

УДК 544.777: 678.744.329

**В.В. Попова, Ю.В. Акулич**

**V.V. Popova, Y.V. Akulich**

Пермский национальный исследовательский политехнический университет

Perm National Research Polytechnic University

## **ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ ОПТИМИЗАЦИИ СОСТАВА ТРЕХКОМПОНЕНТНЫХ АКРИЛАТНЫХ СОПОЛИМЕРОВ**

### **STATEMENT OF THE PROBLEM OF OPTIMIZATION OF THE COMPOSITION OF THREE-COMPONENT ACRYLATE COPOLYMERS**

Для снижения гидродинамического сопротивления турбулентных потоков жидкости в водных средах наиболее часто используются высокомолекулярные ионные и неионогенные сополимеры акриламида, обеспечивающего необходимую гибкость полимерной цепи. Ранее методом радикальной сополимеризации в водном растворе синтезированы трехкомпонентные сополимеры на основе акриламида. При этом экспериментально исследовано влияние соотношения мономерных звеньев акриламида (AA), нитрила акриловой кислоты (НАК) и 2-акриламидо-2-метилпропансульфоновой кислоты (АМПСК) в составе тройного сополимера на его термостойкость, солестойкость, кислотостойкость и оценена их способность к снижению гидродинамического сопротивления течения потока жидкости. Эти результаты позволили перейти к формулировке задачи определения оптимального состава сополимера, минимизирующего его вязкость. В качестве параметров оптимизации принимаются концентрации исходных мономеров (до реакции сополимеризации). Для учета влияния реакции сополимеризации предлагается использовать технику планирования экстремального эксперимента на капиллярном реометре. Линейная двухпараметрическая модель определения вязкости сополимеров позволяет аналитически определить значения оптимальных концентраций компонентов в составе сополимера.

**Ключевые слова:** акрилатные сополимеры, минимальная вязкость, концентрации исходных мономеров, двухпараметрическая область варьирования, планирование эксперимента.

To reduce the hydrodynamic resistance of turbulent fluid flows in aqueous media, high-molecular ionic and non-ionic copolymers of acrylamide are most often used, providing the necessary flexibility of the polymer chain. Acrylamide-based three-component copolymers were synthesized by method of radical copolymerization in an aqueous solution [5, 6]. Herewith, the effect of the ratio of the monomeric units of acrylamide (AA), acrylonitrile (NAA) and 2-acrylamido-2-methylpropane sulfonic acid (AMPS) in the ternary copolymer on its heat resistance, salt resistance, acid resistance and the ability to reduce the hydrodynamic drag of the flow were experimentally investigated. These results allowed us to proceed to the formulation of the problem of determining the optimum composition of a copolymer that minimizes its viscosity. As the optimization parameters, the concentrations of the initial monomers are taken (before the copolymerization reaction). It is proposed to use the technique of planning an extreme experiment on a capillary rheometer to take into account the effect of the copolymerization reaction. A linear two-parameter model for determining the viscosity of copolymers allows one to analytically determine the values of the optimal concentrations of components in the copolymer.

**Keywords:** acrylate copolymers, minimum viscosity, concentrations of initial monomers, two-parameter range of variation, experiment planning.

В настоящее время наблюдается большой интерес к реагентам на основе сополимеров акриламида. Использование данных полимерных соединений для стабилизации буровых растворов в нефтедобывающей и нефтеперерабатывающей промышленности наиболее актуально на сегодняшний день, так как они привлекают внимание исследователей уникальностью своих свойств: растворимостью в водных средах, солестойкостью, кислотостойкостью, термостойкостью, гидролитической устойчивостью. Акрилатные сополимеры способны оказывать высокое противотурбулентное воздействие в водных и водно-органических средах – они обеспечивают снижение потерь на трение на 50–60 % по сравнению с необработанной водой.

Более стойкими в условиях солевой агрессии являются сополимеры акриламида с объемными заместителями в боковой цепи, такие как сополимеры АА с 2-акриламидо-2-метилпропансульфоновой кислотой и ее натриевой солью, 2-акриламидо-3-метилбутеноатом натрия, а также с диацетонакриламидом [1, 2]. Наличие звеньев, содержащих  $-C\equiv N$ -группы в боковой цепи полиакриламида, увеличивает термостойкость сополимера. Для достижения достаточной стабильности бурового раствора при повышенных температурах (термическом гидролизе) должен быть правильно подобран диапазон соотношений анионных и неионогенных фрагментов макромолекулы сополимера.

Многие авторы в своих работах изучали основные закономерности полимеризации и сополимеризации сульфокислотных мономеров, а также свойства водных растворов синтезированных полимеров [3, 4]. Ранее, на основе изученных работ, была подобрана методика синтеза водорастворимых сополимеров 2-акриламидо-2-метилпропансульфокислоты (АМПСК), акриламида (АА) и нитрила акриловой кислоты (НАК) в водной среде и получены образцы с различным содержанием мономеров – АА (55–80 %), АМПСК (5–30 %) и НАК (5–30 %). Также были изучены их основные физико-химические свойства: характеристическая вязкость, термосолестойкость, кислотостойкость и способность к снижению гидродинамического сопротивления течению потока жидкости [5, 6].

Опытно-промышленные испытания полимеров и сополимеров являются очень трудоемкой и затратной процедурой [7]. Поэтому существует необходимость создания такой математической модели, с помощью которой можно определить оптимальное соотношение исходных мономеров [АА]: [НАК]: [АМПСК] в составе сополимера, а также быстро рассчитать вязкость и плотность исследуемого раствора сополимера.

## Методы исследования

### *1. Определение вязкости и молекулярной массы сополимеров*

О молекулярной массе терполимеров судили по значениям характеристической вязкости  $[\eta]$  на основании уравнения Марка – Куна – Хаувинка

$[\eta] = KM_{\eta}^a$ . Измерения проводили методом капиллярной вискозиметрии с помощью вискозиметра ВПЖ-1 с  $d_k = 0,54$  мм в 0,5 М NaCl при  $T = 30$  °С. Далее строили линейные концентрационные зависимости  $\eta_{уд}/C_n = f(C_n)$ , где  $C_n$  – концентрация терполимера. При экстраполяции полученных прямых к нулевой концентрации находили характеристическую вязкость терполимеров  $[\eta]$ :

$$[\eta] = \lim (\eta_{уд}/C_n), \text{ при } C_n \rightarrow 0. \quad (1)$$

Среднемассовую молекулярную массу  $\bar{M}_w$  терполимеров определяли методом динамического светорассеяния на приборе ZetaPALS (Brookhaven Inst. Co, USA). Обработку результатов проводили с помощью программного обеспечения Particle Solutions ver. 3.0 (Brookhaven Inst. Co).

### **2. Термогравиметрический анализ**

Исследования термостойкости и термических превращений сополимеров проводили с использованием термогравиметрического анализатора TGA/DSC 1 (METTLER-TOLEDO, Швейцария) в интервале температур 20–1000 °С в атмосфере воздуха. Для этого предварительно высушенные образцы исследуемых сополимеров измельчали до порошкообразного состояния.

### **3. Спектрофотометрический метод исследования**

Чтобы максимально точно изучить устойчивость синтезированных сополимеров к гидролизу, а также к присутствию солей и кислот, исследуемые образцы подвергали действию высоких температур, а затем сравнивали полученные результаты исследований для исходных и термически обработанных растворов сополимеров. Для проверки на устойчивость к гидролизу готовили водные растворы терполимеров (трехкомпонентных сополимеров), массовая доля терполимера в которых составляла 1 %. Далее растворы терполимеров помещали в открытом стеклянном бюксе в стальной автоклав, оснащенный герметичной тефлоновой ячейкой, и термостатировали при  $T = 180$  °С в течение 5 ч. Гидротермально обработанные растворы использовали в ходе дальнейших анализов.

Для оценки поведения синтезированных полимерных добавок в реальных условиях термосолевой агрессии исследовали устойчивость полученных терполимеров к солям кальция, поскольку именно эти соли содержатся в пластовых водах в больших количествах. Устойчивость терполимеров к солям кальция оценивали спектрофотометрическим методом, который основан на измерении коэффициента светопропускания 1%-ных водных растворов сополимеров: исходных и после гидротермальной обработки при температуре 180 °С – при добавлении к ним рассчитанных количеств хлорида кальция. В качестве образца сравнения использовали 1%-ный раствор сополимера: исходный и после гидротермальной обработки при  $T = 180$  °С – без добавок

хлорида кальция. Измерения проводили при  $\lambda = 255$  нм, соответствующей максимуму поглощения растворов терполимеров относительно воды.

Устойчивость к кислотам также оценивали фотометрически. В ходе данного анализа измеряли коэффициент светопропускания ( $T, \%$ ) 1%-ных водных растворов образцов сополимеров [AA]: [НАК]: [АМПСК] в буферных растворах с рН 6,86, 4,01 и 3,56 при добавлении  $\text{CaCl}_2$  до 70 г/л. В качестве образца сравнения использовали 1%-ные водные растворы терполимеров в соответствующих буферных растворах без добавок хлорида кальция.

#### 4. Исследование гидродинамических свойств

Способность полученных терполимеров снижать гидродинамическое сопротивление течению потока жидкости оценивалась на экспериментальном лабораторном стенде ЭЛС-ПТ-230. Схема используемого в работе капиллярного реометра представлена на рисунке.

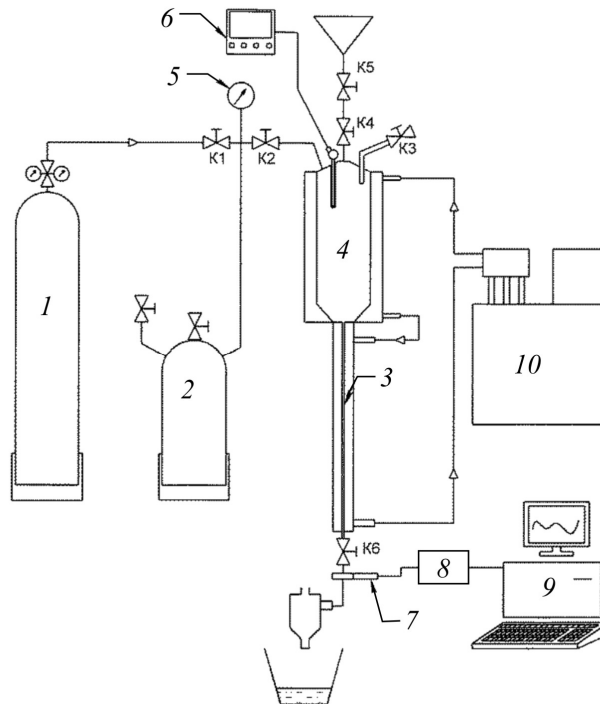


Рис. Схема турбулентного капиллярного реометра [6]

Основой данного капиллярного реометра является капилляр 3 диаметром 1,2 мм и длиной 850 мм. Течение жидкости в капилляре осуществляется под внешним давлением от 1 до 120 атм. Капилляр и емкость для исследуемой жидкости 4 оборудованы рубашкой, через которую из термостата 10 циркулирует полиметилсилоксановая термостатирующая жидкость марки

ПМС-100. Контроль температуры исследуемой жидкости осуществляется термопарой и вторичным прибором Термодат-12К5 6.

Гидродинамическую эффективность терполимеров оценивали по относительной величине снижения гидродинамического сопротивления DR [8, 9]. Относительная величина DR является мерой снижения энергетических затрат на перекачку полимерного раствора по сравнению с исходным растворителем (дистиллированной водой). На экспериментальном образце лабораторного стенда измеряли время истечения чистого растворителя – воды и растворов полимера различной концентрации при одинаковых заданных перепадах давления между концами трубки  $\Delta P_s = \Delta P_p = \text{const}$ . Значение DR рассчитывали по формуле

$$DR = (1 - t^2p/t^2s) \cdot 100 \%, \quad (2)$$

где  $t_s$  и  $t_p$  – время истечения фиксированного объема чистого растворителя и раствора терполимера соответственно через капилляр в турбулентном режиме течения.

Оценку эффективности действия сополимеров в снижении гидродинамического сопротивления проводили по величине снижения гидродинамического сопротивления раствора терполимера на единицу концентрации при его бесконечном разбавлении [9]. Измерения проводили при избыточном давлении 8 МПа и температуре 25 °С,  $Re = 28\ 670$ .

5. Постановка задачи оптимизации состава исследуемых тройных сополимеров

В качестве критерия оптимизации на основании правила смеси химически не взаимодействующих компонентов принимается линейная функция вязкости сополимера от различных объемных концентраций исходных мономеров (до реакции сополимеризации):

$$\nu = \sum_{k=1}^3 \xi_k \cdot \nu_k, k = \overline{1,3}, \quad (3)$$

где  $\xi_k$ ,  $\nu_k$  – объемное содержание (концентрация)  $k$ -го мономера и его вязкость соответственно. Поскольку между величинами  $\xi_k$ ,  $k = \overline{1,3}$ , существует очевидная связь в виде равенства

$$\sum_{k=1}^3 \xi_k = 1, \quad (4)$$

то независимыми параметрами оптимизации являются только два, например первые два.

Кроме соотношения (4), на величины  $\xi_k$ ,  $k = \overline{1,3}$ , наложены ограничения, обусловленные техническими требованиями, такими как термостойкость, солестойкость, кислотостойкость. Анализ влияния технических ограничений на концентрацию исходных мономеров показал, что прямоугольная область варьирования определена неравенствами

$$a_k \leq \xi_k \leq b_k, k = 1, 2. \quad (5)$$

Значения границ в (5) представлены в таблице.

Значения коэффициентов в неравенствах (5)

$a_1$	$b_1$	$a_2$	$b_2$
55	75	10	30

Математическая формулировка задачи оптимизации дается соотношением

$$v(\xi_1, \xi_2) \Rightarrow \min, a_k \leq \xi_k \leq b_k, k = 1, 2. \quad (6)$$

Применение методики планирования экстремального эксперимента [10] на капиллярном вискозиметре позволяет получить критерий оптимизации в виде полинома

$$v(\xi_1, \xi_2) = c_1 + c_2 \xi_1 + c_3 + c_4 \xi_2 + c_5 \xi_1 \xi_2. \quad (7)$$

Следовательно, оптимальные значения концентраций исходных мономеров следующие:

$$\xi_1 = \frac{c_4}{c_5}; \xi_2 = \frac{c_2}{c_5}; \xi_3 = 1 - \frac{c_2 + c_4}{c_5}. \quad (8)$$

### Выводы

Показано, что образцы сополимеров с мольным соотношением мономеров [AA]: [НАК]: [АМПСК] = (50–100): (0–20): (0–30) являются устойчивыми к термической деструкции в атмосфере воздуха до 200 °С. Также установлено, что в гидротермальных условиях при температуре 180 °С в течение 5 ч устойчивость тройных сополимеров [AA]: [НАК]: [АМПСК] к гидролизу повышается с увеличением содержания в них звеньев АМПСК.

Определено, что тройные сополимеры с мольным соотношением мономеров [AA]: [НАК]: [АМПСК] = (55–75): (15): (10–30) исходные и гидротермально обработанные (при 180 °С в течение 5 ч) устойчивы к растворам

$\text{CaCl}_2$  с концентрацией до 70 г/л (7 мас. %) при содержании звеньев АМПСК выше 20 моль %.

Устойчивость тройных сополимеров с мольным соотношением мономеров  $[\text{AA}]: [\text{НАК}]: [\text{АМПСК}] = (55-75): (15): (10-30)$  к растворам  $\text{CaCl}_2$  с концентрацией до 70 г/л при рН среды 3,56–6,85 сохраняется при содержании звеньев АМПСК не менее 20 моль %.

Также установили, что увеличение концентрации сополимера сопровождается ростом эффекта снижения гидродинамического сопротивления до некоторого максимального значения ( $\text{DR}_{\text{max}}$ ) при оптимальной концентрации ( $\text{C}_{\text{опт}}$ ), а при дальнейшем увеличении содержания сополимера в турбулентном потоке происходит монотонное снижение эффекта. Максимальное значение  $\text{DR}_{\text{max}}$  для полученных сополимеров находится в интервале 70–80 %.

Таким образом, анализ полученных данных показывает, что существует возможность улучшения вязкостных свойств сополимеров посредством подбора оптимальной концентрации исходных мономеров, однако необходимо математическое моделирование ввиду трудоемкости экспериментальных исследований.

Исходя из экспериментальных данных термогравиметрического и спектрофотометрического анализа можно определить технологические границы, которые оказывают существенное влияние на выбор оптимального соотношения концентраций исходных мономеров: Тройные сополимеры с мольным % содержанием  $[\text{AA}]: [\text{НАК}]: [\text{АМПСК}]$  соответственно  $[55-75]: [15]: [10-30]$  проявляют лучшее стабилизирующее действие, обладают высокой кислотоустойчивостью и термосолестойкостью.

В результате вышеприведенных исследований установлены два независимых фактора: концентрация АА и АМПСК. Далее на основе этих данных с учетом граничных условий будет построена линейная двухфакторная математическая модель с помощью метода планирования эксперимента [10] и определены оптимальные значения концентраций исходных мономеров и минимальной вязкости исследуемых образцов.

### Список литературы

1. Маер Ж.А. Синтез и исследование свойств сополимеров сульфоамидокислот с акриламидом и нитрилом акриловой кислоты – универсальных стабилизаторов бентонитовых дисперсий. – Ярославль, 1998. – С. 25.

2. Антонович О.А. Радикальная сополимеризация акриламида с солями 2-акриламидо-2-метилпропансульфонокислоты в различных средах. – Казань, 2005. – С. 133.

3. Каморин Д.М. Радикальная гомофазная (со) полимеризация аминокосодержащих (мет) акриловых мономеров и свойства полученных полимеров. – Нижний Новгород, 2015. – С. 129.

4. Швейкина Ю.Е. Синтез анионоактивных полиэлектролитов реакциями гидролиза и сульфометилирования сополимеров акриламида и нитрила акриловой кислоты в водной среде и некоторые области их применения. – Ярославль, 1999. – С. 154.

5. Исследование влияния состава тройного сополимера акриламида, нитрила акриловой кислоты и 2-акриламидо-2-метилпропансульфоновой кислоты на его устойчивость к термосолевой агрессии / А.И. Нечаев, И.И. Лебедева, В.А. Вальцифер, В.Н. Стрельников. – 2016. – С. 16.

6. Нечаев А.И., Лебедева И.И., Васильева О.Г. Эффект снижения гидродинамического сопротивления турбулентного водного потока сополимерами акриламида, нитрила акриловой кислоты и 2-акриламидо-2-метилпропансульфоновой кислоты. – 2016. – С. 16.

7. Промышленные испытания полимерной добавки «Виол», снижающей гидродинамическое сопротивление нефти / Г.В. Несын, Н.М., Полякова В.Н. Манжай [и др.] // Нефтяное хозяйство. – 1995. – № 5/9. – С. 81–82.

8. Антитурбулентная присадка суспензионного типа на основе полимеров высших  $\alpha$ -олефинов / Г.В. Несын, Ю.В. Сулейманова, Н.М. Полякова, Г.П. Филатов // Известия Томского политехнического университета. – 2006. – Т. 309, № 3. – С. 112–115.

9. Roles of drag reducing polymers in single-and multi-phase flows / A. Abubakar, T. Al-Wahaibi, Y. Al-Wahaibi [et al.] // Chemical Engineering research and Design. – 2014. – Vol. 92. – P. 2153–2181.

10. Адлер Ю.П., Маркова Е.В., Грановский Ю.В. Планирование эксперимента при поиске оптимальных условий. – М.: Наука, 1976. – 278 с.

Получено 13.06.2018

**Акулич Юрий Владимирович** – профессор кафедры «Теоретической механики и биомеханики», доктор физико-математических наук, факультет прикладной математики и механики, Пермский национальный исследовательский политехнический университет, e-mail: y.akulich@yandex.ru;

**Попова Валерия Владимировна** – магистрант, факультет прикладной математики и механики, Пермский национальный исследовательский политехнический университет, e-mail: iamlerapopova@yandex.ru.