ОБРАТНОЭМУЛЬСИОННАЯ СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ АКРИЛАМИДА И НАТРИЕВОЙ СОЛИ 2-АКРИЛАМИДО-2-МЕТИЛПРОПАНСУЛЬФОНОВОЙ КИСЛОТЫ ДЛЯ СИНТЕЗА ВОДОРАСТВОРИМЫХ ПРОТИВОТУРБУЛЕНТНЫХ ДОБАВОК

© Н. С. Воронина*, А. И. Нечаев**, В. Н. Стрельников, В. А. Вальцифер

Институт технической химии УрО РАН филиал Пермского федерального исследовательского центра УрО РАН, 614013, г. Пермь, ул. Академика Королева, д. 3 E-mail: * voronina.n@itcras.ru; ** nechaev.a@itcras.ru

> Поступила в Редакцию 14 апреля 2021 г. После доработки 10 июня 2021 г. Принята к публикации 10 июня 2021 г.

Методом радикальной полимеризации в обратной эмульсии синтезирован сополимер акриламида (AA) и натриевой соли 2-акриламидо-2-метилпропансульфокислоты (AMIICNa) в присутствии инициатора — азобисизобутиронитрила. Дилатометрическим методом изучено влияние температуры, инициатора и суммы мономеров на скорость обратноэмульсионной сополимеризации акриламида и AMIICNa. Onpedeлены кинетические параметры процесса: эффективные константы сополимеризации, значение энергии активации реакции, скорость и порядки реакции по инициатору и мономерам. Синтезированный сополимер АА–АМIICNa охарактеризован методами инфракрасной спектроскопии и элементного анализа. Onpedeлена характеристическая вязкость полученных сополимеров, по уравнению Марка–Куна–Хаувинка рассчитаны значения средневязкостной молекулярной массы. Методом капиллярной турбулентной вискозиметрии исследован эффект снижения гидродинамического сопротивления, установлена эффективность применения сополимеров АА–АМIICNa в качестве противотурбулентной добавки водных потоков.

Ключевые слова: сополимеры акриламида; обратная эмульсионная полимеризация; кинетика сополимеризации; снижение гидродинамического сопротивления DOI: 10.31857/S0044461821060086

Одним из способов снижения энергозатрат при бурении нефтяных и газовых скважин является применение эффекта Томса [1]. Данное явление проявляется в снижении гидродинамического сопротивления потоков промывочной жидкости, содержащей высокомолекулярные полимеры, что приводит к уменьшению потребляемой мощности насосно-перекачивающего оборудования. Полимеры акриламида являются основными компонентами добавок для буровых растворов на водной основе, обеспечивающими противотурбулентный эффект. Снижение сопротивления может достигать 80% в зависимости от гидродинамических параметров и физико-химических свойств используемых полимеров [2-4]. Включение звеньев натриевой соли 2-акриламидо-2-метилпропансульфокислоты (АМПСNа) в цепь полиакриламида может

дополнительно улучшить характеристики полимерных добавок за счет повышения температурной стабильности, устойчивости к кислотам и двухвалентным металлам [5–7], что позволяет применять ее в условиях, характеризующихся наличием полиминеральной (до 70 г \cdot л⁻¹ по CaCl₂) и сероводородной агрессии (до pH 3), а также высокими величинами забойных температур (до 180°C).

Одним из перспективных методов синтеза водорастворимых полимеров на основе акриламида является обратная эмульсионная полимеризация. Коллоидная дисперсия частиц водорастворимого полимера в непрерывной масляной фазе характеризуется низкой вязкостью, благодаря чему легко инвертируется и быстро растворяется в воде, не требуя дополнительных временных и энергетических затрат [8–10]. Кроме того, данный способ имеет ряд существенных преимуществ: высокие скорости реакции [11], большая молекулярная масса получаемого полимера [12, 13], высокая концентрация полимера и низкая вязкость эмульсионной системы.

В настоящее время проводится все большее количество исследований, посвященных изучению характеристик и свойств конечных акрилатных сополимеров [13–17], значительно меньше работ посвящено изучению механизмов протекания обратной эмульсионной полимеризации [18–21], к тому же речь в данных исследованиях идет исключительно о гомополимеризации акриламида.

В предыдущих работах авторами было проведено исследование процесса радикальной полимеризации в растворе для получения тройных сополимеров на основе акриламида и определения их противотурбулентных свойств [22], однако протекание сополимеризации в обратных эмульсиях ранее не изучалось.

Цель работы — изучение влияния температуры, концентрации инициатора, концентрации мономеров на кинетику процесса сополимеризации акриламида и натриевой соли 2-акриламидо-2-метилпропансульфокислоты в обратной эмульсии для получения противотурбулентных добавок за счет эффекта снижения гидродинамического сопротивления турбулентных водных потоков синтезированными сополимерами.

Экспериментальная часть

В качестве мономеров использовали акриламид (AA) (+98%, Alfa Aesar) и 2-акриламидо-2-метилпропансульфоновую кислоту (АМПСК) (98%, Alfa Aesar). Натрия гидроксид (ч.д.а., AO «ЭКОС-1»), изооктан (эталонный, AO «ВЕКТОН»), поверхностно-активные вещества — сорбитан моноолеат (Span 80) (Alfa Aesar), полиэтиленгликоль сорбитан моноолеат (Tween 80) (Alfa Aesar), азобисизобутиронитрил (АИБН) (+98.5%, Mody Chemi) использовали без дополнительной очистки. Для получения обратных эмульсий во всех экспериментах была использована бидистиллированная вода с удельной проводимостью 1.6 мкСм·см⁻¹, полученная с помощью бидистиллятора GFL-2102 (GFL Gesellschaft für Labortechnik).

Для получения дисперсной фазы использовали водно-мономерный раствор двух акрилатных производных: акриламида и сульфопроизводного акриламида АМПСК. Водный раствор NaOH использовали для нейтрализации исходной АМПСК (с получением АМПСNа), а также для поддержания pH 9. Массовое соотношение мономеров выбрано с учетом ранее проведенных исследований по радикальной сополимеризации в водной среде [22] и составляет [AA]:[АМПСNa] = 70:30 мас%.

В качестве эмульгирующей системы выбрана смесь неионогенных поверхностно-активных веществ. В качестве основного поверхностно-активного вещества (ПАВ) использовали Span 80 со значением гидрофильно-липофильного баланса (ГЛБ) 4.3 единицы, в качестве вспомогательного ПАВ был выбран Tween 80 со значением ГЛБ 15 единиц [23]. Применялось соотношение ПАВ Tween 80/Span 80 = = 16/84 мас%, обеспечивающее ГЛБ смеси 6 единиц, в количестве 4 мас%.

Эмульгирование осуществляли с помощью высокоскоростного гомогенизатора WiseTis HG-15A-Set-A (DAIHAN Scientific) при добавлении водно-мономерной фазы в неполярную среду (изооктан) при скорости 10 000 об·мин⁻¹ в течение 5 мин при 60°С. Объемное соотношение фаз составляло 50/50. Каждая из фаз предварительно была подогрета до 60°С и содержала ПАВ. Tween 80 вводился в водную фазу, Span 80 — в масляную. Использование смеси ПАВ с суммарным значением ГЛБ 6 единиц, а также характер их раздельного введения в эмульгируемую систему [24], как было подтверждено ранее [25], обеспечили стабильность полученных обратных эмульсий.

После гомогенизации эмульсию продували азотом в течение 30 мин, после чего добавляли инициатор АИБН в количестве от 5 до 15 ммоль·л⁻¹. Полученную обратную эмульсию помещали в дилатометр, находящийся в термостатируемой ячейке при температуре от 50 до 65°С. Получаемый полимер осаждали из обратной эмульсии в избытке ацетона. Для удаления воды, ПАВ, остаточных мономеров и инициатора промывку осуществляли несколько раз, чередуя ацетон с этанолом. Осажденный и промытый полимер сушили в вакууме при 60°С до постоянной массы.

Кинетические закономерности обратноэмульсионной сополимеризации акриламида и АМПСNa, а именно скорость сополимеризации, значение энергии активации реакции, порядки реакции по инициатору и мономерам, а также конверсию мономеров, определяли дилатометрическим методом, используя значения факторов контракции мономеров ($K_{AA} = 0.1383$, $K_{AM\Pi CNa} = 0.1325$ для 25°C) с учетом поправки на коэффициент объемного расширения при исследуемых температурах. Скорость полимеризации рассчитывали по тангенсу угла наклона кинетических кривых. Конечные значения конверсии всех образцов контролировались гравиметрическим методом.

Методом динамического светорассеяния на приборе ZetaPALS (Brookhaven Inst. Co) определяли средний диаметр частиц дисперсной фазы и их распределение (индекс полидисперсности PDI) до и после процесса полимеризации. Обработку результатов проводили с помощью программного обеспечения Particle Solutions ver. 3.0 (Brookhaven Inst. Co).

Элементный анализ проводили на элементном анализаторе Vario EL cube (Elementar). Навеска образца составляла 2 мг, коэффициент вариации значений находился в диапазоне от 0.05 до 0.29%. ИК-спектры были получены на спектрометре IFS 66/S (Bruker). Образцы для анализа готовили прессованием таблеток с KBr (1 мг образца к 299 мг KBr).

Средневязкостное значение молекулярной массы M_{η} полученного сополимера АА–АМПСNа косвенно определяли методом капиллярной вискозиметрии в 0.5 M растворе NaCl, используя стеклянный вискозиметр ВПЖ-1 с диаметром капилляра $d_{\kappa} = 0.54$ мм, по значениям характеристической вязкости [η] на основании уравнения Марка–Куна–Хаувинка: [η] = KM_{η}^{α} . Для расчета использовали следующие значения постоянных $K = 1.95 \cdot 10^{-5}$ и $\alpha = 0.83$ [26].

Исследование влияния гидродинамических параметров на эффект снижения гидродинамического сопротивления сополимерами проводили на капиллярном турбулентном реометре по методике, описанной ранее [27]. Измерения проводили при постоянной концентрации растворов сополимеров от 0.01 до 0.1 мас%, изменяя напряжение сдвига на стенке капилляра (10–1500 Па) и число Рейнольдса (700–50 000) потока раствора исследуемого сополимера через капилляр. Все измерения и расчеты параметров проводили при стационарном режиме течения жидкостей.

Расчет зависимостей в полулогарифмических координатах $(1/\sqrt{f})$ —(Re \sqrt{f}) включает в себя определение динамической скорости $u_{\rm T}$, характеризующей турбулентность и рассчитываемой на основании значений касательного напряжения сдвига на стенке капилляра:

$$u_{\rm T} = \left(\frac{\tau_w}{\rho}\right)^{1/2},\tag{1}$$

где τ_w — касательное напряжение сдвига на стенке (Па), ρ — плотность раствора полимера (кг·м⁻³).

Динамическая скорость $u_{\rm T}$ позволяет характеризовать турбулентность через масштаб турбулентности (длина пути смешения) $v/u_{\rm T}$ и масштаб времени (время жизни вихрей) $v/u_{\rm T}^2$.

Обсуждение результатов

Образующаяся полимерная обратная эмульсия представляет собой однородную низковязкую коллоидную систему молочно-белого цвета, стабильную в течение нескольких дней при комнатной температуре. До полимеризации средний размер водно-мономерных капель исходной обратной эмульсии составляет 25.84 нм (эффективный диаметр = 115.27 нм, PDI = 0.33) (рис. 1). После полимеризации размеры незначительно уменьшаются до 16.41 нм (эффективный диаметр = 50.38 нм, PDI = 0.25). Снижение индекса полидисперсности связано с присутствием в системе инициатора АИБН. Данный эффект связывается с быстрым зарождением и ростом частиц в результате высокой скорости полимеризации, что приводит к узкому распределению частиц по размерам [13]. Изменение размеров дисперсной фазы прежде всего связано с усадкой полимеризующейся системы в ходе реакции (контракция мономера). Также на размер частиц могут влиять мономеры, так как некоторая их доля, выполнявшая роль вспомогательного ПАВ, переходит с межфазной границы внутрь полимеризующейся капли.

Методом ИК-Фурье-спектрометрии определен качественный состав сополимера. В ИК-спектре АА– АМПСNa (рис. 2) можно выделить полосы поглощения (п. п.), характерные как для акриламида, так и для АМПСNa: при 1667 см⁻¹ валентные колебания карбонильной группы С=О (амидная полоса I); при 3351 и 3204 см⁻¹ валентные антисимметричные и симметричные колебания группы N—Н первичного амида; при 1615 см⁻¹ деформационные колебания



Рис. 1. Распределение частиц дисперсной фазы по размерам (в единицах интенсивности) до и после радикальной сополимеризации акриламида и натриевой соли 2-акриламидо-2-метилпропансульфокислоты.



Рис. 2. ИК-спектр сополимера акриламида и натриевой соли 2-акриламидо-2-метилпропансульфокислоты.

N—Н первичного амида (амидная полоса II); при 1542 см⁻¹ деформационные колебания N—Н вторичного амида (амидная полоса II); при 1412 см⁻¹ колебания группы С—N; при 771 см⁻¹ деформационные внеплоскостные колебания N—Н (амид V); при 1185 и 1041 см⁻¹ валентные симметричные и асимметричные колебания S=O; при 626 см⁻¹ валентные колебания SO₂; при ~3500 см⁻¹ валентные колебания OH-групп; при 2918 см⁻¹ валентные колебания CH₃. Эффективность реакций сополимеризации также может быть подтверждена отсутствием п. п. винильных групп при ~3100 и 980 см⁻¹ [28, 29].

Из данных элементного анализа был рассчитан состав — содержание звеньев акриламида и АМПСNa составило 74 и 26 мас% соответственно. Данные значения отличаются от исходного состава смеси мономеров [AA]:[АМПСNa] = 70:30 мас% вследствие различных эффективных констант сополимеризации, составляющих $r_{AA} = 1.05$, $r_{AMПCNa} = 0.5$. Произведение констант сополимеризации ($r_{AA}r_{AMПCNa}$) меньше единицы, что обусловливает тенденцию чередования мономерных звеньев в макромолекулах. При всех соотношениях мономеров сополимеры АА–АМПСNa незначительно обогащены звеньями акриламида, что связано с большей реакционной активностью акриламида в сравнении с АМПСNa.

Сополимеризация акриламида и АМПСNа в обратной эмульсии была выполнена при температурах реакции от 50 до 65°С (табл. 1, рис. 3). Скорость полимеризации, как и конечная конверсия, возрастает с повышением температуры реакции. При 65°С полная конверсия достигается менее чем за 30 мин. Вероятнее всего, наблюдаемый эффект является результатом как увеличения скорости разложения и диффузии инициатора при повышенных температурах, так и повышения скорости роста полимерных цепей.

Начало процесса полимеризации всех представленных образцов сопровождается индукционным периодом, в течение которого скорость увеличивается постепенно. Зависимость скорости полимеризации от конверсии (рис. 3, б) можно описать кривой с двумя интервалами скоростей. Скорость полимеризации сначала увеличивается до максимума, а затем уменьшается вплоть до нуля по достижении конечной конверсии. Максимальная скорость полимеризации находится в диапазоне конверсии 20-60%. При проведении полимеризации при 53°С максимальная скорость процесса $k_{\text{пм}}^{\text{max}}$ составляет $28.0 \cdot 10^{-4}$ ммоль $\cdot n^{-1} \cdot c^{-1}$, в то время как при 65°С она повышается почти в 4 раза и составляет 108.9.10-4 ммоль.л-1.с-1. Анализ сополимеров показывает, что средневязкостная молекулярная масса уменьшается с 1.4·10⁻⁶ до 0.06·10⁻⁶ г·моль⁻¹ при соответствующем увеличении температуры реакции от 50 до 65°С.

Значение общей величины энергии активации E_a процесса сополимеризации акриламида и АМПСNа, определенное графическим методом на основании уравнения Аррениуса при сумме мономеров 2.88 моль·л⁻¹ и концентрации инициатора АИБН 10 ммоль·л⁻¹, составляет 90 кДж·моль⁻¹ и находится в пределах значений, характерных для радикальной полимеризации.



Рис. 3. Влияние температуры реакции на кинетику обратноэмульсионной полимеризации акриламида и натриевой соли 2-акриламидо-2-метилпропансульфокислоты: зависимость конверсии мономеров от времени процесса полимеризации (*a*), зависимость скорости полимеризации от конверсии (*б*).

Зависимости конверсии мономеров от времени процесса полимеризации также имеют S-образный характер с конверсией порядка 75% (рис. 4, *a*). При добавлении АИБН в систему инициирование происходит постепенно и резкого скачка скорости полимеризации не наблюдается, причем чем меньше концентрация инициатора, тем больше времени необходимо для достижения высоких скоростей полимеризации. Медленное инициирование процесса радикальной полимеризации объясняется инициатором АИБН, изначально находящимся в масляной фазе. Чтобы запустить процесс полимеризации в обратной эмульсии, радикалам инициатора необходимо сначала преодолеть границу раздела фаз, и только при контакте с молекулами мономеров, находящихся в водной фазе, начинается активный рост полимерной цепи [18].

Зависимости скорости полимеризации от конверсии при разных концентрациях АИБН (рис. 4, δ) имеют экстремальный характер в интервале 15–60% конверсии, при которой скорость полимеризации максимальна. Максимальная скорость полимеризации возрастает с увеличением концентрации АИБН ($k_{\text{пм}}^{\text{max}}$ для 5 ммоль·л⁻¹ составляет 19.1·10⁻⁴ ммоль·л⁻¹·c⁻¹, тогда как для 15 ммоль·л⁻¹ — 57.5·10⁻⁴ ммоль·л⁻¹·c⁻¹) (табл. 2). Низкие начальные скорости полимеризации (до 5% конверсии) и высокие значения конечной конверсии характерны для систем, инициированных

Таблица 1

Влияние температуры реакции на параметры обратноэмульсионной полимеризации акриламида и натриевой соли 2-акриламидо-2-метилпропансульфокислоты

Температура полимеризации <i>T</i> _{пм} , °С	Средняя скорость полимеризации $k_{\Pi M} \cdot 10^4$, моль · л ⁻¹ · c ⁻¹	Максимальная скорость полимеризации $k_{\text{пм}}^{\text{max}} \cdot 10^4$, моль $\cdot \pi^{-1} \cdot c^{-1}$	Характеристическая вязкость [η], мл·г ⁻¹	Средневязкостная молекулярная масса M_{η} $\cdot 10^{-6}$, г \cdot моль $^{-1}$	Конверсия <i>X</i> , %
50			239.42	1.35	
53	21.127	28.044			87.5
55	25.825	31.604	185.39	1.00	90.6
58	27.609	43.012		—	79.9
60	23.301	42.464	103.05	0.49	78.0
63	50.102	73.555		—	93.0
65	79.621	108.853	17.39	0.06	99.8



Рис. 4. Влияние концентрации инициатора азобисизобутиронитрила на кинетику обратноэмульсионной полимеризации акриламида и натриевой соли 2-акриламидо-2-метилпропансульфокислоты: зависимость конверсии мономеров от времени процесса полимеризации (*a*); зависимость скорости полимеризации k_{IIM} от конверсии (*б*).

с помощью АИБН. Высокая средняя скорость сополимеризации объясняется значительными величинами константы скорости разложения АИБН (9.8·10⁻⁶ с⁻¹ при 60°С) [30].

Порядок реакции по инициатору определяли при концентрации суммы мономеров в водной фазе 2.88 моль \cdot л⁻¹ и температуре 60°С. Значение порядка составляет 0.97, что близко к порядкам, наблюдаемым в других работах по эмульсионной полимеризации акриламида [31].

Характеристическая вязкость полученных сополимеров АА–АМПСNа снижается с увеличением концентрации инициатора в эмульсии. Это приводит к снижению средневязкостной молекулярной массы конечного полимера, так как образуется большое количество радикалов инициатора в непрерывной фазе изооктана при увеличении концентрации инициатора. Наибольшая средневязкостная молекулярная масса 1.542·10⁶ г·моль⁻¹ наблюдалась для полимеризации, инициированной АИБН при концентрации 5 ммоль·л⁻¹ (табл. 2).

Для изучения влияния концентрации суммы мономеров на кинетику процесса обратной эмульсионной сополимеризации акриламида и АМПСNа были использованы три разные концентрации суммы мономеров 2.88, 4.27, 5.40 моль·л⁻¹ при постоянном соотношении исходных мономеров [AA]:[AMПCNa] = = 70:30 мас% (табл. 3).

Зависимости, представленные на рис. 5, имеют схожий характер с таковыми при варьировании температуры и концентрации инициатора: медленное инициирование, быстрое увеличение скорости полимеризации вплоть до значений конверсии 70–80%, затем реакция протекает с постоянной скоростью, после чего на конечной стадии процесса скорость снижается до нулевых значений. Повышение концентрации суммы мономеров акриламида и АМПСNа в водной фазе от 2.88 до 5.40 моль·л⁻¹ приводит

полимеризации акриламида и натриевой соли 2-акриламидо-2-метилпропансульфокислоты									
Концентрация инициатора [I], ммоль·л ⁻¹	Средняя скорость полимеризации $k_{\text{пм}} \cdot 10^4$, моль · л ⁻¹ · c ⁻¹	Максимальная скорость полимеризации $k_{\text{пм}}^{\text{max}} \cdot 10^4$, моль $\cdot \pi^{-1} \cdot c^{-1}$	Характеристическая вязкость [η], мл·г ⁻¹	Средневязкостная молекулярная масса M_{η} $\cdot 10^{-6}$, г \cdot моль $^{-1}$	Конверсия <i>X</i> , %				
5	15.063	19.149	266.74	1.542	70.0				
10	23.307	26.167	204.36	1.118	78.0				
15	45.672	57.512	133.72	0.671	73.1				

Таблица 2 Влияние концентрации инициатора азобисизобутиронитрила на параметры обратноэмульсионной



Рис. 5. Влияние концентрации суммы мономеров акриламида и натриевой соли 2-акриламидо-2-метилпропансульфокислоты на кинетику обратноэмульсионной полимеризации: зависимость конверсии мономеров от времени процесса полимеризации (a), зависимость скорости полимеризации от конверсии (δ).

к повышению скорости процесса. Уменьшение скорости полимеризации, происходящее с увеличением конверсии, в основном объясняется как повышением вязкости дисперсной фазы, так и снижением концентрации мономеров в дисперсной фазе. Однако представленные зависимости для разных сумм мономеров несколько различаются. Так, при концентрации мономеров 2.88 моль л⁻¹ максимальное значение скорости полимеризации достигает $26.2 \cdot 10^{-4}$ ммоль $\cdot n^{-1} \cdot c^{-1}$ и при этом мало изменяется в диапазоне конверсии от 15 до 55%, тогда как при концентрации мономеров 5.40 моль · л-1 наблюдается достаточно резкий и крутой пик при конверсии в районе 30%, при котором $k_{\text{пм}}^{\text{max}}$ составляет 140.8 \cdot 10⁻⁴ ммоль \cdot л⁻¹ \cdot с⁻¹.

Характеристическая вязкость полимеров, полученных в данных условиях, возрастает от 204.36 до 354.3 мл · г⁻¹ при увеличении суммы мономеров от 2.88 до 5.40 моль л⁻¹. Очевидно, что молекулярная

110.214

5.40

масса сополимера при этом также увеличивается до 2.2.106 г.моль-1.

При температуре полимеризации 60°С и концентрации инициатора 10 ммоль л⁻¹ порядок реакции по сумме мономеров составляет 2.43, что существенно выше значений гомогенной полимеризации акриламида в водном растворе, где порядок составляет около единицы. Повышенный порядок реакции эмульсионной полимеризации по сумме мономеров может быть связан с различным распределением инициатора между масляной и водной фазами. Концентрация акриламида и АМПС в водной фазе значительно влияет на межфазное распределение АИБН: в отсутствие мономеров большая часть инициатора находится в изооктане, при добавлении акриламида содержание АИБН в водной фазе существенно возрастает [32]. Таким образом, необходимо учитывать, что при эмульсионной полимеризации акриламида в обратных эмульсиях существенное влияние на ки-

2.170

70.6

2-акриламидо-2-метилпропансульфокислоты на параметры обратноэмульсионной полимеризации									
Сумма мономеров [∑М], моль∙л ⁻¹	Средняя скорость полимеризации $k_{\text{пм}} \cdot 10^4$, моль · л ⁻¹ · с ⁻¹	Максимальная скорость полимеризации $k_{\text{пм}}^{\max} \cdot 10^4$, моль $\cdot \pi^{-1} \cdot c^{-1}$	Характеристическая вязкость [η], мл·г ⁻¹	Средневязкостная молекулярная масса M_{η} ·10 ⁻⁶ , г·моль ⁻¹	Конверсия <i>X</i> , %				
2.88	23.307	26.167	204.36	1.118	78.0				
4.27	53.165	66.849	299.1	1.770	78.6				

354.3

140.779

Таблица 3

Влияние концентрации суммы мономеров акридамида и натриевой соли

нетические параметры процесса оказывает распределение компонентов реакционной системы между масляной и водной фазами, зависящее от состава эмульсионной системы.

Для изучения гидродинамической эффективности синтезированного сополимера был выбран образец с содержанием звеньев акриламида и АМПСNa 74 и 26 мас% соответственно и средневязкостной молекулярной массой $1.542 \cdot 10^{-6}$ г·моль⁻¹. Данный образец сополимера был получен в обратной эмульсии со следующими исходными параметрами: B/M = 50/50 об%; $\omega_{\Pi AB} = 4$ мас% от всей системы, ГЛБ_{ПАВ} = 6 (Tween 80/Span 80 = = 16/84 мас%); [Σ M] = 2.88 моль·л⁻¹ (исходное соотношение [AA]:[AMПCNa] = 70:30 мас%); [I]_{АИБН} = = 5 ммоль·л⁻¹; $T_{\Pi M} = 60^{\circ}$ С.

Гидродинамическая эффективность сополимера АА–АМПСNа представлена в полулогарифмических координатах $(1/\sqrt{f})$ –(Re \sqrt{f}). Физический смысл ординаты — характеристика отношения скоростей течения объемной составляющей к турбулентной составляющей потока:

$$1/\sqrt{f} = \frac{\overline{U}}{\sqrt{2}u_{\rm T}},\tag{2}$$

где \overline{U} — среднерасходная скорость (м·с⁻¹), f — фактор трения Фаннинга.

Абсцисса характеризует отношение линейной длины капилляра к масштабу турбулентности и рассчитывается по формуле

$$\operatorname{Re}\sqrt{f} = \sqrt{2}D\frac{u_{\mathrm{T}}}{v},\tag{3}$$

где Re — число Рейнольдса, D — диаметр капилляра (мм), v — кинематическая вязкость (мм $^2 \cdot c^{-1}$).

При ламинарном режиме течения введение в раствор сополимера АА–АМПСNа не оказывает влияния на гидродинамическое сопротивление независимо от его концентрации (рис. 6). В ламинарном режиме течение растворов сополимера и чистой воды подчиняется закону течения Пуазейля для ньютоновских жидкостей. Данное поведение растворов сополимера при ламинарном течении объясняется их низкой концентрацией.

При достижении переходного режима течения из ламинарного в турбулентный независимо от концентрации синтезированного сополимера происходит типичное скачкообразное увеличение гидродинамического сопротивления, связанное с изменением режима течения.

При дальнейшем увеличении турбулентности потока значения гидродинамического сопротивления для чистой воды лежат ниже кривой, рассчитанной по закону Прандтля-Кармана, начиная со значений Re порядка 5000. Наблюдаемое явление связано с шероховатостью стенок капилляра, оказывающей существенное влияние на пристеночный слой жидкости и, как следствие, на повышение гидродинамического сопротивления турбулентного потока в капилляре. Поведение течения растворов сополимера при увеличении турбулентности потока начинает существенно отличаться от течения чистого растворителя. При оптимальной концентрации сополимера сопт 0.1 мас% зависимость гидродинамического сопротивления от числа Рейнольдса полностью совпадает с асимптотой Вирка, что характеризуется утолщением буферного



Рис. 6. Эффект снижения гидродинамического сопротивления в полулогарифмических координатах Прандтля: вода (1), растворы сополимера при концентрациях c_{Π} 0.01 мас% (2), c_{Π} 0.05 мас% (3), $c_{O\Pi T}$ 0.1 мас% (4); закон Пуазейля для ламинарного течения (A), закон Прандтля–Кармана (или Блазиуса) для турбулентного течения (E), асимптота Вирка (B).

подслоя потока. Асимптота Вирка — экспериментально установленный режим максимально возможного снижения гидродинамического сопротивления, при котором соотношение между гидродинамическим сопротивлением и числом Re не зависит от характеристик потока и природы полимера. Значения эффекта снижения гидродинамического сопротивления образцов раствора сополимера АА–АМПСNa с концентрацией меньше *с*опт, т. е. разбавленных растворов, лежат между прямой закона Прандтля–Кармана для турбулентного течения ньютоновских жидкостей и асимптотой Вирка.

При дальнейшем росте скорости потока и соответственно увеличении числа Рейнольдса свыше 30 тыс. происходит незначительное изменение характера зависимости. В полулогарифмических координатах Прандтля данная тенденция наблюдается при значениях $\text{Re}\sqrt{f}$ после 1500. Следует отметить, что увеличение концентрации сополимера сдвигает точку излома зависимости в область больших значений числа Рейнольдса. Данное поведение раствора сополимера AA–AMПСNa при возрастании скорости потока связано с уменьшением толщины ламинарного пристеночного подслоя до значений, сопоставимых с масштабом шероховатости стенки капилляра.

Таким образом, полученные зависимости гидродинамического сопротивления раствора сополимера от скорости течения потока согласуются с постулируемой De Gennes P. E. [33] теории упругости и свидетельствуют о том, что синтезированный методом обратной эмульсионной полимеризации сополимер АА–АМПСNa является эффективным для снижения гидродинамического сопротивления и ведет себя как типичный гибкоцепной высокомолекулярный полимер.

Выводы

При проведении процесса обратноэмульсионной радикальной сополимеризации акриламида и АМПСNa происходит незначительное уменьшение размера и индекса полидисперсности дисперсной фазы эмульсии, при этом коллоидная стабильность обратных эмульсий не нарушается.

Исследование процесса радикальной полимеризации ионогенных мономеров в обратной эмульсии показало, что основные кинетические параметры, а именно эффективные константы сополимеризации акриламида и АМПСNa, значение энергии активации, скорость и порядки реакции по инициатору и сумме мономеров, являются характерными для данного типа реакций. Выявлена тенденция чередования мономерных звеньев акриламида и АМПСNа в макромолекулах. Синтезируемые сополимеры АА–АМПСNа незначительно обогащены звеньями акриламида.

Скорость сополимеризации акриламида и АМПСNа в обратной эмульсии характеризуется высокими значениями, возрастающими как с повышением температуры полимеризации, так и с увеличением концентрации мономеров и инициатора.

Установлено, что синтезированные сополимеры AA–AMПCNa являются эффективными агентами снижения гидродинамического сопротивления турбулентных водных потоков в широком интервале значений числа Рейнольдса и проявляют себя как типичные гибкоцепные высокомолекулярные полимеры. Полученные данные по проявлению эффекта Томса синтезированными сополимерами AA–AMПCNa в полной мере согласуются с теорией упругости при снижении гидродинамического сопротивления.

Благодарности

Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП «Исследования материалов и вещества» ПФИЦ УрО РАН.

Финансирование работы

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований в рамках научного проекта № 19-33-90193.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

Информация об авторах

Воронина Наталья Сергеевна,

ORCID: https://orcid.org/0000-0002-2370-7610 Антон Игоревич Нечаев, к.х.н.,

ORCID: https://orcid.org/0000-0001-8353-9367

Вальцифер Виктор Александрович, д.т.н., проф., ORCID: https://orcid.org/0000-0002-8671-739X

Стрельников Владимир Николаевич, д.т.н., чл.-корр. РАН,

ORCID: https://orcid.org/0000-0003-2538-535X

Список литературы

[1] *Toms B*. Some Observations on the Flow of Linear Polymer Solutions Through Straight Tubes at Large Reynolds Numbers // Proceedings of the Int. Congr. on Rheology. 1948. P. 135-141.

- [2] Edomwonvi-Otu L. C., Chinaud M., Angeli P. Effect of drag reducing polymer on horizontal liquid-liquid flows // Exp. Therm. Fluid Sci. 2015. V. 64. P. 164–174. https://doi.org/10.1016/j.expthermflusci.2015.02.018
- [3] Abubakar A., Al-Wahaibi T., Al-Wahaibi Y., Al-Hashmi A. R., Al-Ajmi A. Roles of drag reducing polymers in single- and multi-phase flows // Chem. Eng. Res. Des. 2014. V. 92. N 11. P. 2153-2181. https://doi.org/10.1016/j.cherd.2014.02.031
- [4] Jouenne S., Anfray J., Cordelier P.R., Mateen K., Levitt D., Souilem I., Marchal P., Lemaitre C., Choplin L., Nesvik J., Waldman T. Degradation (or Lack Thereof) and Drag Reduction of HPAM Solutions During Transport in Turbulent Flow in Pipelines // Oil Gas Facil. 2015. V. 4. N 01. P. 80-92. https://doi.org/10.2118/169699-PA
- [5] Jouenne S. Polymer flooding in high temperature, high salinity conditions: Selection of polymer type and polymer chemistry, thermal stability // J. Pet. Sci. Eng. 2020. V. 195. ID 107545. https://doi.org/10.1016/j.petrol.2020.107545
- [6] Pei Y., Zhao L., Du G., Li N., Xu K., Yang H. Investigation of the degradation and stability of acrylamide-based polymers in acid solution: Functional monomer modified polyacrylamide // Petroleum. 2016. V. 2. N 4. P. 399-407. https://doi.org/10.1016/j.petlm.2016.08.006
- [7] Le Brun N., Zadrazil I., Norman L., Bismarck A., Markides C. N. On the drag reduction effect and shear stability of improved acrylamide copolymers for enhanced hydraulic fracturing // Chem. Eng. Sci. 2016. V. 146. P. 135–143. https://doi.org/10.1016/j.ces.2016.02.009
- [8] Vanderhoff J. W., Bradford E. B., Tarkowski H. L., Shaffer J. B., Willey R. M. Inverse emulsion polymerization // Adv. Chem. 1962. P. 32-51. https://doi.org/10.1021/ba-1962-0034.ch002
- [9] Anderson C. D., Daniels E. S. Emulsion polymerisation and latex applications. RAPRA review reports. Shawbury: iSmithers Rapra Publ., 2003. P. 3–23.
- [10] Chern C. S. Emulsion polymerization mechanisms and kinetics // Prog. Polym. Sci. 2006. V. 31. N 5. P. 443–486.

https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2006.02.001

- [11] Pabon M., Selb J., Candau F., Gilbert R. G. Polymerization of acrylamide in solution and inverse emulsion: Number molecular weight distribution with chain transfer agent // Polymer. 1999. V. 40. N 11. P. 3101-3106. https://doi.org/10.1016/S0032-3861(98)00516-3
- [12] Yang J., Weng B. Inverse emulsion polymerization for high molecular weight and electrically conducting polyanilines // Synth. Met. 2009. V. 159. N 21. P. 2249-2252.

https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2009.07.045

- [13] Barari M., Abdollahi M., Hemmati M. Synthesis and characterization of High molecular weight polyacrylamide nanoparticles by inverse-emulsion polymerization // Iran. Polym. J. 2011. V. 20. N 1. P. 65-76.
- [14] Jamshidi H., Rabiee A. Synthesis and characterization of acrylamide-based anionic copolymer and investigation of solution properties // Adv. Mater. Sci. Eng. 2014. V. 2014. ID 728675. https://doi.org/10.1155/2014/728675
- [15] Wu Y. M., Wang Y. P., Yu Y. Q., Xu J., Chen Q. F. Dispersion polymerization of acrylamide with 2-acrylamido-2-methyl-1-propane sulfonate in aqueous solution // J. Appl. Polvm. Sci. 2006. V. 102. N 3. P. 2379–2385. https://doi.org/10.1002/app.24494
- [16] García-Uriostegui L., Pineda-Torres G., López-Ramírez S., Barragán-Aroche J., Durán-Valencia C. Inverse emulsion free-radical polymerization of acrylamide terpolymer for enhanced oil recovery application in harsh reservoir conditions // Polym. Eng. Sci. 2017. V. 57. N 11. P. 1214-1223. https://doi.org/10.1002/pen.24499
- [17] Tamsilian Y., Ramazani S.A. A., Shaban M., Ayatollahi S., Tomovska R. High molecular weight polyacrylamide nanoparticles prepared by inverse emulsion polymerization: Reaction conditionsproperties relationships // Colloid Polym. Sci. 2016. V. 294. N 3. P. 513-525. https://doi.org/10.1007/s00396-015-3803-5
- [18] Capek I., Fialová L., Berek D. On the kinetics of inverse emulsion polymerization of acrylamide // Des. Monomers Polym. 2008. V. 11. N 2. P. 123-137. https://doi.org/10.1163/156855508X298035
- [19] Capek I. On inverse miniemulsion polymerization of conventional water-soluble monomers // Adv. Colloid Interface Sci. 2010. V. 156. N 1-2. P. 35-61. https://doi.org/10.1016/j.cis.2010.02.006
- [20] Ouyang L., Wang L., Schork F. J. Synthesis and nucleation mechanism of inverse emulsion polymerization of acrylamide by RAFT polymerization: A comparative study // Polymer. 2011. V. 52. N 1. P. 63-67. https://doi.org/10.1016/j.polymer.2010.10.063
- [21] Hunkeler D., Hamielec A. E., Baade W. Mechanism, kinetics and modelling of the inverse-microsuspension homopolymerization of acrylamide // Polymer. 1989. V. 30. N 1. P. 127-142.

https://doi.org/10.1016/0032-3861(89)90393-5

[22] Нечаев А. И., Горбунова М. Н., Лебедева И. И., Вальцифер В. А., Стрельников В. Н. Исследование радикальной полимеризации и структуры противотурбулентных терполимеров на основе акриламида, акрилонитрила и 2-акриламидо-2-метилпропансульфоновой кислоты // ЖПХ. 2017. T. 90. № 9. C. 1234-1242 [Nechaev A. I., Gorbunova M. N., Lebedeva I. I., Val'tsifer V. A.,

Strel'nikov V.N. Synthesis by radical polymerization and structure of drag reducing terpolymers based on acrylamide, acrylonitrile, and 2-acrylamido-2-methylpropanesulfonic acid // Russ. J. Appl. Chem. 2017. V. 90. N 9. P. 1524–1531. https://doi.org/10.1134/S1070427217090233].

- [23] Fu Z., Liu M., Xu J., Wang Q., Fan Z. Stabilization of water-in-octane nano-emulsion. Part I: Stabilized by mixed surfactant systems // Fuel. 2010. V. 89. N 10. P. 2838–2843.
 - https://doi.org/10.1016/j.fuel.2010.05.031
- [24] Zhang D., Song X., Liang F., Li Z., Liu F. Stability and phase behavior of acrylamide-based emulsions before and after polymerization // J. Phys. Chem. B. 2006. V. 110. N 18. P. 9079–9084. https://doi.org/10.1021/jp057156b
- [25] Nechaev A. I., Voronina N. S., Valtsifer V. A., Strelnikov V. N. Stability of the dispersed system in inverse emulsion polymerization of ionic acrylate monomers // Colloid Polym. Sci. 2021. https://doi.org/10.1007/s00396-021-04832-7
- [26] Куренков В. Ф., Сафин А. Г., Янушкевич Е. А., Черняева Е. Э. Кинетика радикальной полимеризации 2-акриламидо-2-метилпропансульфокислоты и ее солей в обратных эмульсиях // ЖПХ. 1999. Т. 72. № 2. С. 271–275 [Kurenkov V. F., Safin A. G., Yanushkevich E. A., Chernyaeva E. E. Kinetics of radical polymerization of 2-acrylamido-2-methylpropanesulfonic acid and its salts in reverse emulsions // Russ. J. Appl. Chem. 1999. V. 72. N 2. P. 282–286].
- [27] Нечаев А. И., Лебедева И. И., Васильева О. Г., Чащухин А. С., Вальцифер В. А. Эффект снижения гидродинамического сопротивления турбулентного водного потока сополимерами акрилами-

да, нитрила акриловой кислоты и 2-акриламидо-2-метилпропансульфоновой кислоты // ЖПХ. 2016. Т. 89. № 9. С. 1205–1210 [Nechaev A. I., Lebedeva I. I., Vasil'eva O. G., Chashchukhin A. S., Val'tsifer V. A. Reduction of the hydrodynamic resistance to turbulent water flow with copolymers of acrylamide, acrylonitrile, and 2-acrylamido-2methylpropanesulfonic acid // Russ. J. Appl. Chem. 2016. V. 89. N 9. P. 1494–1499.

https://doi.org/10.1134/S1070427216090172].

- [28] Kolek E., Simko P., Simon P., Gatial A. Confirmation of polymerisation effects of sodium chloride and its additives on acrylamide by infrared spectrometry // J. Food Nutr. Res. 2007. V. 46. P. 39–44.
- [29] Rosa F., Bordado J., Casquilho M. Hydrosoluble copolymers of acrylamide-(2-acrylamido-2methylpropanesulfonic acid). Synthesis and characterization by spectroscopy and viscometry // J. Appl. Polym. Sci. 2003. V. 87. N 2. P. 192–198. https://doi.org/10.1002/app.11325
- [30] *Dixon K. W.* Decomposition rates of organic free radical initiators. Polymer Handbook. New York, Wiley, 1999. P. 4.
- [31] Кобякова К. О., Громов В. Ф., Телешов Э. Н. Исследование кинетических закономерностей полимеризации акриламида в водноциклогексановых эмульсиях // Высокомолекуляр. соединения. 1993. Т. 35А. № 2. С. 125–130.
- [32] Громов В. Ф., Османов Т. О., Глазкова И. В. Эмульсионная полимеризация акриламида // Высокомолекуляр. соединения. 1988. Т. 30А. № 6. С. 1164–1168.
- [33] De Gennes P. G. Introduction to polymer dynamics. Cambridge, UK: Cambridge Univ. Press, 1990. P. 34– 51.