ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ. Серия А, 2022, том 64, № 3, с. 187–199

РЕОЛОГИЯ

УДК 541.64:532(135+72):547.458.81

ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК МИКРОБАРИТА НА РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛУРАЗБАВЛЕННЫХ ВОДНО-СОЛЕВЫХ РАСТВОРОВ ПОЛИАНИОННОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

© 2022 г. В. В. Ефремов[a], Е. А. Карпушкин[a], Е. А. Литманович[a,*]

[a]*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова. Химический факультет*
119899 Москва, Ленинские горы, Россия
**e-mail: elitmanovich@yandex.ru*

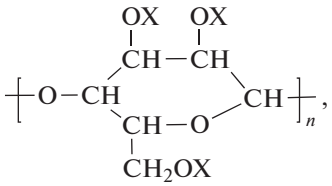
Поступила в редакцию 19.11.2021 г.
После доработки 17.01.2022 г.
Принята к публикации 02.02.2022 г.

Методами ротационной вискозиметрии и ротационной реометрии исследовано влияние добавок микробарита на реологические свойства полуразбавленных водно-солевых растворов двух образцов карбоксиметилцеллюлозы с высокой степенью замещения (полианионной целлюлозы) и с сильно различающимися молекулярными массами: 76×10^3 и 665×10^3. Показано, что введение микробарита в растворы полианионной целлюлозы с высокой молекулярной массой приводит к флокуляции с последующим выпадением осадка, что сопровождается уменьшением вязкости систем. В случае растворов полианионной целлюлозы с низкой молекулярной массой введение добавки способствует образованию визуально однородных, устойчивых в течение продолжительного времени систем и увеличению вязкости. В обоих случаях при введении в растворы добавок микробарита изменяются их вязкоупругие свойства. Полученные результаты свидетельствуют об образовании полиэлектролит-коллоидных комплексов разного строения при взаимодействии частиц микробарита и цепей полианионной целлюлозы различной длины, что приводит к изменению реологических свойств растворов.

DOI: 10.31857/S2308112022030105

ВВЕДЕНИЕ

Водорастворимые производные целлюлозы широко применяются в различных отраслях промышленности: пищевой, фармацевтической, косметической, нефтедобывающей и других отраслях [1–5]. Как правило, такие полимеры используются в качестве загустителей и структурообразователей при приготовлении растворов. Наиболее востребованным производным целлюлозы является карбоксиметилцеллюлоза (**КМЦ**). Как правило, КМЦ синтезируется в виде натриевой соли. Общая формула мономерного звена КМЦ имеет вид



где X – либо атом водорода, либо группа – CH_2COONa. Важной характеристикой КМЦ служит степень замещения, которая определяется как количество карбоксиметилированных групп, приходящееся на одно мономерное звено. Степень замещения может изменяться в пределах от 0 до 3, причем структура и свойства растворов КМЦ определяются как значением степени замещения, так и однородностью распределения функциональных групп по полимерной цепи [6]. Полианионная целлюлоза (**ПАЦ**) – это КМЦ с высокой степенью замещения (больше единицы). Важным отличием ПАЦ от менее замещенных образцов КМЦ является ее повышенная растворимость и способность образовывать молекулярно-дисперсные водные растворы [7].

Наиболее крупнотоннажный потребитель ПАЦ – нефтедобывающая промышленность. В этой отрасли в качестве полимерного компонента при приготовлении буровых растворов используется ПАЦ двух марок: ПАЦ НВ и ПАЦ ВВ. Первая характеризуется относительно небольшой молекулярной массой и применяется для контроля показателя фильтрации, т.е. поступления воды в скважину из водоносных пластов при минимальном увеличении вязкости. Значительно более высокомолекулярная ПАЦ ВВ служит для повышения вязкости буровых растворов [8]. Очевидно, что использование полимера в качестве регулятора реологических свойств композиций

наиболее эффективно в режиме полуразбавленных растворов [9]. В режиме разбавленных растворов полимерные клубки независимы друг от друга, следовательно, они так же независимо участвуют в процессе комплексообразования при введении в раствор наполнителя. В свою очередь полуразбавленные растворы характеризуются перекрыванием полимерных клубков. Введение в такой раствор наполнителей приводит к образованию квазисшивок за счет связей полимер–наполнитель. В данном случае в каждом акте комплексообразования участвует сразу несколько цепей полимера.

Помимо полимерного компонента в состав буровых растворов входят наполнители, подразделяющиеся на структурообразователи и утяжелители. В качестве наполнителей, как правило, применяются коллоидные частицы. Примерами структурообразователей служат бентонит и другие глинистые материалы [10, 11]. Роль утяжелителя состоит в увеличении удельного веса композиций, что способствует поступлению бурового раствора на глубину скважины при вскрытии продуктивных пластов.

Примером утяжелителя является барит (сульфат бария). Считается, что утяжелители инертны по отношению к остальной системе и не оказывают влияния на ее реологические свойства [12–14]. Однако в последнее время обнаружено взаимодействие таких наполнителей, как барит с КМЦ. Было показано уменьшение вязкости растворов КМЦ при введении в них частиц барита, которое объяснялось флокулирующим действием макромолекул КМЦ, адсорбированных на частицах, а также усиление их взаимодействия при уменьшении размера частиц барита от 198 до 44 нм [15, 16]. Кроме того, нами было установлено, что в водных средах ПАЦ НВ образует полимер-коллоидные комплексы (**ПКК**) с микробаритом (**МБ**): в режиме полуразбавленных растворов введение добавок МБ в раствор ПАЦ НВ сопровождается существенным ростом вязкости и образованием композиций с повышенной седиментационной устойчивостью [17].

Буровые растворы – сложные многокомпонентные системы, которые в зависимости от условий конкретного месторождения должны работать при различных концентрациях низкомолекулярных солей. Известно, что на реологические свойства растворов полиэлектролитов оказывает влияние концентрация низкомолекулярной соли [9, 18]. Так, в бессолевых растворах границы концентрационных режимов – концентрации кроссовера C^* и концентрации образования сетки зацеплений C_e – могут отличаться на порядки. В результате между C^* и C_e появляется протяженная концентрационная область полуразбавленных растворов без зацеплений [9]. В присутствии низкомолекулярных солей эта область значительно сужается [18], что, очевидно, должно учитываться при приготовлении промышленных буровых растворов. Помимо воздействия на вязкостные характеристики добавка низкомолекулярной соли может также влиять на седиментационную и агрегативную устойчивость полиэлектролитных комплексов за счет вклада энтропии противоионов [19, 20].

В настоящей работе мы поставили цель исследовать влияние добавок микробарита на реологические свойства полуразбавленных растворов двух образцов ПАЦ (ПАЦ НВ и ПАЦ ВВ) в водно-солевой среде и сравнить результаты исследования с результатами для аналогичных смесей в водных бессолевых растворах, полученными нами ранее.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объекты исследования

Образцы ПАЦ марок Mech-PAC HV (ПАЦ ВВ) и Mech-PAC LV (ПАЦ НВ) производства “Sinotex Worldwide Ltd” в экспериментах по вискозиметрии и реометрии использовали без дополнительной очистки. Для измерения молекулярных масс методом светорассеяния образцы очищали диализом водных растворов с последующим фильтрованием. Среднемассовая молекулярная масса составила 665×10^3 для ПАЦ ВВ и 76×10^3 для ПАЦ НВ. Содержание воды в исходных образцах по данным термогравиметрии 13–15%. Степень замещения определяли методом потенциометрического титрования и составила для обоих образцов 1.09 ± 0.04 [17].

Баритовый концентрат марки УБК-3 (МБ) производства Общества с ограниченной ответственностью “Богорадский ГОК” применяли без дополнительной очистки. Средний размер кристаллитов определяли методом ренгеноструктурного анализа, он составил 48 ± 7 нм [17].

Для приготовления водно-солевых растворов использовали хлорид натрия производства “Isocommerz” (Германия).

Исходные водно-солевые растворы ПАЦ готовили растворением полимеров в 0.1 М NaCl при перемешивании в течение 24 ч. Аналогично готовили растворы смесей ПАЦ. Состав смесей характеризовали отношением массы МБ к массе ПАЦ.

Методы исследования

Ротационная вискозиметрия. Динамическую вязкость измеряли на ротационном вискозиметре “Rheotest 2.1” (Германия) с рабочим узлом типа цилиндр–цилиндр в режиме постоянных скоростей сдвига. Перед измерением все образцы тер-

мостатировали в течение 15 мин, температуру в термостатирующей ячейке поддерживали с точностью ± 0.2°C.

Ротационная реометрия. Частотные зависимости модуля упругости и модуля потерь измеряли на ротационном реометре "RheoStress 600" в ячейке плоскость–плоскость с диаметром плоскостей 35 мм и зазором 0.1 мм при температуре 25°C. Напряжение сдвига определяли в частотном диапазоне 0.01–100 Гц при постоянной амплитуде деформации 0.002. Модули рассчитывали в программе Rheo Win Data Manager.

Капиллярная вискозиметрия. Относительную вязкость растворов $\eta_{отн}$ измеряли в капиллярных вискозиметрах Уббелоде с подвешенным мениском (времена истечения растворителя 18.9 и 74.5 с при 25°C). Вискозиметр с меньшим временем истечения использовали для полуразбавленных растворов, вискозиметр с большим временем истечения – для разбавленных растворов. Переходную область концентраций анализировали в обоих вискозиметрах для проверки сходимости результатов. Перед измерением образцы термостатировали в течение 15 мин, температуру в ячейке поддерживали с точностью ±0.2°C. Приведенную вязкость $\eta_{пр}$ рассчитывали по формуле

$$\eta_{пр} = \frac{\eta_{отн} - 1}{C},$$

где C – концентрация раствора, г/дл.

Динамическое светорассеяние. Измерения динамического рассеяния света проводили на фотометре рассеянного лазерного света "Photocor Complex" фирмы "Photocor Istruments" (Россия), с He-Ne-лазером мощностью 10 мВт, $\lambda = 633$ нм, в качестве источника света. Кросс-корреляционные функции флуктуаций интенсивности рассеянного света находили с помощью 288-канального коррелятора "Photocor – FC" ("Photocor Instruments", Россия). Результаты обрабатывали при помощи программы DynaLS методом регуляризации. Результатом решения является распределение рассеивающих частиц по коэффициентам диффузии D. Гидродинамический радиус рассеивающих частиц рассчитывали из коэффициента диффузии по формуле Эйнштейна–Стокса

$$R_h = \frac{kT}{6\pi\eta D}$$

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Концентрационные режимы водно-солевых растворов ПАЦ

Одним из ключевых параметров, определяющих реологические свойства растворов полиэлектролитов и их комплексов, является концентрационный режим [21–23]. В данной работе мы ставили целью изучение влияния добавок МБ на реологические свойства водно-солевых полуразбавленных растворов ПАЦ. В связи с этим потребовалось определить границы концентрационных режимов и выбрать подходящие концентрации ПАЦ для приготовления композиций, для чего был использован метод капиллярной вискозиметрии.

Границу между разбавленным и полуразбавленным режимом растворов – концентрацию кроссовера C^* находили по величине обратной характеристической вязкости (рис. 1). Такой способ определения C^* обоснован тем, что в области кроссовера весь раствор заполнен полимерными клубками, и при C^* средняя концентрация звеньев полимера в растворе равна концентрации звеньев внутри полимерного клубка [24, 25]. Значения C^* составили 0.23 ± 0.01 мас.% для ПАЦ НВ и 0.09 ± 0.01 мас.% для ПАЦ ВВ.

На рис. 2 представлены зависимости логарифма удельной вязкости от логарифма концентрации для растворов ПАЦ НВ и ПАЦ ВВ в 0.1 М NaCl. Обе зависимости аппроксимируются тремя линейными участками, отвечающими трем различным концентрационным режимам раствора. Для обоих образцов ПАЦ в области низких концентраций ($C < C^*$) $\eta \propto C^{1.25}$, что соответствует режиму разбавленных растворов. В области концентраций $C^* < C < C_e$ $\eta \propto C^{1.85}$, что отвечает режиму полуразбавленных растворов без зацеплений. В области высоких концентраций ($C > C_e$) для обоих образцов $\eta \propto C^4$, что соответствует режиму полуразбавленных растворов с зацеплениями. Значения Ce составили 1.5 ± 0.3 мас. % для ПАЦ НВ и 0.33 ± 0.04 мас. % для ПАЦ ВВ. Из литературных данных известно, что структурирование композиций на основе полиэлектролитных комплексов происходит при концентрации выше C_e [21, 22], поэтому для исследования реологических и вязкоупругих свойств композиций ПАЦ–МБ были выбраны концентрации 5 мас. % для ПАЦ НВ и 2 мас. % для ПАЦ ВВ.

Ротационная вискозиметрия

Полученные нами композиции ПАЦ ВВ–МБ оказались седиментационно неустойчивыми, в них наблюдалось отделение осадка. Причиной такого поведения является флокулирующее действие цепей ПАЦ по отношению к частицам МБ [15, 16]. Процесс флокуляции хорошо виден на фотографии (рис. 3а), сделанной в процессе приготовления композиции. Совершенно иная картина наблюдалась при введении МБ в полуразбавленный водно-солевой раствор ПАЦ НВ. Полученные системы были визуально однородны (рис. 3б) и седиментационно устойчивы.

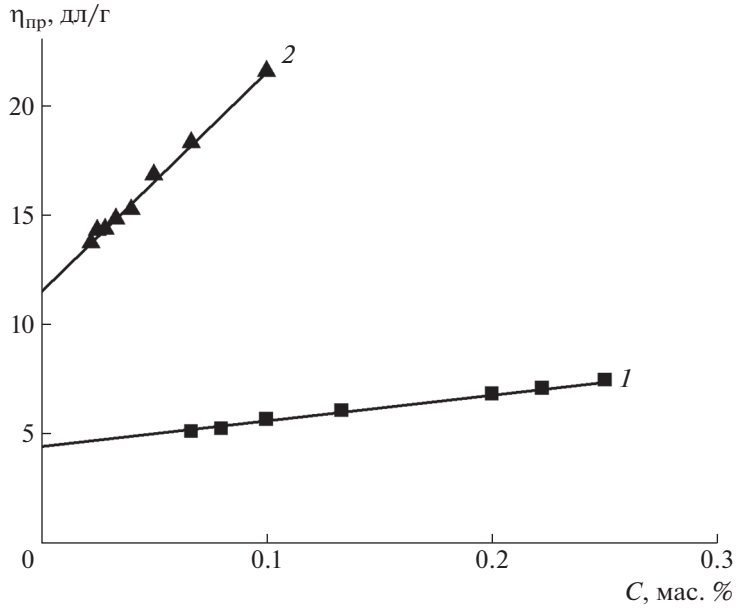


Рис. 1. Начальные участки зависимостей приведенной вязкости от концентрации для водно-солевых растворов ПАЦ НВ (*1*) и ПАЦ ВВ (*2*).

Влияние добавок МБ на реологические свойства полуразбавленных растворов ПАЦ было исследовано методом ротационной вискозиметрии. На рис. 4 представлены кривые течения для водно-солевых растворов ПАЦ ВВ, а также растворов композиций ПАЦ ВВ с различным содержанием МБ. На кривой течения ПАЦ ВВ при малых напряжениях сдвига наблюдается область наибольшей ньютоновской вязкости, затем появляется структурная ветвь – аномалия вязкости. Данный результат показывает, что при концентрации ПАЦ ВВ 2 мас.% раствор представляет собой структурированную систему, характеризующуюся наличием флуктуационной сетки зацеплений. Анализ кривых течения, измеренных для композиций различного состава спустя 1 сутки после их приготовления, показал уменьшение вязкости растворов по сравнению с вязкостью индивидуальной ПАЦ ВВ. При этом увеличение доли МБ в системе вызывало снижение наибольшей ньютоновской вязкости. Данный эффект объясняется флокуляцией и седиментацией частиц ПКК, образующихся в композициях ПАЦ ВВ–МБ.

Таким образом, установлено, что введение частиц МБ в полуразбавленный раствор ПАЦ ВВ приводит к образованию седиментационно неустойчивых систем и ухудшению реологических свойств композиций.

Кривые течения для растворов ПАЦ НВ, а также растворов композиций ПАЦ НВ–МБ спустя 1 сутки после приготовления представлены на рис. 5. Видно, что введение в полуразбавленный раствор ПАЦ НВ частиц МБ способствует закономерному увеличению наибольшей ньютоновской вязкости с повышением содержания МБ. Рост наибольшей ньютоновской вязкости свидетельствует о встраивании частиц МБ в полуразбавленный раствор ПАЦ НВ с образованием ПКК. Результатом является формирование сетки, узлы которой стабилизированы как физическими зацеплениями макромолекул, так и связями полиэлектролит–коллоидная частица. Аналогичные эффекты наблюдались и для других полиэлектролитных комплексов в полуразбавленных растворах [22, 26, 27].

Полученные данные указывают на то, что введение добавок МБ в полуразбавленный водно-солевой раствор ПАЦ НВ приводит к образованию седиментационно устойчивых в течение длительного времени композиций и улучшению реологических свойств.

Динамическое светорассеяние

Характер изменений реологических свойств композиций на основе ПАЦ НВ и ПАЦ ВВ в полуразбавленных растворах существенно различается. Такое различие может объясняться разным строением образующихся ПКК. В связи с этим потребовалось исследовать их в режиме разбавленных растворов, где цепочки полиэлектролита независимы друг от друга. Исследование проводили методом динамического рассеяния света.

Композиции на основе ПАЦ ВВ оказалось невозможно исследовать методом динамического

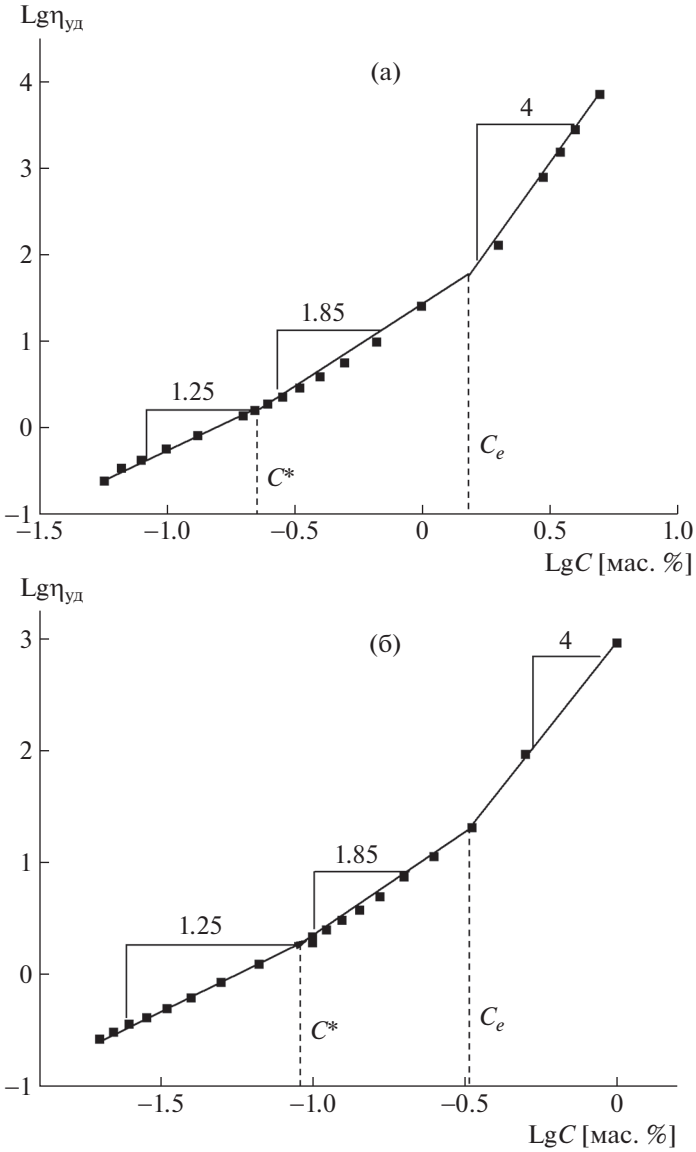


Рис. 2. Зависимости логарифма удельной вязкости от логарифма концентрации для водно-солевых растворов ПАЦ НВ (а) и ПАЦ ВВ (б), $T = 25°C$. Пояснения в тексте.

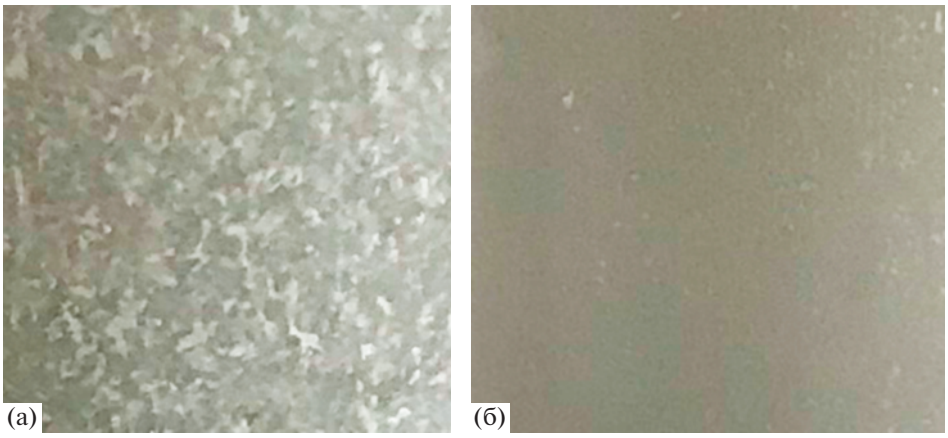


Рис. 3. Фотографии композиций ПАЦ ВВ–МБ (а) и ПАЦ НВ–МБ (б) через 1 ч после смешения. Увеличение в 10 раз.

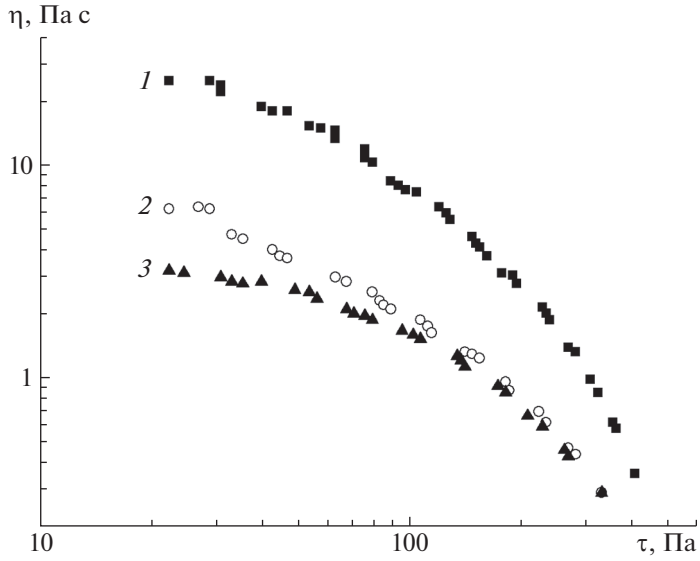


Рис. 4. Кривые течения водно-солевых растворов ПАЦ ВВ (*1*) и композиций ПАЦ ВВ–МБ, содержащих 1 (*2*) и 2 мас. % МБ (*3*). Концентрация ПАЦ 2 мас. %, $T = 25°C$.

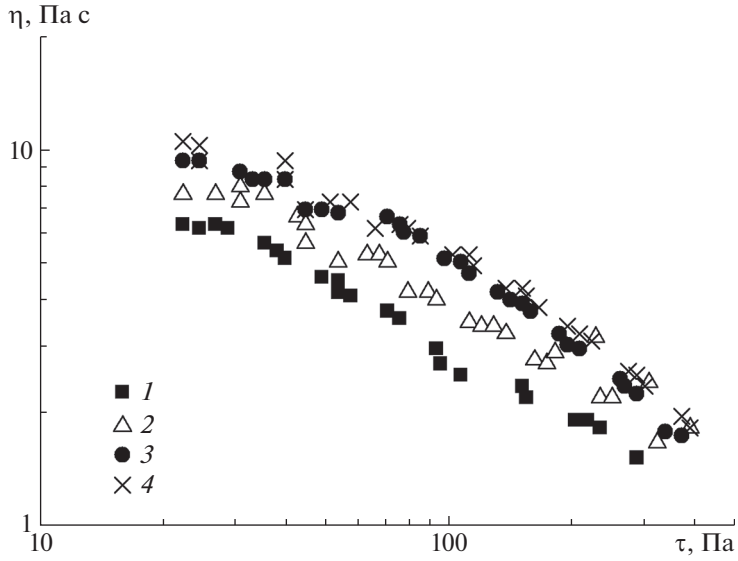


Рис. 5. Кривые течения водно-солевых растворов ПАЦ НВ (*1*) и композиций ПАЦ НВ–МБ содержащих 0.1 (*2*), 1 (*3*) и 5 мас. % МБ (*4*). Концентрация ПАЦ 5 мас. %, $T = 25°C$.

рассеяния света из-за их седиментационной неустойчивости. Результаты измерений для ПАЦ НВ, МБ и композиции на их основе представлены на рис. 6. Гидродинамические радиусы частиц составили 92 нм для ПАЦ НВ, 126 нм для МБ и 271 нм для композиции ПАЦ НВ–МБ. Видно, что размер частиц для композиций ПАЦ НВ–МБ существенно превышает как размеры частиц ПАЦ НВ, так и размеры частиц МБ, что свидетельствует об образовании ПКК.

Хотя из данных вискозиметрии и динамического рассеяния света следует однозначный вывод о том, что оба исследуемых образца ПАЦ образуют комплексы с частицами МБ, этих данных недостаточно для того, чтобы получить представление о строении комплексов. Строение и свой-

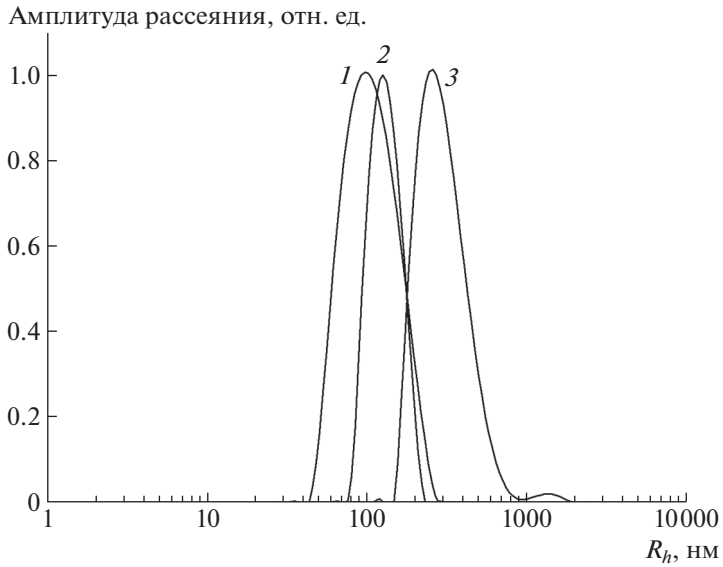


Рис. 6. Распределения по гидродинамическим радиусам частиц для ПАЦ НВ (*1*), МБ (*2*) и композиции ПАЦ НВ–МБ (1 : 1) (*3*). Концентрация ПАЦ 0.1 мас. %, концентрация МБ 0.1 мас. %, угол рассеяния 90°, $T = 25$°C.

ства ПКК определяются соотношением контурной длины цепи полимера и размера коллоидных частиц [28, 29]. Формирование устойчивых комплексов возможно только начиная с некоторой критической длины цепи, обеспечивающей протяженный контакт цепи полимера с частицей, взаимодействие же частиц с короткими цепями приводит к конформациям вида “точечный контакт” и “изгиб”, которые не приводят к образованию комплексов [28, 29]. В случае достаточно длинных цепей возможно образование двух типов комплексов. Различия в их строении обусловлены конформацией макромолекулы, контактирующей с частицей [28, 29]. Первый тип комплексов, называемый компенсационным, характеризуется прилеганием макромолекулы к частице, причем с одной частицей могут связываться и заполнять ее поверхность участки нескольких полимерных цепей. Несвязанные участки цепей полимера обеспечивают седиментационную и агрегативную устойчивость системы. Второй тип комплексов, называемый ламелярным, стабилизирован за счет образования нескольких витков цепи полимера вокруг частицы. Когда контурная длина цепи значительно превышает размер частицы, комплекс может включать несколько частиц, обвитых длинной цепью. Данная конформация может приводить к образованию нерастворимых комплексов, и в таком случае полимер действует как эффективный флокулянт по отношению к коллоидным частицам [30].

Длина звена ПАЦ составляет 0.52 нм [31]. С учетом степени полимеризации исследуемых образцов, контурная длина цепи $L \approx 160$ нм для ПАЦ НВ и ≈1400 нм для ПАЦ ВВ. Линейный размер частиц МБ оценивали по величине гидродинамического радиуса $R_h = 126$ нм, полученной для водной дисперсии МБ. Сравнение величин L и R_h показывает, что контурная длина ПАЦ НВ примерно в 1.3 раза больше линейного размера частиц МБ. Отсюда следует, что длины цепи ПАЦ НВ достаточно для образования протяженного контакта с поверхностью частицы, но недостаточно для того, чтобы обвить частицу МБ. Такое соотношение длины цепи и размера частицы делает возможным образование комплекса, что предотвращает флокуляцию. Взаимодействие цепей ПАЦ НВ с МБ сопровождается образованием комплекса первого типа (рис. 7а), что способствует получению седиментационно устойчивых композиций как в разбавленных, так и в полуразбавленных растворах. В свою очередь контурная длина ПАЦ ВВ примерно в 11 раз больше линейного размера частиц МБ, следовательно, такая цепь способна обвиваться вокруг частиц МБ, а также связывать несколько таких частиц. В этом случае взаимодействие цепей ПАЦ ВВ с МБ приводит к образованию комплекса второго типа (рис. 7б), в результате чего получаются седиментационно неустойчивые системы.

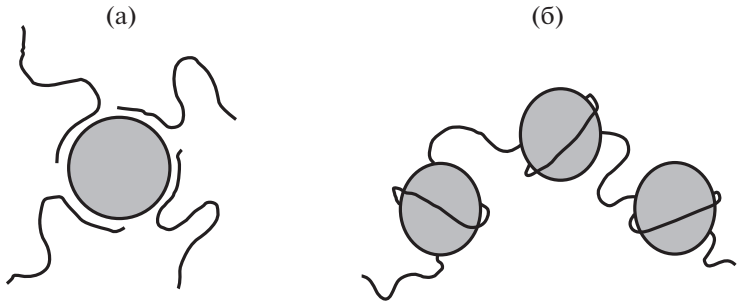


Рис. 7. Предположительная схема строения комплексов ПАЦ НВ–МБ (а) и ПАЦ ВВ–МБ (б) в разбавленном растворе.

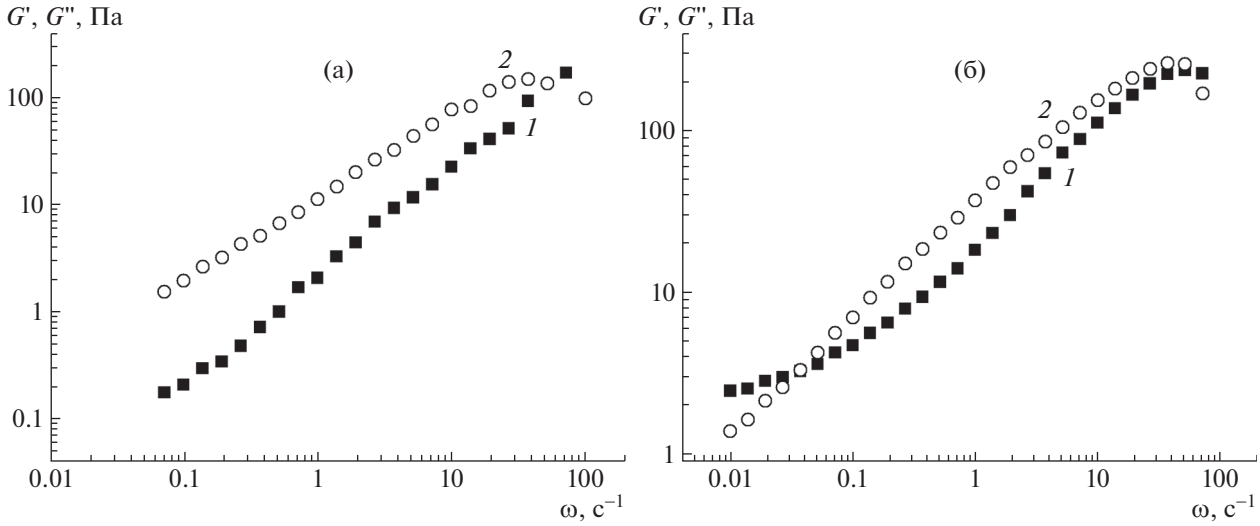


Рис. 8. Частотные зависимости модуля упругости (*1*) и модуля потерь (*2*) для ПАЦ НВ (а) и композиции ПАЦ НВ–МБ, содержащей 1 мас. % МБ, (б) в 0.1 М NaCl. Концентрация ПАЦ НВ 5 мас. %, $T = 25°C$.

Вязкоупругие свойства

Вязкоупругие свойства полуразбавленных растворов ПАЦ и композиций ПАЦ–МБ исследованы методом ротационной реометрии. На рис. 8а представлены частотные зависимости модуля упругости и модуля потерь в логарифмических координатах для 5%-ного водно-солевого раствора ПАЦ НВ. Оба модуля возрастают с увеличением частоты, причем $G' < G''$ практически во всем частотном диапазоне, что соответствует вязкотекучему состоянию системы [32, 33]. В области высоких частот наблюдается пересечение частотных зависимостей G' и G'', а также максимум на частотной зависимости модуля потерь, что соответствует началу перехода системы в высокоэластическое состояние [32, 33]. Для исследуемого раствора ПАЦ НВ модуль упругости $G' \propto \omega^n$, модуль потерь $G'' \propto \omega^m$, где $n = 1$, $m = 0.77$. Согласно литературным данным, для гибкоцепных полимеров в вязкотекучем состоянии $n = 2$, $m = 1$ [32–34]. Полученные нами показатели n и m ниже теоретических значений. По-видимому, это связано с широким ММР у ПАЦ и соответственно широким спектром времен релаксации. Аналогичное ослабление частотных зависимостей для обоих модулей было обнаружено для КМЦ со степенью замещения 0.9 при $C \gg C_e$ ранее [26].

Введение в полуразбавленный раствор ПАЦ НВ добавок микробарита приводило к уменьшению показателей степени частотных зависимостей модуля упругости и модуля потерь: $n = 0.66$, $m = 0.54$ при содержании МБ 0.1 мас. %, $n = 0.71$, $m = 0.56$ при содержании МБ 1 мас. % и $n = 0.69$, $m = 0.52$ при содержании МБ 5 мас. %. Уменьшение показателей степени свидетельствует о дополнительном структурировании систем [32]. Усиление структурирования в полуразбавленных растворах композиций ПАЦ НВ–МБ обусловлено теми же процессами, что и повышение вязкости, т.е. встраиванием частиц МБ в сетку зацепле-

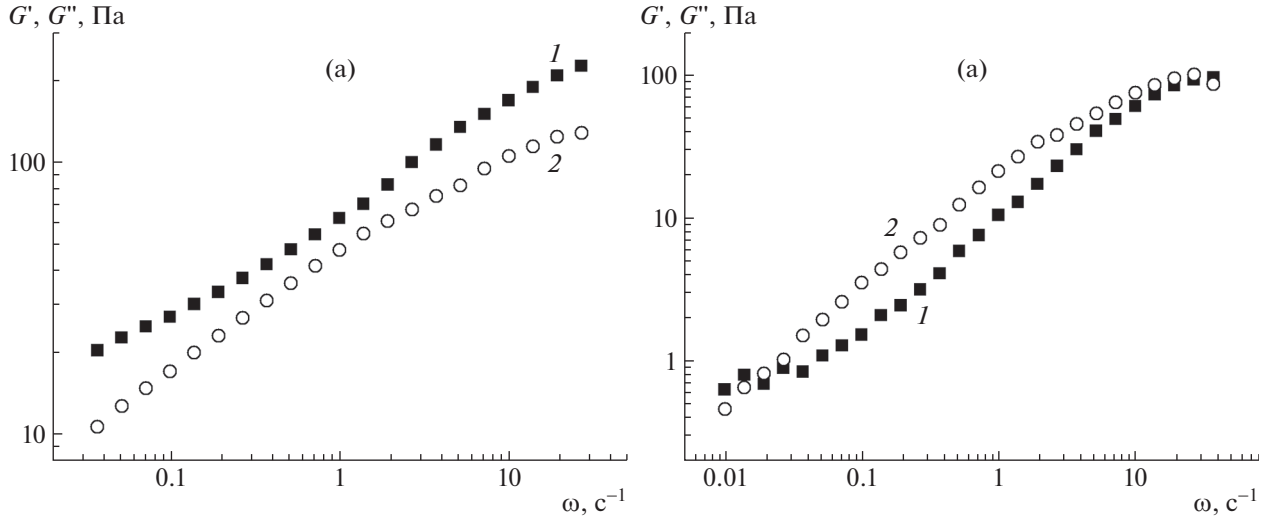


Рис. 9. Частотные зависимости модуля упругости (*1*) и модуля потерь (*2*) для ПАЦ ВВ (а) и композиции ПАЦ ВВ–МБ, содержащей 1 мас. % МБ, (б) в 0.1 М NaCl. Концентрация ПАЦ ВВ 2 мас. %, $T = 25°C$.

ний полуразбавленного раствора ПАЦ с образованием ПКК.

Совершенно иная картина наблюдалась для 2%-ного раствора ПАЦ ВВ (рис. 9а). В этом случае во всем исследованном частотном диапазоне $G' > G''$, что характерно для упруговязкого тела, в то время как для 5%-ного раствора ПАЦ НВ $G' < G''$ (рис. 8а), что соответствует поведению вязкоупругой жидкости. Переход от вязкоупругой жидкости к упруговязкому телу для растворов КМЦ при увеличении концентрации полиэлектролита наблюдали в работе [26], причем концентрация такого перехода уменьшается с повышением молекулярной массы полимера. Таким образом, различия характера вязкоупругих свойств полуразбавленных растворов ПАЦ НВ и ПАЦ ВВ обусловлены различиями молекулярных масс полиэлектролитов и их концентраций в растворах.

Введение в раствор ПАЦ ВВ добавок МБ приводило к кардинальному изменению свойств системы. Так, для композиций ПАЦ ВВ–МБ $G' < G''$ (рис. 9б), как и для композиций ПАЦ НВ–МБ. Кроме того, для всех растворов композиций ПАЦ–МБ на частотных зависимостях модуля упругости проявлялось второе плато при низких частотах (рис. 8б, 9б). Такие плато наблюдались для полиэлектролитных комплексов [35–38], в том числе в работах нашей научной группы для полуразбавленных растворов комплексов полиакриловой кислоты с полистиролсульфонатом натрия [27]. В литературе второе (низкочастотное) плато для модуля упругости связывают со структурированием системы и появлением предела текучести [32]. Кроме того, такое плато наблюдается и для наполненных олигомеров [39], наполненных полимерных расплавов [40, 41], а также наполненных растворов неионогенных полимеров [42]. Отсутствие низкочастотного плато на частотной зависимости модуля потерь позволяет сделать вывод о том, что введение в систему наполнителя влияет в первую очередь на ее упругие свойства [32].

Таким образом, комплексообразование в системе ПАЦ–МБ по-разному влияет на вязкоупругие свойства системы. Введение МБ в полуразбавленный раствор ПАЦ НВ приводит к получению более структурированных по сравнению с ПАЦ систем. В то же время раствор ПАЦ ВВ после добавления МБ остается структурированным, но образование ПКК вызывает существенное уменьшение его упругих характеристик.

Влияние выдерживания композиций на их реологические свойства

Влияние времени выдерживания растворов композиций ПАЦ НВ–МБ на их реологические свойства было исследовано методами ротационной вискозиметрии и ротационной реометрии. На рис. 10 представлены зависимости наибольшей ньютоновской вязкости композиций от времени выдерживания. При введении частиц МБ в полуразбавленный раствор ПАЦ НВ были получены седиментацинно устойчивые в течение двух суток системы, вязкость которых превышала вязкость исходного раствора ПАЦ (на рисунке отмечена горизонтальной линией). Дальнейшее выдерживание композиций приводило к проявлению седиментационной неустойчивости, отделению

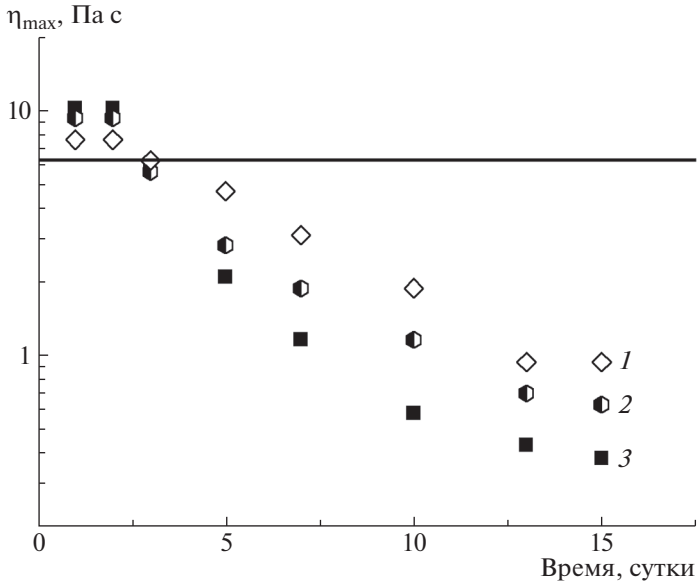


Рис. 10. Зависимости наибольшей ньютоновской вязкости от времени выдерживания для композиций ПАЦ НВ–МБ, содержащих 0.1 (*1*), 1 (*2*) и 5 мас. % МБ (*3*), в 0.1 М NaCl. Концентрация ПАЦ 5 мас. %, $T = 25°C$.

осадка и понижению вязкости растворов до стационарных значений ниже вязкости исходного раствора ПАЦ. Большой промежуток времени (приблизительно 10 суток), в течение которого происходило уменьшение вязкости растворов композиций, можно объяснить рептационным механизмом диффузии в полуразбавленных растворах [43]. В этом случае полимерным цепям требуется значительное время для того, чтобы высвободиться из флуктуационной сетки зацеплений.

Аналогичное поведение наблюдалось нами ранее для водных бессолевых растворов композиций ПАЦ НВ–МБ. В работе [17] нами было обнаружено, что введение добавок МБ в полуразбавленные водные растворы ПАЦ НВ также способствует образованию седиментационно устойчивых в течение двух суток систем, причем увеличение доли МБ в системе закономерно вызывает рост вязкости растворов. Длительное выдерживание водных растворов композиций МБ, как и водно-солевых растворов, приводило к понижению вязкости до значений ниже, чем у исходного раствора ПАЦ НВ. Среднее время выхода наибольшей ньютоновской вязкости на стационарные значения составляло приблизительно 13 суток с момента приготовления растворов как в водных, так и в водно-солевых средах. Сравнение полученных результатов позволяет сделать вывод о том, что введение в растворы композиций ПАЦ НВ–МБ добавки низкомолекулярной соли не влияет на характер изменений их реологических свойств. Данный вывод может иметь практическое значение при создании рецептур промышленных буровых растворов. Это связано с тем, что для различных месторождений концентрации низкомолекулярных солей в породе значительно различаются.

При измерении частотных зависимостей модуля упругости и модуля потерь для растворов при разном времени выдерживания было установлено, что длительное выдерживание композиций способствует появлению существенно более выраженного плато для модуля упругости (рис. 11, кривые *1*, *3*). В то же время на зависимостях модуля потерь (рис. 11, кривые *2*, *4*) низкочастотное плато не проявляется, следовательно, комплексообразование оказывает влияние главным образом на упругие свойства композиций. Увеличение протяженности плато для модуля упругости свидетельствует об усилении структурирования композиций в процессе выдерживания. Данные результаты показывают, что длительное выдерживание композиций ПАЦ НВ–МБ приводит к максимальному связыванию компонентов системы, что в свою очередь вызывает изменение их реологических свойств.

Показатели степени частотных зависимостей обоих модулей ($G' \propto \omega^n$, $G'' \propto \omega^m$) значительно возрастают с течением времени (рис. 12). Для композиций ПАЦ НВ–МБ показатель степени для модуля упругости n изменяется от 0.66–0.76 в первые двое суток, до 1.20–1.37 после 15 суток выдерживания. Для модуля потерь m = 0.52–0.57 в первые двое суток и m = 0.86–0.90 после 15 суток выдерживания. Рост показателей степени вызван

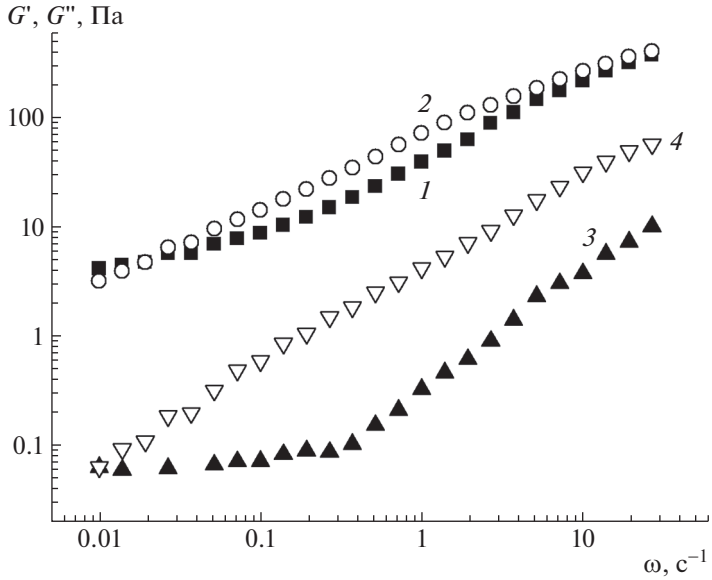


Рис. 11. Частотные зависимости модуля упругости (*1*, *3*) и модуля потерь (*2*, *4*) для композиций ПАЦ НВ–МБ в 0.1 М NaCl после двух (*1*, *2*) и десяти (*3*, *4*) суток выдерживания. Концентрация ПАЦ 5 мас.%, содержание МБ 5 мас.%, $T = 25°C$.

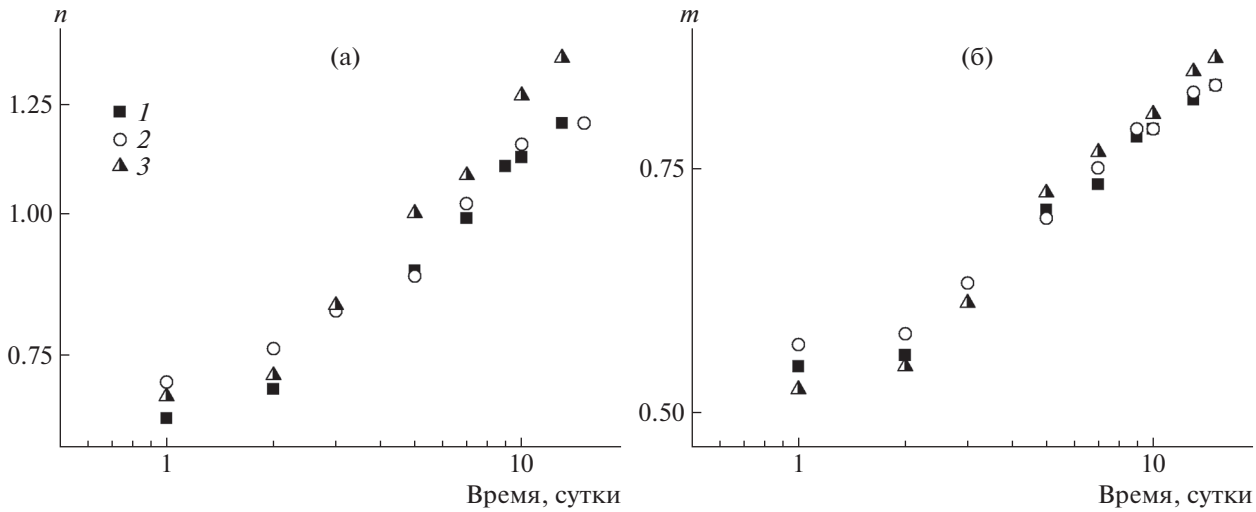


Рис. 12. Зависимости показателей степени частотных зависимостей модуля упругости (а) и модуля потерь (б) от времени выдерживания для композиций ПАЦ НВ–МБ, содержащих 0.1 (*1*), 1 (*2*) и 5 мас. % МБ (*3*), в 0.1 М NaCl. Концентрация ПАЦ 5 мас. %, $T = 25°C$.

уменьшением концентрации компонентов исследуемых систем в процессе седиментации.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Полученные результаты свидетельствуют о том, что введение добавок МБ в полуразбавленные растворы двух исследуемых образцов ПАЦ сопровождается образованием ПКК. В свою очередь комплексообразование в системе ПАЦ–МБ приводит к значительному изменению реологических свойств растворов композиций. Характер этих изменений существенно различается для двух марок ПАЦ, что связано с образованием комплексов различного строения: компенсационных в случае ПАЦ НВ и ламелярных в случае ПАЦ ВВ. В полуразбавленных водно-солевых растворах ПАЦ НВ образование ПКК способ-

ствует повышению вязкости систем и получению седиментационно устойчивых в течение двух суток композиций, для которых затем наблюдается падение вязкости и изменение вязкоупругих характеристик. Во случае ПАЦ ВВ комплексообразование сразу приводит к образованию седиментационно неустойчивых систем, выпадению осадка и понижению вязкости. Сравнение результатов, полученных для композиций на основе ПАЦ НВ в водно-солевых растворах, с полученными нами ранее данными для аналогичных систем в водных бессолевых средах позволяет сделать вывод о том, что введение низкомолекулярной соли не оказывает влияния на характер изменений их реологических свойств.

Полученные результаты подтверждают, что МБ не является инертным утяжелителем для буровых растворов на основе ПАЦ, а также дают возможность пересмотреть традиционные роли двух типов ПАЦ в промышленных буровых растворах: контроль показателя фильтрации с помощью ПАЦ НВ и повышение вязкости систем с использованием ПАЦ ВВ. Так, образование комплексов ПАЦ НВ с частицами МБ, приводящее к росту вязкости композиций, означает, что ПАЦ НВ может применяться для увеличения вязкости буровых растворов. В свою очередь ПАЦ ВВ может служить для контроля показателя фильтрации за счет образования нерастворимых комплексов с частицами МБ.

Работа выполнена в рамках проекта “Современные проблемы химии и физико-химии высокомолекулярных соединений (Госконтракт АААА-А21-121011990022-4).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Othman N.E.A., Ismail F., Aziz A.A., Wahab N.A.* // Biointerface Res. Appl. Chem, 2021. V. 11. № 5. P. 13053.
2. *Wilpiszewska K., Antosik A.K., Schmidt B., Janik J., Rokicka J.* // Polymers. 2020. V. 12. № 11. P. 2447.
3. *Rocha C., Dourado F., Gama M.* // Colloid Surf. A. 2021. V. 617. № 126380.
4. *Katende A., Segar B., Ismail I., Sagala F., Saadiah H.H.A.R.* // J. Petroleum Explor. Product. Technol. 2020. V. 10. № 3. P. 1253.
5. *Maciulaitis R., Keriene J., Yakovlev G., Kizinievica O., Malaiškiene J., Kizinievic V.* // Construct. Building Mater. 2014. V. 73. P. 153.
6. *Elliot J.H., Ganz A.J.* // Rheol. Acta. 1974. V. 13. P. 670.
7. *Lopez C.G., Rogers S.E., Colby R.H., Graham P., Cabral J.T.* // J. Polym. Sci., Polym. Phys. 2015. V. 53. № 7. P. 492.
8. *Грей Дж.Р., Дарли Г.С.Г.* Состав и свойства буровых агентов М.: Недра, 1985.
9. *Dobrynin A.V., Rubinshtein M., Colby R.H.* // Macromoleculecules. 1995. V. 28. № 6. P. 1859.
10. *Li M.C., Wu Q.L., Song K.L., French, A.D., Mei C.T., Lei T.Z.* // ACS Sustainable Chem. Eng. 2018. V. 6. № 3. P. 3783.
11. *Li M.C., Wu Q.L., Song K.L., Qing Y., Wu Y.Q.* // ACS Appl. Mater. Interfaes. 2015. V. 7. № 8. P. 5006.
12. *Dewangan S.K., Sinha S.L.* // Int. J. Fluid Mech. Res. 2017. V. 44. № 3. P. 195.
13. *Cheng R.C., Wang R.H., Cao H.L., Bu Y.H., Cheng Y.F.* // Petroleum Sci. 2007. V. 4. № 1. P. 49.
14. *Srungavarapu M., Patidar K.K., Pathak A.K., Mandal A.* // Appl. Clay Sci. 2018. V. 152. P. 211.
15. *Nascimento D.R., Oliveira B.R., Saide V.G.P., Magalhaes S.C., Scheid C.M., Calcada L.A.* // J. Petroleum Sci. Eng. 2019. V. 182.
16. *Saide V.G.D., de Oliveira B.R., do Nascimento C.S., Borges R.F.D., Scheid C.M., Calcada L.A.* // Brasilian J. Chem. Eng. 2020. V. 38. № 1. P. 47.
17. *Litmanovich E.A., Efremov V.V., Efimova A.A., Zezin S.B.* // Polymer Science B. 2021. V. 63. № 6. P. 894.
18. *Rubinstein M., Colby R.H., Dobrynin A.V.* // Phys. Rev. Lett. 1994. V. 73. № 20. P. 2776.
19. *Horn J.M., Kapelner R.A., Obermeyer A.C.* // Polymers. 2019. V. 11. № 14.
20. *Gao S., Holkar A., Srivastava S.* // Polymers. 2019. V. 11. № 7.
21. *Litmanovich E.A., Syaduk G.V., Lysenko E.A., Zezin A.B., Kabanov A.V., Kabanov V.A.* // Polymer Science A. 2006. V. 48. № 9. P. 997.
22. *Litmanovich E.A., Zakharchenko S.O., Stoichev G.V.* // J. Phys. Chem. B. 2007. V. 111. № 29. P. 8567.
23. *Muthukumar M.* // J. Chem. Phys. 1997. V. 107. № 7. P. 2619.
24. *Тагер А.А.* Физикохимия полимеров. М.: Научный мир, 2007.
25. *Северс Э.Т.* Реология полимеров. М.: Химия, 1966.
26. *Chernova V.V., Valiev D.R., Bazunova M.V., Kulish E.I.* // Russ. J. Phys. Chem. B. 2018. V. 12. P. 701.
27. *Litmanovich E.A., Efremov V.V.* // Polymer Science A. 2019. V. 61. № 6. P. 743.
28. *Netz R.R., Joanny J.F.* // Macromolecules. 1999. V. 32. № 26. P. 9026.
29. *Litmanovich O.E., Litmanovich A.A.* // Polymer Science A. 2007. V. 49. № 4. P. 442.
30. *Litmanovich O.E., Papisov I.M.* // Polymer Science A. 1999. V. 41. № 11. P. 1169.
31. *Lopez C.G., Colby R.H., Cabral J.T.* // Macromolecules. 2018. V. 51. № 8. P. 3165.
32. *Привалко В.П., Новиков В.В., Яновский Ю.Г.* Основы теплофизики и реофизики полимерных материалов. Киев: Наукова думка, 1991.
33. *Ferry J.D.* Viscoelastic Properties of Polymers. New York; London: Wiley, 1980.
34. *Виноградов Г.В., Малкин А.Я.* Реология полимеров. М.: Химия, 1977.

35. *Spiridonov V.V., Panova I.G., Afanasov M.I., Zezin S.B., Sybachin A.V., Yaroslavov A.A.* // Polymer Science B. 2018. V. 60. № 1. P. 116.

36. *Kulichikhin V.G., Ilyin S.O., Mironova M.V., Berkovich A.K., Nifant'ev I.E., Malkin A.Ya.* // Adv. Polym. Technol. 2018. V. 37. № 4. P. 1076.

37. *Marciel A.B., Srivastava S., Tirrell M.V.* // Soft Matter. 2018. V. 14. № 13. P. 2454.

38. *Dreval' V.E., Vasil'ev G.B., Litmanovich E.A., Kulichikhin V.G.* // Polymer Science A. 2008. V. 50. № 7. P. 751.

39. *Malkin A.Ya., Ilyin S.O., Arinina M.P., Kulichikhin V.G.* // Colloid Polym. Sci. 2017. V. 295. № 4. P. 555.

40. *Ilyin S.O., Malkin A.Ya., Kulichikhin V.G., Shaulov A.Yu., Stegno E.V., Berlin A.A., Patlazhan S.A.* // Rheol Acta. 2014. V. 53. P. 467.

41. *Kostyuk A., Ignatenko V., Smirnova N., Brantseva T.* // J. Adhesion Sci. Technol. 2015. V. 29. № 17. P. 1831.

42. *Ilyin S.O., Pupchenkov G.S., Krasheninnikov A.I., Kulichikhin V.G., Malkin A.Ya.* // Colloid J. 2013. V. 75. P. 267.

43. *De Gennes P.G.* // J. Chem. Phys. 1971. V. 55. № 2. P. 572.