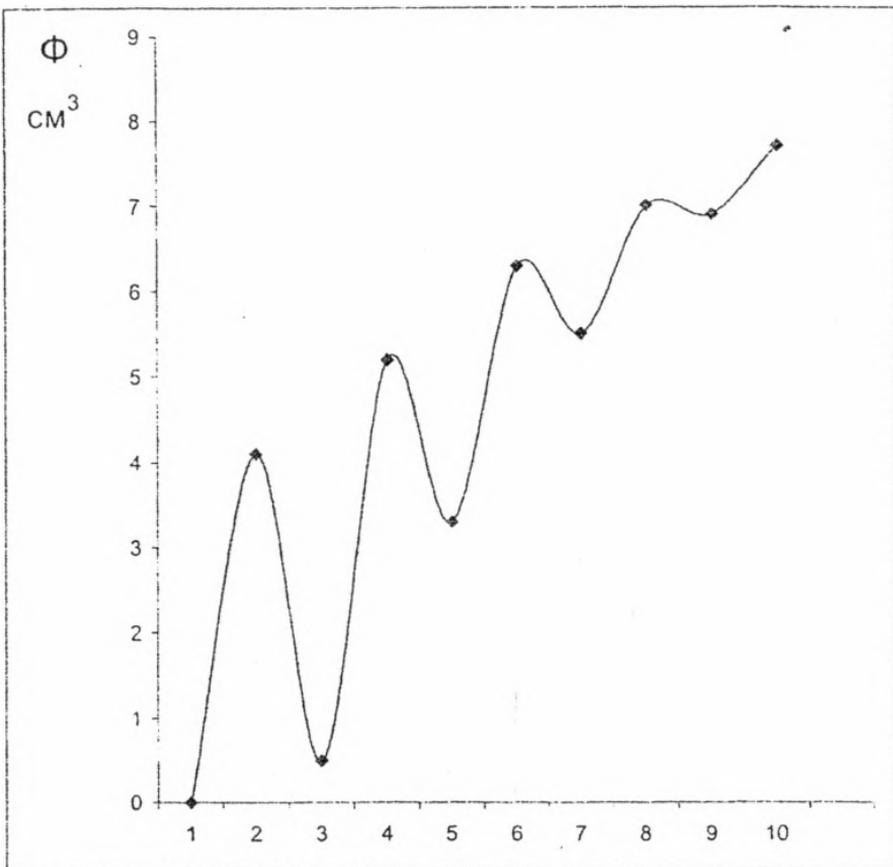


Рис. 18. Влияние реверсии фаз полиэмульсии на величину показателя фильтрации: 1 — 5% КМЦ+7% ОК+3% ПАГ; 2 — [5% КМЦ+7% ОК+3% ПАГ]+2% неолола; 3 — 4% КМЦ+7% ОК+3% ПАГ; 4 — [4% КМЦ+7% ОК+3% ПАГ]+2% неолола; 5 — 3% КМЦ+7% ОК+3% ПАГ; 6 — [3% КМЦ+7% ОК+3% ПАГ]+2% неолола; 7 — 2% КМЦ+7% ОК+3% ПАГ; 8 — [2% КМЦ+7% ОК+3% ПАГ]+2% неолола; 9 — 1% КМЦ+7% ОК+3% ПАГ; 10 — [1% КМЦ+7% ОК+3% ПАГ]+2% неолола

ными гидрофобизирующими и поверхностно-активными характеристиками. Кроме того, дополнительное усиление гидрофобных взаимодействий в полисахаридных макромолекулах за счет применения ПАГ в составе полиэмульсии способствует повышению степени стабилизации фильтрационных свойств в жестких условиях эксплуатации.

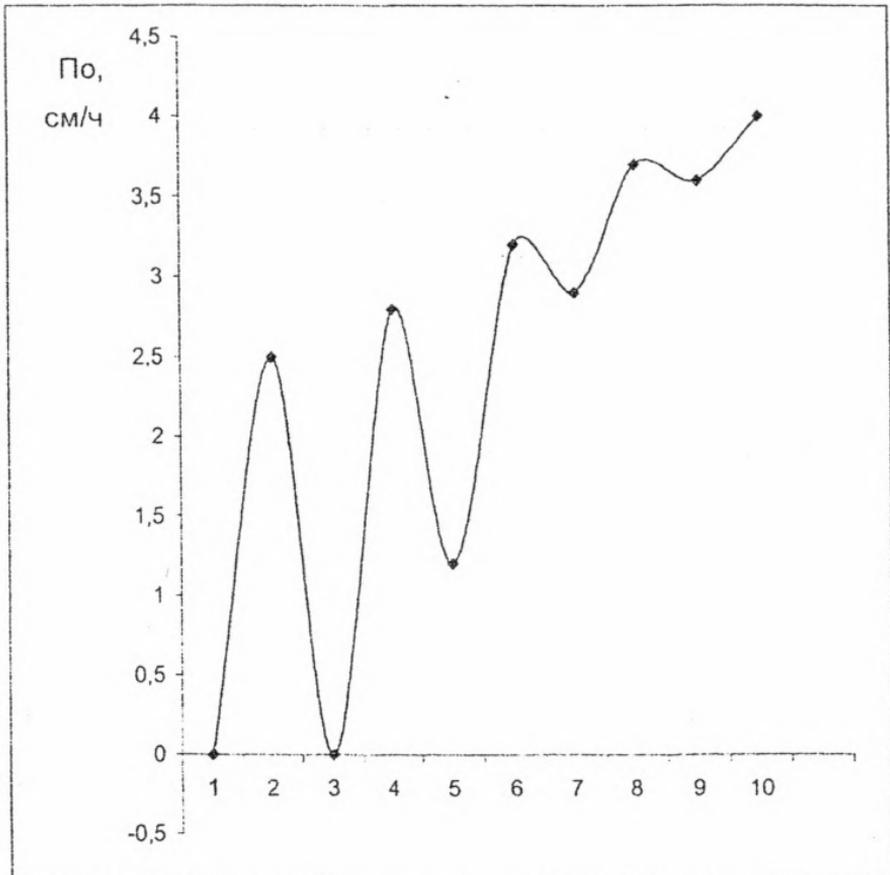


Рис. 19. Циклическое изменение ингибирующей активности полиэмульсии 1 — 5% КМЦ+7% ОК+3% ПАГ; 2 — [5% КМЦ+7% ОК+3% ПАГ]+2% неонола; 3 — 4% КМЦ+7% ОК+3% ПАГ; 4 — [4% КМЦ+7% ОК+3% ПАГ]+2% неонола; 5 — 3% КМЦ+7% ОК+3% ПАГ; 6 — [3% КМЦ+7% ОК+3% ПАГ]+2% неонола; 7 — 2% КМЦ+7% ОК+3% ПАГ, 8 — [2% КМЦ+7% ОК+3% ПАГ]+2% неонола; 9 — 1% КМЦ+7% ОК+3% ПАГ; 10 — [1% КМЦ+7% ОК+3% ПАГ]+2% неонола

Таким образом, на современном этапе полиэмульсии являются наиболее совершенными системами для строительства горизонтальных стволов в продуктивных горизонтах, обеспечивая наилучшее сохранение исходной нефтепроницаемости.