

МИНОБРНАУКИ РОССИИ

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования

**«САРАТОВСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ
Н. Г. ЧЕРНЫШЕВСКОГО**

Кафедра полимеров на базе ООО «АКРИПОЛЬ»

**ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА СОПОЛИМЕРОВ АКРИЛАМИДА И
АКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ В КОНЦЕНТРИРОВАННЫХ ВОДНЫХ
РАСТВОРАХ**

АВТОРЕФЕРАТ БАКАЛАВРСКОЙ РАБОТЫ

студентки 4 курса 412 группы

направления 04.03.01 «Химия»

Института химии

Митяниной Полины Александровны

Научный руководитель:

к. х. н., доцент

Т.А. Байбурдов

Зав. кафедрой

д. х. н., профессор

А.Б. Шиповская

Саратов 2026

Введение

Актуальность работы. В современной нефтегазовой отрасли возрастают требования к качеству буровых растворов и технологических жидкостей, применяемых при строительстве скважин.

Особое место среди химических реагентов используемых для регулирования реологических параметров буровых растворов, занимают водорастворимые полиэлектролиты на основе сополимеров акриламида и акриловой кислоты. Данные материалы проявляют высокую эффективность как диспергирующие агенты и стабилизаторы суспензий в широком интервале температурных условий.

Механизм действия таких полимерных модификаторов связан с их способностью к адсорбции на поверхности твердых частиц шлама, что приводит к формированию электростатического барьера и созданию стерических препятствий для коагуляции дисперсной фазы. Это обеспечивает стабильность буровых растворов и предотвращает осаждение выбуренной породы.

Промышленное производство сополимеров акриламида и акриловой кислоты традиционно осуществляется методами радикальной полимеризации в разбавленных растворах, эмульсиях или суспензиях. Однако данные технологии характеризуются существенными недостатками: высокими энергозатратами на удаление растворителя, образованием больших объемов сточных вод, многостадийностью процесса выделения и сушки продукта.

Альтернативным подходом является проведение синтеза в концентрированных водных растворах, что позволяет существенно упростить технологическую схему, снизить энергопотребление и минимизировать экологическую нагрузку.

Вместе с тем, реализация полимеризации концентрированных системах сопряжена с рядом трудностей: высокой начальной вязкостью реакционной среды, сложностью отвода тепла, риском возникновения гель-эффекта и неконтролируемого сшивания макромолекул.

В этой связи представляет научный и практический интерес исследование закономерностей радикальной сополимеризации акриламида с акриловой кислотой в условиях высоких концентраций мономеров с применением окислительно–восстановительных иницирующих систем, позволяющих проводить процесс при умеренных температурах.

Цель работы заключается в установлении закономерностей свободно–радикальной сополимеризации акриламида и акриловой кислоты в концентрированных водных растворах для разработки методики получения сополимеров с заданными реологическими характеристиками.

Были поставлены следующие задачи:

1. Оценка влияния концентрации компонентов окислительно–восстановительной иницирующей системы (персульфат аммония – метабисульфит натрия) на молекулярные параметры и реологические свойства синтезированных сополимеров.

2. Исследовать кинетическую стабильность образцов сополимеров в условиях длительного хранения и применения при повышенных температурах.

3. Определить оптимальные условия синтеза, обеспечивающие получение сополимера с динамической вязкостью не более 2000 мПа с и предельным числом вязкости до 1,5 дл/г.

Объектами исследования служили водорастворимые статистические сополимеры акриламида, акриловой кислоты и акрилата натрия, полученные методом свободно радикальной (со)полимеризации АА, АК, АКNa, в присутствии окислительно–восстановительной иницирующей системы, включающей в себя ПСА и МБNa.

Структура и объём работы. Бакалаврская работа состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, обсуждения результатов, выводов, и списка используемых источников, включающего 40 наименований. Работа изложена на 40 листах машинописного текста, содержит 10 рисунков.

Основное содержание работы

1 Исследование закономерностей радикальной сополимеризации акриламида, акриловой кислоты и акрилата натрия с целью получения образцов сополимеров с заданными свойствами

1.1 Исследование влияния концентрации компонентов иницирующей системы на молекулярные характеристики.

Для разработки методики получения сополимеров акриламида с акриловой кислотой с заданными молекулярными характеристиками необходимо установить количественные закономерности влияния параметров синтеза на молекулярную массу и вязкостные свойства продуктов. В условиях проведения полимеризации в концентрированных водных растворах особую роль играет выбор и оптимизация иницирующей системы, поскольку скорость генерации первичных радикалов напрямую определяет среднюю длину полимерных цепей и, как следствие, эксплуатационные характеристики сополимера. В настоящей работе в качестве иницирующей системы использована окислительно–восстановительная пара «персульфат аммония и метабисульфит натрия», позволяющая проводить процесс при умеренных температурах и обеспечивающая высокую эффективность иницирования. Для выявления роли каждого компонента системы исследование проводили методом последовательного варьирования: на первом этапе варьировали концентрацию окислителя при фиксированном содержании восстановителя, на втором содержании окислителя. При этом все остальные параметры синтеза (суммарная концентрация мономеров, начальная температура, порядок смешения реагентов) поддерживались постоянными для обеспечения сопоставимости результатов. В качестве основных критериев оценки использовали предельное число вязкости, измеряемое в разбавленных водно–солевых растворах и характеризующее молекулярную массу полимера, а также динамическую вязкость концентрированных растворов, определяющую

их технологические свойства при применении в качестве модификаторов буровых растворов.

Сопоставление результатов, позволяют сделать обобщающий вывод о том, что оба компонента окислительно–восстановительной иницирующей системы персульфат аммония и метабисульфит натрия оказывают сопоставимое регулирующее влияние на молекулярную массу и реологические характеристики сополимеров акриламида с акриловой кислотой. Увеличение концентрации любого из компонентов иницирующей системы приводит к снижению предельного числа вязкости и динамической вязкости исходного раствора продукта, что хорошо согласуется с общими закономерностями радикальной полимеризации виниловых мономеров. Практическое значение установленной закономерности заключается в возможности целенаправленного управления свойствами сополимеров путём варьирования соотношения в широком диапазоне. Для получения продуктов с заданными молекулярными параметрами ($\eta_{\text{дин}} < 2000$ мПа·с, $[\eta] < 1,5$ дЛ/г), удовлетворяющими требованиям к модификаторам буровых растворов и диспергаторов суспензий.

1.2 Исследование влияния начальной температуры реакции на кинетические кривые реакции изменения температуры реакционной массы и на свойства полученных сополимеров.

Кинетические кривые изменения температуры реакционной массы от начальной температуры (T_0) реакции, характеризуют кинетику сополимеризации акриламида с акриловой кислотой, полученные при различных начальных температурах реакции и фиксированных концентрациях компонентов иницирующей системы.

Реакция носит ярко выраженный экзотермический характер, что подтверждается повышением температуры реакционной массы относительно начального значения. Анализ кривых показывает, что увеличение начальной температуры приводит к ускорению процесса: индукционный период

сокращается, температура растёт быстрее, и максимум экзотермического эффекта достигается раньше. Это объясняется тем, что скорость распада окислительно–восстановительной иницирующей системы возрастает с температурой в соответствии с уравнением Аррениуса, что увеличивает скорость генерации первичных радикалов и, как следствие, ускоряет иницирование полимерных цепей. Таким образом, начальная температура реакции является эффективным параметром управления кинетикой процесса при сохранении постоянного состава иницирующей системы.

Эксперименты по исследованию влияния начальной температуры реакции на характеристики получаемых сополимеров проводили в интервале температур 15–35 °С при фиксированных концентрациях компонентов иницирующей системы ($[ПСА] 5,7 \cdot 10^{-3}$ моль/л, $[МВNa] 1,3 \cdot 10^{-2}$ моль/л).

Установлено, что увеличение начальной температуры ускоряет процесс сополимеризации, что проявляется в сокращении индукционного периода и более быстром достижении максимума экзотермического эффекта. При этом, в соответствии с теорией радикальной полимеризации, рост температуры иницирования приводит к снижению молекулярной массы макромолекул, что подтверждается экспериментальным падением предельного числа вязкости и динамической вязкости сополимеров.

1.3 Исследование стабильности образцов сополимера

Одним из ключевых требований к сополимерам акриламида и акриловой кислоты, применяемым в нефтегазовой отрасли, является устойчивость к воздействию повышенных температур. В связи с этим была изучена кинетическая стабильность полученных образцов в условиях, моделирующих хранение и эксплуатацию. Термостабильность определяли путём выдержки образцов в термостате при 60 °С в течение 24 часов.

Для оценки изменений молекулярных характеристик измеряли характеристическую вязкость 0,5 % водно–солевых растворов (10 % NaCl) и динамическую вязкость на ротационном вискозиметре Брукфильда при скорости вращения ротора 10 об/мин. Исследование проводили для двух

серий образцов, синтезированных при варьировании концентраций персульфата аммония и метабисульфита натрия соответственно.

Анализ данных показал, что термическая стабильность сополимеров существенно зависит от соотношения компонентов иницирующей системы. В серии с варьированием концентрации метабисульфита натрия наблюдается прямая зависимость: увеличение доли восстановителя способствует повышению устойчивости образцов к термическому воздействию. В то же время, в серии с изменением концентрации персульфата аммония фиксируется обратный эффект: рост концентрации окислителя приводит к снижению стабильности сополимеров.

Установленные закономерности позволяют обоснованно подходить к выбору состава иницирующей системы для обеспечения стабильности продукта в процессе длительного хранения (не менее 48 суток) и применения в условиях повышенных температур.

Заключение

Исследована сополимеризация акриламида и акриловой кислоты в концентрированных водных растворах в присутствии окислительно-восстановительной иницирующей системы и при различных начальных температурах реакции

Выявлена обратная зависимость между концентрацией компонентов окислительно-восстановительной иницирующей системы и молекулярно-массовыми характеристиками сополимеров. Увеличение концентрации компонентов иницирующей системы приводит к снижению предельного числа вязкости и динамической вязкости растворов за счет роста числа активных центров и сокращения длины макроцепи

Повышение начальной температуры синтеза от 15 до 35 °С ускоряет скорость полимеризации. При этом, в соответствии с теорией, рост температуры приводит к снижению конечной молекулярной массы, что подтверждается падением вязкостных характеристик

Анализ стабильности исходных растворов сополимеров при 60 °С показал различное влияние компонентов иницирующей системы

Увеличение концентрации метабисульфита натрия способствует повышению стабильности полимеров. Повышение концентрации персульфата аммония способствует к снижению стабильности полученных сополимеров