

سنتز و شناسایی هموپلیمر و کوپلیمر پایه اکریل آمید و کاربرد آنها در سیال حفاری پایه آبی

حسین بی‌آزار^۱، مهدی عبداللهی^{۱*} و علیرضا نصیری^۲

۱- گروه مهندسی فرآیندهای پلیمریزاسیون، دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه تربیت مدرس، تهران، ایران

۲- پژوهشکده مهندسی نفت، پردیس توسعه صنایع بالادستی، پژوهشگاه صنعت نفت، تهران، ایران

تاریخ پذیرش: ۱۳۹۷/۱۲/۲۱

تاریخ دریافت: ۱۳۹۷/۴/۱۲

چکیده

هموپلیمر اکریل آمید و کوپلیمر اکریل آمید/استایرن جهت کاربرد در سیال حفاری پایه آبی با روش کوپلیمری شدن مایسلی سنتز شدند. نتایج طیف FTIR و NMR نشان دادند که هموپلیمر و کوپلیمر با موفقیت سنتز شدند. روش کوپلیمری شدن مایسلی به ایجاد قطعات مونومر آب‌گریز در زنجیر مونومر آب‌دوست منجر می‌شود. بنابراین، طول قطعات مونومر آب‌گریز با روش نظری و درصد تبدیل واکنش‌ها با روش وزن‌سنجی محاسبه شدند. از گرانیوی‌سنج لوله موئین آبلود برای به‌دست آوردن گرانیوی کاهش‌یافته محلول‌های رقیق پلیمرها استفاده شد و سپس وزن مولکولی متوسط گرانیوی پلیمرها توسط روابط تجربی محاسبه شد. نتایج نشان داد که مقادیر درصد تبدیل و وزن مولکولی به‌دست آمده برای هموپلیمر بیشتر از کوپلیمر است. این مشاهدات به افزایش احتمال واکنش‌های انتقال به سطح‌فعال در کوپلیمری شدن مایسلی نسبت داده شد. گرانیوی ظاهری محلول‌های آبی حاوی پلیمرهای سنتز شده با استفاده از گرانیوی‌سنج بروکفیلد به‌دست آمد. نتایج گرانیوی‌سنجی نشان داد که علی‌رغم وزن مولکولی بیشتر هموپلیمر اکریل آمید، در شرایط مشابه، گرانیوی محلول‌های حاوی کوپلیمر بیشتر است. این رفتار به تجمعات آب‌گریز واحدهای استایرنی در زنجیرهای کوپلیمر اکریل آمید/استایرن نسبت داده شد. از پلیمرها در سه غلظت مختلف در فرمولاسیون سیال حفاری پایه آبی استفاده شد و آزمون‌های رئولوژی و اتلاف سیال برای دو حالت قبل و بعد از ۱۶ hr چرخش حرارتی در دمای ۱۲۰ °C روی سیال‌های حفاری ساخته شده انجام شد. نتایج نشان دادند که هر دو نمونه سنتز شده باعث افزایش خواص رئولوژی سیال حفاری پایه آبی می‌شوند هر چند که حضور و افزایش مقدار هموپلیمر به‌دلیل وزن مولکولی بیشتر، باعث بهبود بیشتر خواص رئولوژی و اتلاف سیال نسبت به نمونه‌های حاوی کوپلیمر می‌شود. هرچند که خواص رئولوژی سیال در حضور نمک و پس از اعمال حرارت کاهش یافت اما مقایسه نتایج نشان داد که سیال حاوی کوپلیمر، به‌دلیل قابلیت تشکیل شبکه فیزیکی ناشی از تجمعات آب‌گریز، توانایی بیشتری در حفظ خواص رئولوژی دارد.

کلمات کلیدی: اکریل آمید/استایرن، کوپلیمری شدن مایسلی، سیال حفاری پایه آبی، گرانیوی، اتلاف سیال

مقدمه

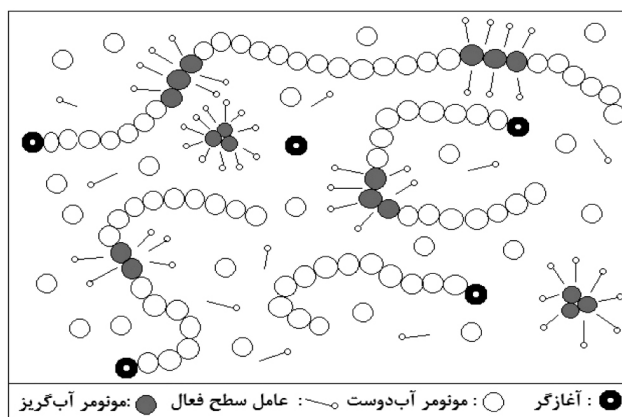
سیال حفاری برای حفاری چاه‌های نفت و گاز مانند خون برای بدن انسان تلقی می‌شود. این سیال به شکل یک پراکنش کلوییدی است که از سه فاز سیال ماتریس، فاز جامد و فاز شیمیایی تشکیل شده است [۱]. سیالات حفاری پایه آبی مخلوطی از آب، بنتونیت، غلظت‌دهنده، کاهنده اصطکاک و روان‌کننده هستند و با نام گل حفاری رواج دارند. مهم‌ترین وظایف گل حفاری خارج کردن کنده‌های حاصل از فرآیند حفاری، تشکیل کیک صافی در دیواره چاه به منظور پایداری چاه و مسدود کردن حفره‌ها، خنک‌کننده و روان‌کننده مته حفاری و کاهنده اصطکاک بین مته و دیواره است [۲]. با افزایش عمق چاه، مقاومت حرارتی یکی از مشخصه‌هایی می‌شود که در شرایط کاربری دما و فشار بالا باید به آن توجه نمود [۳]. مسئله دیگر وجود انواع نمک‌ها در محل حفاری است که گاهی غلظت آنها تا چندین هزار ppm نیز می‌رسد [۴]. مورد دیگر رفتار رئولوژی سیال است که باید به صورت رقیق‌شونده در برابر برش عمل نماید [۵ و ۶].

پلیمرهای محلول در آب یکی از افزودنی‌های رایج در سیال حفاری پایه آبی هستند که به واسطه حجم هیدرودینامیکی بالایی که ایجاد می‌کنند، می‌توانند خواصی همچون افزایش گرانشی، کاهش افت فشار جریان و جلوگیری از ژل شدن سیال در دمای بالا را امکان‌پذیر کنند [۴]. پلی‌اکریل‌آمید جزئی آبکافت‌شده با قابلیت انحلال در آب و وزن مولکولی بالا قادر است تا به محض قرارگیری در آب، به راحتی زنجیرهای خود را از هم باز کند و با شعاع هیدرودینامیکی بالایی که به وجود می‌آورد باعث افزایش موثر گرانشی شود [۷ و ۸]. مسئله‌ای که در مورد پلی‌اکریل‌آمید جزئی آبکافت‌شده وجود دارد این است که این پلیمر در برابر شرایط عملیاتی دشوار (دمای و غلظت بالای نمک)،

مقاومت خوبی ندارد [۸].

قرارگیری تعداد اندکی گروه‌های آب‌گریز در زنجیرهای پلیمری آبدوست، باعث پیدایش خواص منحصر به فردی در خواص رئولوژی و پایداری زنجیرها در شرایط مختلف دما، pH، حضور نمک و ... می‌شود [۸ و ۹]. غلظت مشخصی از پلیمرهای موردنظر که به پلی‌اکریل‌آمید اصلاح‌شده با مونومر آب‌گریز (HMPAM) معروف هستند، با تشکیل تجمعاتی میان گروه‌های آب‌گریز در محلول آبی، باعث ایجاد ساختار شبکه‌های فیزیکی سه‌بعدی میان زنجیرها می‌شود که نتیجه آن، افزایش قابل ملاحظه‌ای در گرانشی محلول است [۱۰]. مطالعات انجام شده نشان دادند که علاوه بر ماهیت و غلظت مونومر آب‌گریز استفاده شده، ریزساختار کوپلیمرهای سنتر شده اهمیت زیادی در تعیین خواص رئولوژی و پایداری این پلیمرها دارد [۵ و ۱۱]. ریزساختار مورد نظر زنجیرهای کوپلیمر تجمعی با استفاده از روش کوپلیمری‌شدن مناسب قابل کنترل است. یکی از روش‌های رایج سنتر HMPAM، کوپلیمری‌شدن مایسلی است [۷]. در این روش انحلال مونومر آب‌گریز به کمک مایسل‌های حاصل از عامل سطح فعال صورت می‌پذیرد (شکل ۱).

پلیمری‌شدن در فاز آبی آغاز و زنجیرهای در حال رشد به صورت تصادفی وارد مایسل‌های حاوی مونومر آب‌گریز نیز می‌شوند. به این ترتیب کوپلیمری با ساختار چندقطعه‌ای شامل قطعه‌های کوچک از واحدهای کومونومر آب‌گریز در کنار قطعه‌های بزرگ اکریل‌آمید (AM) سنتر می‌شود به نحوی که این قطعات به تناوب در ساختار زنجیر اصلی تکرار می‌شوند (شکل ۱) [۷]. طول قطعات آب‌گریز با توجه به عواملی مانند مقدار امولسیفایر و غلظت مونومر آب‌گریز تعیین می‌شود. طرحی از این روش در شکل ۱ آورده شده است.



شکل ۱ طرحی از کopolyمیری شدن مایسلی مونومر آب‌دوست در کنار مونومر آب‌گریز

از الزامات استفاده از HMPAM در کاربردهای صنعتی است، زیرا هرچند افزایش مقدار استایرن در ساختار زنجیر باعث افزایش تجمع‌های فیزیکی آب‌گریز و در نتیجه افزایش گرانش می‌شود، ممکن است باعث نامحلول شدن زنجیرهای سنتز شده در آب نیز شود. تا آنجا که اطلاع داریم استفاده از کopolyمیر چندقطعه‌ای اکریل‌آمید/استایرن در سیال حفاری پایه آبی و ارزیابی رفتار آن در برابر اعمال حرارت و شرایط نمکی، تا به حال گزارش نشده است. هدف اصلی کار حاضر، سنتز و شناسایی هموپلیمر و کopolyمیر چندقطعه‌ای بر پایه اکریل‌آمید و استفاده از پلیمرهای سنتز شده در سیال حفاری پایه آبی و مطالعه و مقایسه رفتار هموپلیمر اکریل‌آمید با کopolyمیر چندقطعه‌ای اکریل‌آمید/استایرن است. برای این منظور، هموپلیمر اکریل‌آمید و کopolyمیر اکریل‌آمید/استایرن سنتز شدند و پس از شناسایی پلیمرهای سنتز شده، خواص محلول‌های آبی حاوی آنها نیز مورد مطالعه قرار گرفت. از طیف‌سنجی‌های FTIR و NMR برای شناسایی ساختار پلیمرهای سنتز شده و از گرانش‌سنجی محلولی، برای به‌دست آوردن وزن مولکولی استفاده شد. درصد تبدیل واکنش به‌روش وزن‌سنجی و طول قطعات آب‌گریز استایرن در ساختار کopolyمیر نیز به‌کمک روابط نظری به‌دست آمدند. از گرانش‌سنجی بروکفیلد نیز برای مطالعه رفتار پلیمرهای سنتز شده در محلول آبی استفاده شد.

پژوهش‌های قبلی نشان دادند که طول قطعات آب‌گریز، با میانگین تعداد مونومرهای آب‌گریز موجود در هر مایسل (NH) برابر است [۴]:

$$N_H = \frac{C_{HM} - C_{HM}^{aq}}{(C_S - cmc)/N_{agg}} \quad (1)$$

پلیمری شدن رادیکالی اکریل‌آمید و استایرن در بسیاری از پژوهش‌های قبلی مورد مطالعه قرار گرفته است [۵ و ۱۲-۱۴]. نسبت فعالیت اکریل‌آمید (r_{AM}) و استایرن (r_{St}) در حلالی از مخلوط آب و ترشیو بوتیل‌الکل مورد مطالعه قرار گرفته است و مقادیر $r_{St}=2/93$ و $r_{AM}=0/78$ گزارش شده است [۱۴]. سنتز کopolyمیرهای اکریل‌آمید/استایرن به‌روش کopolyمیری شدن مایسلی با موفقیت در پژوهش‌های قبلی انجام شده است [۵ و ۱۲-۱۴]. در یکی از این مطالعات کopolyمیرهایی با طول قطعات متفاوت از استایرن سنتز شده است [۱۲]. نتایج نشان دادند که افزایش طول قطعات استایرنی موجود در ساختار زنجیرهای کopolyمیر سنتز شده با مقدار ثابت از کومونومر استایرن، گرانش محلول‌های آبی حاوی این کopolyمیرها افزایش می‌یابد هرچند که آزمون حلالیت نشان داد این روند باعث کاهش حلالیت زنجیرها شده است. این تغییر در گرانش محلول‌های حاصل به تجمع‌های قطعات آب‌گریز زنجیرها با یکدیگر و تشکیل ساختاری فیزیکی سه بعدی میان آنها ارتباط داده شد. نتایج نشان داد که وجود توازن در مقدار و طول قطعات آب‌گریز

داخل ظرف واکنش اضافه شدند و به مدت ۳۰ min تحت همزدن با همزن مغناطیسی قرار گرفتند. در مرحله بعد، ۲۰ mg آمونیوم پرسولفات به محلول اضافه شد و همزدن ادامه پیدا کرد. پس از انحلال آمونیوم پرسولفات، ظرف واکنش کاملاً درزبندی شد و به مدت ۳۰ min با گاز نیتروژن هوازدایی شد. سپس ظرف واکنش به مدت ۸ hr در حمام آب با دمای ۶۰ °C قرار گرفت. سپس واکنش با افزودن مقادیر اندکی از هیدروکینون متوقف شد. محصول واکنش با اضافه کردن مقادیر اضافی از استون رسوب داده شد. برای خالص سازی، محصول رسوب داده شده در ۵۰ cc آب حل شد و دوباره با مقادیر اضافی از استون رسوب داده شد. این چرخه دو بار دیگر نیز تکرار شد. محصول نهایی به مدت ۲۴ hr در آون خلاء در دمای ۶۰ °C خشک شد. طرحی از سازوکار این واکنش در شکل ۲ آورده شده است.

آزمون های شناسایی

درصد تبدیل یا C (%) واکنش های پلیمری شدن به روش وزن سنجی و با استفاده از رابطه (۲) محاسبه شد [۱۲] (جدول ۱).

$$C(\%) = \frac{P}{M} \times 100\% \quad (2)$$

از این پلیمرها در فرمولاسیون سیال حفاری پایه آبی استفاده شد و خواص رئولوژی و اتلاف سیال آنها در غلظت های متفاوت از پلیمرها و در شرایط ناپایدار دمایی و غلظت بالای نمک بررسی شد.

بخش تجربی

مواد

اکریل آمید (AM، خلوص ۹۹/۹٪)، استایرن (St)، خلوص ۹۹/۹٪، آمونیوم پرسولفات (APS، خلوص ۹۹/۹٪) و سدیم کلراید (NaCl) از شرکت مرک خریداری شدند. مونومرها با استفاده از روش های مناسب خالص سازی شدند [۱۲]. سدیم دودسیل سولفات (SDS) (با خلوص ۹۹/۹٪) به عنوان عامل سطح فعال از شرکت دانه جونگ خریداری شد. استون (خلوص ۹۹٪) از شرکت دکتر مجللی تهیه شد. در واکنش ها نیز از آب دوبار تقطیر شده استفاده شد. سنتر هموپلیمر اکریل آمید و کوپلیمر اکریل آمید/

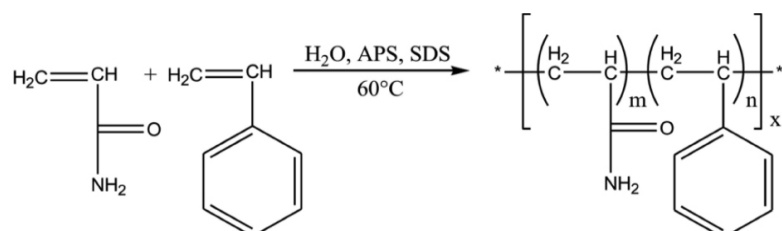
استایرن

ابتدا مقادیر از پیش تعیین شده از مونومر AM (و St در مورد کوپلیمر) به همراه ۰/۸۹ g از سدیم دودسیل سولفات (جدول ۱) به ۴۰ cc آب در

جدول ۱ دستورالعملی واکنش های همو- و کوپلیمری شدن AM و St به همراه درصد تبدیل هر واکنش (C(%))

کد واکنش*	اکریل آمید (AM)	استایرن (St)	تبدیل (C)
	g (mol%)	mg (mol%)	%
P ₁	۱/۲ (۱۰۰)	۰ (۰)	۹۴
P ₂	۱/۱۷۰۲ (۹۸/۲۹)	۲۹/۸ (۱/۷۱)	۸۹

* در هر دو واکنش از ۰/۸۹ g سدیم دودسیل سولفات به عنوان عامل سطح فعال و ۷۲ mg آمونیوم پرسولفات به عنوان آغازگر استفاده شده است. مقدار آب استفاده شده، ۴۰ cc بود.



شکل ۲ واکنش کوپلیمری شدن اکریل آمید و استایرن به روش کوپلیمری شدن مایسلی

که در رابطه بالا K و a ضرایب مارک-هووینک برای جفت پلیمر و حلال استفاده شده هستند که به صورت تجربی به دست می‌آیند. در اکثر کارهای مشابه به دلیل غلظت کم کومونومر آب‌گریز، از تاثیر حضور آن بر وزن مولکولی صرف نظر شده است. ثوابت K و a برای پلی‌اکریل‌آمید حل شده در محلول ۰/۱ مولار از NaCl و در دمای 25°C طبق رابطه (۷) گزارش شده است [۱۷]. در این کار نیز از محلول ۰/۱ مولار NaCl برای اندازه‌گیری گرانیوی کاهش یافته استفاده شد.

$$[\eta] = 9.33 \times 10^{-3} \bar{M}_v^{0.75} \quad (7)$$

برای اندازه‌گیری مقدار گرانیوی ظاهری محلول‌های آبی حاوی پلیمرهای سنتز شده در این تحقیق نیز از گرانیوی سنج بروکفیلد مدل NDG-4 استفاده شد. این آزمون در دمای اتاق و سرعت برشی $2/55 \text{ s}^{-1}$ انجام شد. پلیمرهای سنتز شده با سه غلظت متفاوت، در فرمولاسیون سیال حفاری پایه آبی استفاده شدند و تاثیر آن بر خواص رئولوژی و اتلاف سیال مورد بررسی قرار گرفت. در این آزمون‌ها یک بار از آب شیر و بار دیگر از آب دریا (آب حاوی ۴٪ نمک NaCl) استفاده شد. همچنین برای مشاهده تاثیر پلیمرهای سنتز شده بر مقاومت حرارتی سیالات ساخته شده، سیالات حفاری ساخته شده به مدت ۴ hr تحت چرخش حرارتی در دمای 120°C قرار گرفتند و مورد آزمون‌های مشابه قرار گرفتند. فرمولاسیون سیالات ساخته شده شامل: ۳۵۰ cc آب شیر (یا آب حاوی ۴٪ NaCl در مورد سیال آب دریا)، ۰/۵ gr کربنات سدیم (سودا اش)، ۱۵ g بنتونیت، ۰/۵ g بی کربنات سدیم و سه غلظت متفاوت از P_1 و P_2 بود. خواص رئولوژی نمونه‌ها بر اساس استاندارد API در شرایط دمای ثابت محیط، توسط دستگاه گرانیوی سنج دوار Fann35 اندازه‌گیری شد. مدلی که اغلب برای نشان دادن خواص جریان سیال حفاری استفاده می‌شود، مدل پلاستیک بینگهام است که نشان می‌دهد سیال پس از اعمال یک

طول قطعات استایرنی تشکیل شده در کوپلیمر اکریل‌آمید/ استایرن سنتز شده به روش کوپلیمری شدن مایسلی (P_2) با استفاده از رابطه ۱ به دست آمد. برای استفاده از این رابطه، مقدار C_{HM}^{aq} برای St در دمای 60°C برابر با $0/47 \text{ g/L}$ آب [۱۵] و مقدار cmc برای سدیم‌دودسیل‌سولفات برابر $9/6 \text{ mM}$ [۱۶] در دمای واکنش جاگذاری شدند. مقدار N_{agg} نیز برای سدیم‌دودسیل‌سولفات برابر با ۶۲ قرار داده شد [۱۶]. به این ترتیب با توجه به مقادیر استفاده شده از St و سدیم‌دودسیل‌سولفات در واکنش P_2 ، طول قطعات استایرنی (N_H) در زنجیرهای تشکیل شده برابر با ۳ به دست آمد.

برای شناسایی گروه‌های عاملی پلیمرهای سنتز شده از طیف‌سنجی FTIR و NMR استفاده شده است. آزمون FTIR با قرص‌های KBr و با استفاده از دستگاه Perkin-Elmer در محدوده اعداد موجی $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$ انجام شد. طیف‌سنجی $^1\text{H-NMR}$ با استفاده از دستگاه ۵۰۰ MHz ساخت شرکت Bruker Advance و در حلال D_2O انجام شد. از گرانیوی سنج لوله موئین آبلود برای اندازه‌گیری گرانیوی محلول‌های آبی رقیق از پلیمرهای سنتز شده و محاسبه وزن مولکولی متوسط گرانیوی (\bar{M}_v) به کمک داده‌های گرانیوی کاهش یافته (η_{red}) و گرانیوی ذاتی ($[\eta]$) استفاده شد [۱۷].

$$\frac{\eta}{\eta_s} = \frac{t}{t_s} \quad (3)$$

$$\eta_{red} = \frac{\left(\frac{\eta}{\eta_s} - 1\right)}{c} = \frac{\eta_{sp}}{c} \quad (4)$$

$$\frac{\eta_{sp}}{c} = [\eta] + k_H [\eta]^2 c \quad (5)$$

این روابط نشان می‌دهند با برون‌یابی نمودار η_{red} یا η_{sp}/c بر حسب غلظت در غلظت صفر، مقدار گرانیوی ذاتی از عرض از مبدا نمودار به دست خواهد آمد. از مقدار گرانیوی ذاتی برای تعیین متوسط وزن مولکولی گرانیوی با استفاده از رابطه مارک-هووینک استفاده می‌شود [۱۷] (رابطه ۶).

$$[\eta] = K \bar{M}_v^a \quad (6)$$

استفاده شد.

نتایج و بحث

درصد تبدیل واکنش‌ها با استفاده از روش وزن‌سنجی رابطه ۲ محاسبه شد. نتایج محاسبات در جدول ۱ ارائه شده است. طبق نتایج، هر دو واکنش تا درصدهای تبدیل بالا پیشرفت داشته‌اند، هر چند که مقدار درصد تبدیل واکنش هموپلیمر بیشتر بوده است. نتایج مشابه مبنی بر کاهش درصد تبدیل با ورود کومونومر آب‌گریز به واکنش کوپلیمری شدن مایسلی، در سایر مطالعات نیز گزارش شده است [۱۲ و ۱۳]. این امر به افزایش احتمال واکنش‌های انتقال و اختتام در مایسل‌های آب‌گریز به دلیل تعداد کم مونومر و تعداد زیاد عوامل سطح فعال و در نتیجه واکنش‌های انتقال به سطح فعال نسبت داده شد [۱۳].

برای شناسایی ساختار و گروه‌های عاملی پلیمرهای سنتز شده از طیف‌سنجی FTIR استفاده شد. طیف‌های هر دو نمونه P₁ (خط توپر) و P₂ (خط چین) در شکل ۳ آورده شده است. به دلیل مقدار کم استایرن موجود در واکنش P₂، نشانی از پیک‌های مشخصه حلقه آروماتیک در طیف این نمونه دیده نمی‌شود. حضور استایرن در ساختار کوپلیمر با ارزیابی گرانی‌های محلول‌های آبی حاوی کوپلیمر در بخش‌های بعدی اثبات خواهد شد.

تنش ابتدایی اضافی، که ناشی از نیروهای الکتروشمیایی جاذب درون سیال است، جریان می‌یابد [۱۸]:

$$\tau = \tau_y + \mu_p \dot{\gamma}^n \quad (8)$$

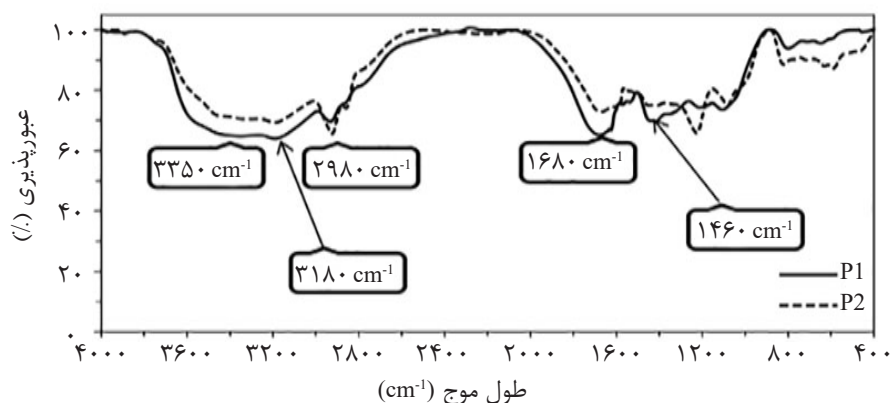
در رابطه بالا τ_y نشان‌دهنده این تنش ابتدایی اضافی (تنش تسلیم) و قسمت دوم رابطه یعنی $\mu_p \dot{\gamma}^n$ (تنش پلاستیک) نیز نشان‌دهنده سهمی است که گرانیروی پلاستیک در ایجاد مقاومت در برابر جریان و حرکت سیال دارد. این بخش به دلیل اصطکاک مکانیکی موجود میان ذرات جامد و فاز مایع در سیال حفاری به وجود می‌آید. در رئولوژی سیال حفاری بر اساس استاندارد API، سه پارامتر گرانیروی ظاهری (AV، برحسب سانتی پواز)، گرانیروی پلاستیک (PV، برحسب سانتی پواز) و تنش تسلیم (YP، برحسب Ib/100ft²) سیال با استفاده از رابطه‌های زیر به دست می‌آیند [۱۸]:

$$AV = 0.5 \times \theta_{600} \quad (9)$$

$$PV = \theta_{600} - \theta_{300} \quad (10)$$

$$YP = \theta_{300} - PV \quad (11)$$

مقدار اتلاف سیال نیز با استفاده از دستگاه صافی فشاری فیلترپرس API انجام شد. در این آزمون مقدار سیال عبور داده شده از کاغذ صافی در حالت استاتیک و در دمای محیط و فشار ۶۹۰ kPa (۱۰۰ psi)، طی زمان ۳۰ min اندازه‌گیری می‌شود [۵]. برای این کار از کاغذ صافی واتمن شماره ۵۰



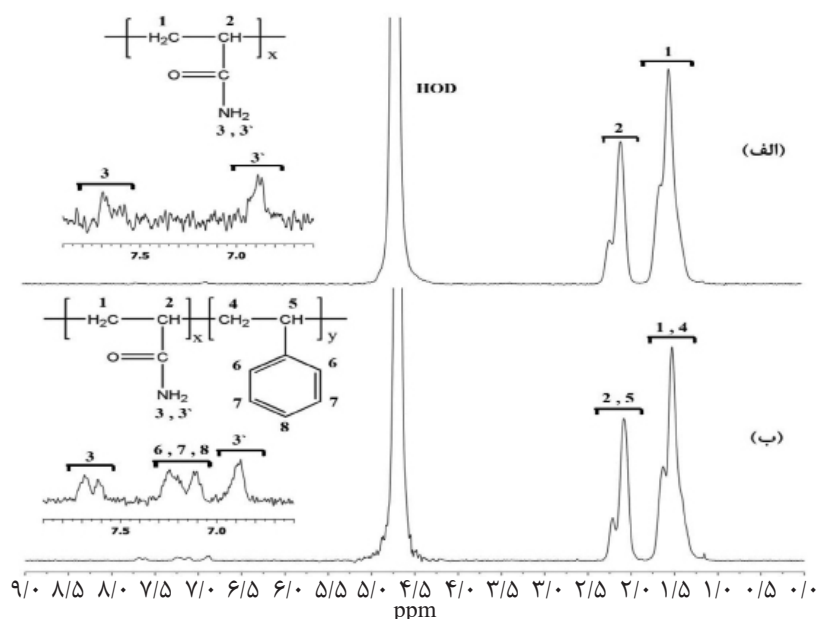
شکل ۳ طیف FTIR نمونه‌های P1 (خط توپر) و P2 (خط چین)

حلال آب دوتره (D_2O) است. همچنین پیک قوی موجود در ۴/۷ ppm مربوط به حلال (HOD) است. پیک مشخصه کومونومر استایرن نیز در محدوده جابه‌جایی شیمیایی ۷ ppm تا ۷/۳ ظاهر شده است. این پیک، مشخصه پروتون‌های حلقه فنیلی استایرن است. بنایران نتایج نشان دادند که همو- و کوپلیمر مربوطه با موفقیت سنتز شدند.

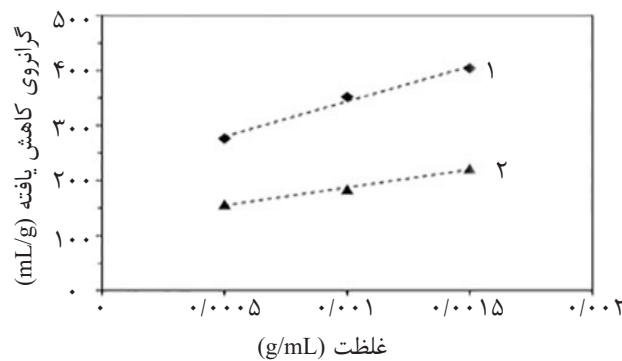
گرانروی ذاتی نمونه‌ها با اندازه‌گیری گرانروی کاهش‌یافته محلول‌های آبی رقیق با استفاده از گرانروی‌سنج آبلود در سه غلظت متفاوت از نمونه‌ها شکل ۵ و رسم نمودار آن برحسب غلظت، طبق رابطه ۵ به‌دست آمد. با استفاده از داده‌های گرانروی ذاتی هر نمونه و رابطه مارک-هووینک رابطه ۶ و مقادیر تجربی گزارش شده برای دو ثابت K و a برای جفت پلیمر و حلال استفاده شده [۱۷]. وزن مولکولی متوسط گرانروی (\bar{M}_v) برای هر نمونه محاسبه شد (جدول ۲). نتایج نشان داد که وزن مولکولی نمونه هموپلیمر بیش از دو برابر، نمونه کوپلیمر به‌دست آمده است. این نتایج را می‌توان به واکنش‌های انتقال به عوامل سطح فعال در نمونه‌های سنتز شده به‌روشن کوپلیمری‌شدن مایسلی نسبت داد [۱۷].

پیک‌های قوی و پهن ظاهر شده در اعداد موجی 3350 و 3180 cm^{-1} به‌ترتیب مربوط به ارتعاشات متقارن و نامتقارن گروه‌های آمینی و پیک موجود در 1680 cm^{-1} مربوط گروه کربونیل موجود در اکریل‌آمید هستند. همچنین پیک‌های موجود در 1550 ، 2940 و 1460 cm^{-1} به‌ترتیب مربوط به ارتعاشات خمشی گروه‌های آمین و ارتعاشات کششی و خمشی گروه‌های متیلنی هستند [۱۵]. با توجه به پیک‌های شناسایی شده در طیف می‌توان استنباط نمود واکنش پلیمری‌شدن با موفقیت در هر دو واکنش انجام شده است.

طیف ^1H-NMR نمونه‌های سنتز شده در شکل ۴ آورده شده است و تمامی پیک‌ها به‌کمک اعداد به پروتون‌های موجود در ساختار تخصیص داده شدند. با توجه به طیف، پیک قوی موجود در محدوده جابه‌جایی‌های شیمیایی ۱/۲ تا ۱/۷ ppm به گروه‌های متیلن (CH_2) و پیک قوی موجود در محدوده ۱/۹ تا ۲/۳ ppm به گروه‌های متین (CH) سازنده زنجیر اصلی پلیمرها تخصیص داده می‌شود. همچنین پیک مربوط به پروتون‌های آمینی گروه آمید در ۶/۸ تا ۷/۷ ppm ظاهر شده‌اند. علت ضعف این پیک‌ها تبادل پروتون‌های گروه آمید با



شکل ۴ طیف‌های NMR نمونه‌های (الف) P_1 و (ب) P_2



شکل ۵ نمودار تغییرات گرانروی کاهش یافته برحسب غلظت پلیمر محلول در آب حاوی ۰/۱ مولار NaCl در دمای ثابت محیط

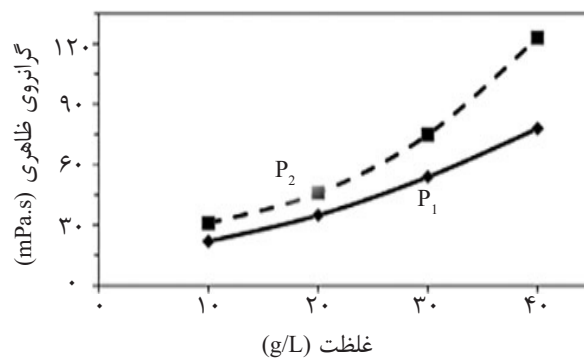
جدول ۲ نتایج گرانروی ذاتی $[\eta]$ ، وزن مولکولی متوسط گرانروی (\bar{M}_v) و ضریب همبستگی (R^2) منحنی خطی نمودارهای رسم شده در شکل ۴

R^2	(\bar{M}_v) (g/mol)	$[\eta]$	کد نمونه
		(mL/g)	
۰/۹۸۸	$۶/۶ \times ۱۰^۵$	۲۱۵/۶۹	P1
۰/۹۹۰	$۳/۱ \times ۱۰^۵$	۱۲۲/۶۷	P2

وزن مولکولی پلیمر پایه اکریل آمید استفاده شده است. پلیمرهای P_۱ و P_۲ با سه غلظت متفاوت در فرمولاسیون دو نوع سیال حفاری پایه آبی به ترتیب بر پایه آب بدون نمک (آب شیر) و آب حاوی ۰/۴ NaCl استفاده شد و به همراه سیال فاقد پلیمرهای سنتز شده (سیال پایه)، قبل (BHR) و بعد از چرخش حرارتی (AHR) تحت آزمون رئولوژی قرار گرفتند. نتایج به دست آمده از این آزمون به کمک روابط (۹)، (۱۰) و (۱۱) به پارامترهای گرانروی ظاهری، شدند که مقادیر آنها برای سیالهای بر پایه آب شیر و آب دریا جدول ۳ آورده شده است.

هر چند مقادیر مناسب خواص رئولوژیکی سیال حفاری ممکن است با توجه به نوع سیال، نوع شیل و خواص مورد نظر برای حفاری متفاوت باشد، اما طبق استاندارد صنعت نفت آمریکا (API) هر چقدر مقادیر گرانروی ظاهری (AV)، گرانروی پلاستیک (PV) و تنش تسلیم (YP) به ترتیب به اعداد ۲۰ cP، ۱۵ cP و ۳۵ Ib_f/100ft² نزدیک تر باشد، سیال مورد نظر مطلوب تر خواهد بود.

نتایج گرانروی ظاهری محلولهای آبی حاوی پلیمرهای سنتز شده که با استفاده از گرانروی سنج بروکفیلد به دست آمده است در شکل ۶ ارائه شده است. نتایج نشان دادند که با افزایش غلظت هر یک از پلیمرها، گرانروی ظاهری محلول آبی افزایش می یابد. این مورد نشان دهنده تاثیر مثبت پلیمرهای سنتز شده بر افزایش خواص گرانروی محلولهای آبی است. هر چند که نتایج وزن مولکولی پلیمرها نشان داد که وزن مولکولی نمونه P_۱ بیش از دو برابر وزن مولکولی P_۲ است، اما مقایسه نتایج گرانروی محلولهای آبی حاوی این دو پلیمر در غلظت های یکسان شکل ۶ نشان می دهد که نمونه حاوی کوپلیمر اکریل آمید/ استایرن (P_۲) باعث افزایش بیشتر گرانروی ظاهری محلول شده است. این رفتار به دلیل تجمعات آب گریز تشکیل شده میان زنجیرهای پلیمر، ناشی از قطعات استایرنی در ساختار زنجیر است [۱۲]. بنابراین این نتایج نشان دهنده حضور کومونومر استایرن در نمونه P2 و تاثیر بیشتر تجمعات آب گریز میان زنجیرهای پلیمر بر افزایش گرانروی محلول آبی، نسبت به



شکل ۶ تغییرات گرانیوی ظاهری محلول آبی برحسب غلظت پلیمرهای سنتز شده در دمای محیط و سرعت برشی ثابت $2/55 \text{ s}^{-1}$

جدول ۳ داده‌های گرانیوی ظاهری، گرانیوی پلاستیک، تنش تسلیم و اتلاف سیال نمونه‌های سیال حفاری تحت آزمون

اتلاف سیال (mL)		تنش تسلیم ($\text{Ib}/100\text{ft}^2$)		گرانیوی پلاستیک (cP)		گرانیوی ظاهری (cP)		نوع سیال
AHR	BHR	AHR	BHR	AHR	BHR	AHR	BHR	
۴۸	۱۸/۵	۸	۸	۸	۴	۱۲	۸	سیال پایه آب شیر
۱۵	۱۴/۵	۷	۴۳	۷	۷	۱۰/۵	۲۸/۵	سیال پایه آب شیر + ۰/۲۱ وزنی P ₁
۱۰/۲	۱۱/۵	۱۱	۹۰	۱۰	۷۳	۱۵/۵	۱۱۸	سیال پایه آب شیر + ۰/۰۴ وزنی P ₁
۱۲/۵	۱۱/۷	۱۶	۷۰	۹	۶۵	۱۷	۱۰۰	سیال پایه آب شیر + ۰/۰۷ وزنی P ₁
۱۶/۵	۱۹	۷	۲۱	۶	۵	۹/۵	۱۵/۵	سیال پایه آب شیر + ۰/۲۱ وزنی P ₂
۱۳/۳	۱۳/۸	۷	۳۷	۹	۱۰	۱۲/۵	۲۸/۵	سیال پایه آب شیر + ۰/۰۴ وزنی P ₂
۱۴/۵	۱۳/۷	۱۰	۹۱	۶	۲۴	۱۱	۶۹/۵	سیال پایه آب شیر + ۰/۰۷ وزنی P ₂
-	۱۸۸	۱۲	۲۱	۵	۵	۱۱	۱۵/۵	سیال پایه آب دریا (حاوی ۰/۴ NaCl)*
۵۷	۷۰	۰	۰	۹	۷	۹	۷	سیال پایه آب دریا + ۰/۲۱ وزنی P ₁
۲۳/۵	۱۹	۲۱	۰	۱۶	۲۲	۲۶/۵	۱۶	سیال پایه آب دریا + ۰/۰۴ وزنی P ₁
۱۶/۲	۱۳/۵	۱۰	۵۹	۱۳	۱۸	۱۸	۴۷/۵	سیال پایه آب دریا + ۰/۰۷ وزنی P ₁
۴۵	۱۰۳	۳	۲	۳	۱۳	۴/۵	۱۴	سیال پایه آب دریا + ۰/۲۱ وزنی P ₂
۲۷	۲۴/۵	۳	۰	۴	۱۸	۵/۵	۱۶	سیال پایه آب دریا + ۰/۰۴ وزنی P ₂
۲۳/۵	۱۱/۵	۲	۵	۷	۱۶	۸	۱۸/۵	سیال پایه آب دریا + ۰/۰۷ وزنی P ₂

در فرمولاسیون سیال حفاری دارد [۲۲]. همچنین این نتایج نشان می‌دهند که نمونه P₁ خواص رئولوژی سیال بر پایه آب شیر را بیش از نمونه P₂ دستخوش تغییر کرده است. این افزایش بیشتر خواص رئولوژی در نمونه حاوی هموپلیمر نشان می‌دهد نقش افزایش وزن مولکولی در تغییر خواص رئولوژی سیال حفاری بر پایه آب شیر، بیش از تاثیر حضور تجمعات آب‌گریز میان زنجیرهای پلیمر است.

همچنین در این استاندارد مقدار اتلاف سیال (FL) کمتر از ۱۵ mL خوب و مقدار کمتر از ۱۰ mL عالی تعریف شده است [۲۱]. نتایج موجود در جدول ۳ نشان می‌دهد که حضور و افزایش مقدار پلیمرهای P₁ و P₂ در فرمولاسیون سیال حفاری، باعث افزایش مقدار پارامترهای رئولوژی سیال (گرانیوی و تنش تسلیم) شده است. این افزایش در خواص رئولوژی نشان از موثر بودن حضور این افزودنی‌های پلیمری

بررسی تاثیر نمک بر عملکرد پلیمرهای سنتز شده، در سیال حفاری پایه آبی، مقایسه خواص رئولوژی سیال های آب شیر و آب دریا نیز انجام شد و سه پارامتر AV_{ST} ، PV_{ST} و YP_{ST} به صورت مقدار هر پارامتر در سیال آب دریا نسبت به مقدار همان پارامتر در آب شیر (در حالت قبل از چرخش حرارتی) محاسبه و در جدول ۵ نمایش داده شد. نتایج ارائه شده در جدول ۵ نشان می دهد که مقدار هر سه پارامتر AV_{ST} ، PV_{ST} و YP_{ST} در سیال حاوی کوپلیمر (نمونه P_2)، بیشتر بوده و در نتیجه توانایی این سیال در حفظ خواص رئولوژی در حضور نمک، بیش از سیال مشابه حاوی هموپلیمر بوده است. نتایج آزمون اتلاف سیال در جدول ۳ ارائه شده است. این نتایج نیز نشان از موثر بودن پلیمرهای سنتز شده در فرمولاسیون سیال حفاری پایه آبی دارند. با توجه به جدول ۳ مشاهده می شود که با حضور و افزایش مقدار پلیمرها، اتلاف سیال کاهش می یابد. همچنین مشاهده شد در حالت کلی مقادیر اتلاف سیال به دست آمده برای سیال حفاری حاوی هموپلیمر اکریل آمید (نمونه P_1) کمتر است؛ بنابراین می توان استنباط کرد که همچون خواص رئولوژی سیالات حفاری، وزن مولکولی پلیمر استفاده شده، مهم ترین مشخصه پلیمر پایه اکریل آمید در کاهش پارامتر اتلاف سیال است [۱۸].

جدول ۵ مقادیر پارامترهای AV_{ST} ، PV_{ST} ، YP_{ST} و FL_{ST} نمونه های سیال حفاری آزمون شده قبل از چرخش حرارتی (BHR)

مقدار پلیمر (% وزنی)			کد نمونه	پارامتر*
۰/۷	۰/۴	۰/۲۱		
۰/۴۸	۰/۱۴	۰/۲۵	P_1	AV_{ST}
۰/۲۷	۰/۵۶	۰/۹	P_2	
۰/۲۸	۰/۳۰	۱	P_1	PV_{ST}
۰/۶۷	۱/۸۰	۲/۶	P_2	
۰/۸۴	۰	۰	P_1	YP_{ST}
۰/۰۵	۰	۰/۱۰	P_2	
۱/۱۵	۱/۵۶	۴/۸۳	P_1	FL_{ST}
۰/۸۴	۱/۷۸	۵/۴۲	P_2	

* S/T نشان دهنده نسبت مقدار هر پارامتر در سیال آب دریا نسبت به مقدار همان پارامتر در سیال آب شیر

این مورد می تواند به دلیل غلظت کمتر پلیمرهای P_1 و P_2 در سیال های حفاری ساخته شده نسبت به محلول های آبی مورد آزمون و یا اختلال در تشکیل تجمعات آب گریز به دلیل حضور مواد تشکیل دهنده سیال حفاری همچون بی کربنات سدیم و یا بنتونیت باشد [۴]. نتایج موجود در جدول ۳ نشان می دهد که به صورت نسبی خواص رئولوژی سیال های ساخته شده، پس از چرخش حرارتی کاهش یافته است. برای دید بهتر نسبت به مقدار این اتلاف، نسبت مقدار هر پارامتر بعد از چرخش حرارتی (AHR) به مقدار آن قبل از چرخش حرارتی (BHR)، برای سیال بر پایه آب شیر در جدول ۴ محاسبه شده و با زیر نویس A/B مشخص شده است.

هر قدر این پارامتر بزرگ تر باشد نشان دهنده این است که سیال حفاری خواص خود را در برابر حرارت بهتر حفظ نموده است. نتایج نشان داده شده در جدول ۴ نشان می دهند که هر سه پارامتر $AV_{A/B}$ ، $PV_{A/B}$ و $YP_{A/B}$ به دست آمده برای سیال حفاری حاوی پلیمر P_2 ، در بیشتر موارد دارای مقادیر بزرگ تری هستند. این مورد نشان می دهد که وجود تجمعات آب گریز میان زنجیرهای کوپلیمر اکریل آمید/استایرن (نمونه P_2)، باعث افزایش مقاومت حرارتی سیال حفاری شده است. برای

جدول ۴ مقادیر پارامترهای $AV_{A/B}$ ، $PV_{A/B}$ ، $YP_{A/B}$ و $FL_{A/B}$ نمونه های سیال حفاری بر پایه آب شیر

مقدار پلیمر (% وزنی)			کد نمونه	پارامتر*
۰/۷	۰/۴	۰/۲۱		
۰/۱۷	۰/۱۳	۰/۳۷	P_1	$AV_{A/B}$
۰/۱۶	۰/۴۴	۰/۶۱	P_2	
۰/۱۴	۰/۱۴	۱	P_1	$PV_{A/B}$
۰/۲۵	۰/۹۰	۱/۲	P_2	
۰/۲۳	۰/۱۲	۰/۱۶	P_1	$YP_{A/B}$
۰/۱۱	۰/۱۹	۰/۳۳	P_2	
۱/۰۷	۰/۸۹	۱/۰۳	P_1	$FL_{A/B}$
۱/۰۶	۰/۹۶	۰/۸۷	P_2	

* A/B نشان دهنده نسبت مقدار هر پارامتر بعد از چرخش حرارتی (AHR) به مقدار آن پارامتر قبل از چرخش حرارتی (BHR)

زیاد عامل سطح فعال در مایسل‌ها نسبت داده شد. نتایج گرانروی‌سنجی نشان دادند که علی‌رغم وزن مولکولی بیشتر زنجیرهای هموپلیمر اکریل‌آمید، گرانروی ظاهری محلول‌های آبی حاوی کوپلیمر، به دلیل تشکیل تجمعات آب‌گریز میان زنجیرها بیشتر است. پلیمرهای سنتز شده با سه غلظت متفاوت در فرمولاسیون سیال‌های حفاری پایه آب شیر و آب دریا (آب حاوی ۴٪ نمک NaCl) استفاده شدند و تاثیر حضور آنها بر خواص رئولوژی و اتلاف سیال، در دو حالت قبل و بعد از چرخش حرارتی بررسی شد. نتایج به دست آمده از این آزمون‌ها نشان دادند که حضور پلیمرهای سنتز شده باعث افزایش مقدار پارامترهای رئولوژی (گرانروی و تنش تسلیم) می‌شوند. مقایسه نتایج سیال‌های حفاری ساخته شده پس از اعمال چرخش حرارتی و حضور ۴٪ نمک در سیال نشان داد که توانایی سیال حاوی کوپلیمر اکریل‌آمید/ استایرن در حفظ خواص رئولوژی و اتلاف سیال، بیش از سیال مشابه حاوی هموپلیمر اکریل‌آمید است. این مورد نیز به توانایی این پلیمر در ایجاد تجمعات آب‌گریز میان گروه‌های آب‌گریز و تشکیل ساختار سه بعدی فیزیکی میان زنجیرها نسبت داده شد.

علائم و نشانه‌ها

N_H : میانگین تعداد مونومرهای آب‌گریز موجود در هر مایسل
 η_s : گرانروی حلال
 C_{HM} : غلظت مولی اولیه کومونومر آب‌گریز در فاز آبی
 t : زمان عبور محلول پلیمر از لوله موئین
 C_s : غلظت مولی اولیه عامل سطح فعال در فاز آبی
 t_s : زمان عبور حلال خالص از لوله موئین

با هدف مشاهده تاثیر حرارت و حضور نمک بر پارامتر اتلاف سیال سیالات حفاری ساخته شده، دو پارامتر $FL_{A/B}$ و $FL_{S/T}$ ، مشابه پارامترهای رئولوژی، تعریف شدند و مقادیر آنها محاسبه و به ترتیب در جدول‌های ۴ و ۵ آورده شدند. این نتایج نشان می‌دهند که عملیات چرخش حرارتی تاثیر قابل توجهی در مقادیر پارامتر اتلاف سیال ایجاد نکرده و مقادیر به دست آمده برای $FL_{A/B}$ تقریباً در همه حالات به یک خیلی نزدیک هستند. در طرف مقابل نتایج موجود در جدول ۵ نشان می‌دهد که حضور نمک باعث افزایش شدید اتلاف سیال (افزایش پارامتر $FL_{S/T}$) شده است؛ هر چند که با افزایش مقدار P1 و P2 در فرمولاسیون سیال حفاری، مقاومت سیال در برابر نمک بهبود یافته و پارامتر $FL_{S/T}$ به عدد یک نزدیک شده است. همچنین مقایسه پارامتر $FL_{S/T}$ بین سیالات ساخته شده با P1 و P2 نشان می‌دهد که مقاومت سیال حاوی کوپلیمر اکریل‌آمید/ استایرن در برابر حضور نمک، بهتر از نمونه مشابه حاوی هموپلیمر اکریل‌آمید است.

نتیجه‌گیری

هموپلیمر اکریل‌آمید (P1) و کوپلیمر اکریل‌آمید/ استایرن (P2) به روش پلیمری‌شدن مایسلی سنتز شدند. طیف‌های FTIR و NMR سنتز موفق پلیمرهای مورد نظر را تأیید کردند. طول قطعات کومونومر آب‌گریز استایرن در زنجیر پلیمر بر پایه اکریل‌آمید برابر با ۳ محاسبه شد. تبدیل واکنش‌های انجام شده به کمک روش وزن‌سنجی، برابر با ۹۴ و ۸۹٪، به ترتیب برای واکنش‌های P1 و P2 محاسبه شد. وزن مولکولی متوسط گرانروی همو- و کوپلیمر سنتز شده نیز به ترتیب برابر ۱۰۵ و $6/6 \times 10^5$ و $3/1 \times 10^5$ هزار گرم بر مول به دست آمد. درصد تبدیل و وزن مولکولی کمتر نمونه P2، به واکنش‌های انتقال به عامل سطح فعال در واکنش کوپلیمری‌شدن مایسلی، غلظت کم مونومر و غلظت

M : وزن مونومر مصرفی در واکنش‌های پلیمری شدن	C_{HM}^{aq} : غلظت اشباع کومونومر آب‌کریز در فاز آبی
PV : گرانروی پلاستیک سیال	η_{sp} : گرانروی مخصوص
P : وزن پلیمر به‌دست آمده از واکنش‌های پلیمری شدن	cmc : غلظت بحرانی عامل سطح فعال برای تشکیل مایسل
YP : تنش تسلیم سیال	k_H : ثابت هاگینز
(\bar{M}_v) : وزن مولکولی متوسط گرانروی	N_{agg} : عدد تجمع عامل سطح فعال
FL : اتلاف سیال	P_1 : هموپلیمر اکریل‌آمید سنتز شده
η_{red} : گرانروی کاهش‌یافته	r_{AM} : نسبت فعالیت مونومر اکریل‌آمید
BHR : قبل از گرمادهی به سیال	P_2 : کوپلیمر اکریل‌آمید/استایرن سنتز شده
$[\eta]$: گرانروی ذاتی	r_{ST} : نسبت فعالیت مونومر استایرن
AHR : بعد از گرمادهی به سیال	τ_y : تنش ابتدایی وارد شده بر سیال
η : گرانروی محلول	C : درصد تبدیل واکنش‌های پلیمری شدن
	AV : گرانروی ظاهری سیال

مراجع

- [1]. Xia X., Guo J., Feng Y., Chen D., Yu Y., Jin J. and Liu S., "Hydrophobic associated polymer grafted onto nano-silica as a multi-functional fluid loss agent for oil well cement under ultrahigh temperature," RSC. Adv., Vol. 6, pp. 91728-91740, 2016.
- [2]. Wever D., Picchioni F. and Broekhuis A., "Polymers for enhanced oil recovery: A paradigm for structure-property relationship in aqueous solution," Prog. Polym. Sci., Vol. 36, pp. 1558-1628, 2011.
- [3]. Pangilinan K., Al Christopher C. and Advincula R., "Polymers for proppants used in hydraulic fracturing," J. Pet. Sci. Eng., Vol. 145, pp. 154-160, 2016.
- [4]. Morgan S. and McCormick C., "Water-soluble polymers in enhanced oil recovery," Prog. Polym. Sci., Vol. 15, pp. 103-145, 1990.
- [5]. Mao H., Qiu Z., Shen Z. and Huang W., "Hydrophobic associated polymer based silica nanoparticles composite with core-shell structure as a filtrate reducer for drilling fluid at ultra-high temperature," J. Pet. Sci. Eng., Vol. 129, pp. 1-14, 2015.
- [6]. Barbey R., Lavanant L., Paripovic D., Schüwer N., Sugnaux C., Tugulu S. and Klok H., "Polymer brushes via surface-initiated controlled radical polymerization: synthesis, characterization, properties, and applications," Chem. Rev., Vol. 109, pp. 5437-5527, 2009.
- [7]. Liao Y., Zheng H., Dai L., Li F., Zhu G., Guan Q., Sun Y. and Tang X., "Hydrophobically modified polyacrylamide synthesis and application in water treatment," Asian. J. Chem., Vol. 26, pp. 5923-5927, 2014.
- [8]. Candau F. and Selb J., "Hydrophobically-modified polyacrylamides prepared by micellar polymerization," Adv. Colloid. Interfac., Vol. 79, pp. 149-172, 1999.
- [9]. Ezzell S. and McCormick C., "Water-soluble copolymers. 39. Synthesis and solution properties of associative acrylamido copolymers with pyrenesulfonamide fluorescence labels," Macromolecules, Vol. 25, pp. 1881-1886, 1992.

- [10]. Rabiee A., Ershad-Langroudi A. and Zeynali M.E., "A survey on cationic polyelectrolytes and their applications: Acrylamide derivatives," Rev. Chem. Eng., Vol. 31, pp. 239-261, 2015.
- [11]. Talelli M., Rijcken C., Van Nostrum C., Storm G. and Hennink W., "Micelles based on HPMA copolymers," Adv. Drug. Deliver. Rev., Vol. 62, pp. 231-239, 2010.
- [12]. Khakpour H. and Abdollahi M., "Synthesis, characterization, rheological properties and hydrophobic nano-association of acrylamide/styrene and acrylamide/sodium styrene sulfonate/styrene co-and terpolymers," J. Polym. Res., Vol. 23, pp. 168-177, 2016.
- [13]. Oketola A. and Torto N., "Synthesis and characterization of poly(styrene-co-acrylamide) polymers prior to electrospinning," Adv. Nanoparticles, Vol. 2, pp. 83-87, 2013.
- [14]. Minsk L., Kotlarchik C. and Darlak R.S., "Effect of solvents upon the copolymerization of acrylamide and styrene." J. Polym. Sci. A., Vol. 11, pp. 353-365, 1973.
- [15]. Lane W., "Determination of solubility of styrene in water and of water in styrene," Ind. Eng. Chem., Vol. 18, pp. 295-296, 1946.
- [16]. Chern C., "Principles and applications of emulsion polymerization," 1st ed. John Wiley & Sons, pp. 1-248, 2008.
- [17]. Hill A., Candau F. and Selb J., "Properties of hydrophobically associating polyacrylamides: influence of the method of synthesis," Macromolecules, Vol. 26, pp. 4521-4532, 1993.
- [18]. Wu Y., Wang Z., Yan Z., Zhang T., Bai Y., Wang P., Luo P., Gou S. and Guo Q., "Poly (2-acrylamide-2-methylpropanesulfonic acid)-modified SiO₂ nanoparticles for water-based muds," Ind. Eng. Chem. Res., Vol. 56, pp. 168-174, 2016.
- [19]. Chen F., Wu Y., Wang M. and Zha R., "Self-assembly networks of wormlike micelles and hydrophobically modified polyacrylamide with high performance in fracturing fluid application," Colloid. Polym. Sci., Vol. 293, pp. 687-697, 2015.
- [20]. Lazaro A., Quercia G. and Brouwers H. J. H., "Production and application of a new type of nano-silica in concrete," In Proceedings of The International Conference on Building Materials, Finger-Institut fur Baustoffkunde, Weimar, Germany, 2012.
- [21]. Adler S and Siegele F., "Drilling and additives," Encyclopedia of Polymer Science and Technology, Mark HF, Gaylord NG and Bikales NM Eds, Interscience, New York, 1996.
- [22]. Zhong C., Luo P., Ye Z. and Chen H., "Characterization and solution properties of a novel water-soluble terpolymer for enhanced oil recovery," Polym. Bull., Vol. 62, pp. 79-89, 2009.



Synthesis and Characterization of Acrylamide-Based Homo- and Copolymers and Their Application in Water-Based Drilling Fluid

Hossein Biazar¹, Mahdi Abdollahi^{*1,2}, and Alireza Nasiri²

1. Polymer Reaction Engineering Department, Faculty of Chemical Engineering, Tarbiat Modares University, Tehran, Iran

2. Petroleum Engineering Division, Research Institute of Petroleum Industry, Tehran, Iran

abdollahim@modares.ac.ir

DOI: 10.22078/pr.2019.3256.2555

Received: July/03/2018

Accepted: March/12/2019

INTRODUCTION

Water-based drilling fluid (WBDF) is a colloidal dispersion containing matrix, solid and chemical phases, and its roles in during drilling process are transferring drilled cutting to surface, forming filter cake on the well, cooling and bit lubricating [1]. Hydrophilic polymers are one of the most important polymers used in drilling fluid (DF), controlling the fluid viscosity and reducing the fluid loss. Among other hydrophilic polymers, partially hydrolyzed polyacrylamide (PHPA) is able to increase fluid viscosity at low concentrations due to its high hydrophilicity and high molecular weight. However, this polymer has not a good resistant against harsh operation conditions such as high salinity and temperature. It has been shown in the previous works that incorporating a small amount of hydrophobic monomers into the hydrophilic acrylamide (AM) chains results in the three-dimensional physical networks via

hydrophobic associations, leading to significant increase in the aqueous solution viscosity [2].

In the present study, polyacrylamide homopolymer and acrylamide/styrene (AM/St) copolymer were synthesized via micellar copolymerization method and then characterized. Based on the literature, copolymers synthesized via this method have a multiblock structure as a hydrophobic blocks incorporated into the hydrophilic chains. Finally, effect of presence of synthesized polymers in the WBDF was investigated.

EXPERIMENTAL PROCEDURE

SYNTHESIS OF ACRYLAMIDE-BASED HOMO- AND COPOLYMERS

First, 1.2 g AM, for synthesis of homopolymer (P1), and 1.1702 g AM and 0.0298 g St, for synthesis of copolymer (P2), were added to 40 ml distilled water. After dissolution, 20 mg ammonium persulfate as an initiator was added

under magnet stirring. After sealing the reaction ampule, the solution was purged with N_2 gas for 30 min and then immersed in water bath at 60 °C for 8 h. Finally, reaction was terminated with adding small amount of hydroquinone, washed two times with excess acetone and dried under vacuum at 60 °C for 24 h.

CHARACTERIZATION

Monomer conversion was determined via gravimetric method using corresponding equation [3]. Length of St blocks in the copolymer chains was also calculated via an equation reported in the literature [4]. FT-IR spectroscopy was used to characterize functional groups of the synthesized polymers. Also, viscosity method was used to measure intrinsic viscosity in 0.1 M NaCl aqueous solution, from which viscosity-average molecular weight was estimated using Mark-Houwink equation with corresponding constants reported for 0.1 M NaCl aqueous solution in the literature [5]. Intrinsic viscosity was measured to be 215.69 and 122.67 ml/g for homo- and copolymer respectively. To investigate the effect of polymer concentration on the aqueous solution viscosity, Brookfield viscometer was used under room temperature at a shear rate of 2.55 s^{-1} .

Three different concentrations of polymers P_1 and P_2 were used in the WBDF recipe. Corresponding fluids were subjected to the viscometry and fluid loss tests. WBDF contains 350 ml tap water, 0.5 g sodium carbonate, 15 g bentonite and given amount of synthesized polymer. To investigate salt effect, above- mentioned fluid was also prepared with a water having 4 wt.% NaCl salt (namely sea water). Thermal stability of WBDFs was evaluated via hot rolling at 120 °C for 4 h and measuring properties of aged fluids.

RESULTS AND DISCUSSION PHASE COMPOSITION ANALYSIS

Conversion of monomer to polymer was obtained to be 94 and 89 wt.% for reactions P_1 and P_2 respectively. Also, viscosity-average molecular weight was estimated to be 6.6×10^5 and $3.1 \times 10^5 \text{ g/mol}$ for homo- and copolymer respectively. Higher conversion and molecular weight of homopolymer can be attributed to presence of transfer reaction in the micellar copolymerization resulted from emulsified used in this reaction [3]. Moreover, length of St blocks in the AM/St copolymer (P_2) was estimated to be 3.

FT-IR spectra of polymers are shown in Fig. 1. Due to low amount of St incorporated into the copolymer, there is no distinguishable absorption band for St (Presence of St in the copolymer was verified by NMR). Absorption bands appeared at 3180 and 3350 cm^{-1} can be assigned to amine stretching vibrations while that appeared at 1680 cm^{-1} is related to the amide carbonyl group. Also, peaks appeared at 1550, 2940 and 1460 can be assigned to the amine group bending vibration and C-H stretching and bending vibrations respectively [5]. Based on the appeared peaks, it seems that polymerization has been performed successfully in both reactions.

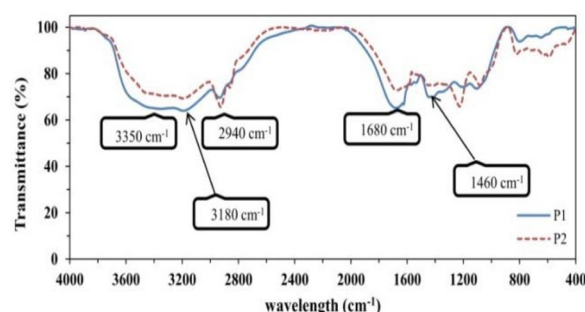


Figure 1: FT-IR spectra of homo- and copolymer.

Results of apparent viscosity of aqueous solution versus polymer concentration are shown in Fig. 2, showing an increase in the apparent viscos

ity by increasing the polymer concentration. It means that added polymers had a positive effect in the aqueous medium. Fig. 2 shows clearly that apparent viscosity of P2 solution is much higher than that of P2 solution. In spite of lower molecular weight of P2, higher viscosity for copolymer P2 can be attributed to hydrophobic association between styrene block units in the copolymer chains [3].

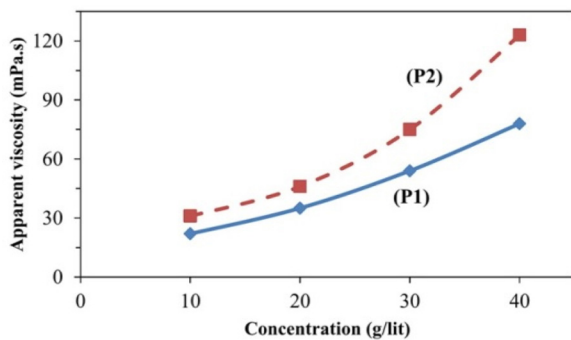


Figure 2: Changes in aqueous solution apparent viscosity as a function of polymer concentration at room temp. and shear rate of 2.55 s^{-1} . Effect of homo- (P1) and copolymer (P2) on the properties of the tap water and sea water WBDFs is given in Table 1 before (BHR) and after hot rolling (AHR). Moreover, it is clear from this table

that rheology parameters and fluid loss have been improved in the presence of polymers. In the tap water, homopolymer P1 resulted in more improvements in comparison with the copolymer P2. It means that in tap water, effect of molecular weight of the polymers is more than that of the hydrophobic associations [2]. On the other hand, when sea water was used, ability of the copolymer P2 to maintain rheological properties and fluid loss against salt and temperature was observed to be much higher than that of homopolymer P1. These results show that WBDF prepared with AM/St copolymer has a higher resistance against operating conditions such as salt and temperature. It can be attributed to formation of stronger hydrophobic physical networks in the presence of salt via a phenomenon so called “Salting effect” [6]. In the presence of salt, water molecules available for dissolving copolymer chains decrease; hence, hydrophobic blocks phase separate from water medium and form hydrophobic associations.

Table 1: Effect of polymers P1 and P2 on the apparent viscosity, plastic viscosity, yield point and fluid loss of tap and sea waters- based WBDFs before (BHR) and after hot rolling (AHR).

Fluid type	Apparent Viscosity (cP)		Plastic Viscosity (cP)		Yield Point (lbf/100ft ²)		Fluid Loss (ml)	
	BHR	AHR	BHR	AHR	BHR	AHR	BHR	AHR
Tap Water	8	12	4	8	8	8	18.5	48
Tap Water + 0.21 wt.% P1	28.5	10.5	7	7	43	7	14.5	15
Tap Water + 0.4 wt.% P1	118	15.5	73	10	90	11	11.5	10.2
Tap Water + 0.7 wt.% P1	100	17	65	9	70	16	11.7	12.5
Tap Water + 0.21 wt.% P2	15.5	9.5	5	6	21	7	19	16.5
Tap Water + 0.4 wt.% P2	28.5	12.5	10	9	37	7	13.8	13.3
Tap Water + 0.7 wt.% P2	69.5	11	24	6	91	10	13.7	14.5
Sea Water	15.5	11	5	5	21	12	188	-
Sea Water + 0.21 wt.% P1	7	9	7	9	0	0	70	57
Sea Water + 0.4 wt.% P1	16	26.5	22	16	0	21	19	23.5
Sea Water + 0.7 wt.% P1	47.5	18	18	13	59	10	13.5	16.2
Sea Water + 0.21 wt.% P2	14	4.5	13	3	2	3	103	45
Sea Water + 0.4 wt.% P2	16	5.5	18	4	0	3	24.5	27
Sea Water + 0.7 wt.% P2	18.5	8	16	7	5	2	11.5	23.5

CONCLUSIONS

Polyacrylamide homopolymer P1 and AM/St copolymer P2 were successfully synthesized and characterized. Conversion of monomers was obtained to be 94 and 89 wt.% and viscosity-average molecular weight was estimated to be 6.6×10^5 and 3.1×10^5 g/mol for homo- and copolymer respectively. Decreased conversion and molecular weight of copolymer P2 relative to homopolymer P1 was attributed to occurrence of transfer reactions to emulsifier in the micellar copolymerization of AM and St. Apparent viscosity measurements showed higher thickening capability of the copolymer P2. It was attributed to intermolecular interactions via hydrophobic associations, resulting in the three dimensional physical network. Finally, synthesized polymers were used to prepare tap and sea water-based drilling fluid. Although homopolymer P1 performed more effective in the tap water-based fluid; however, copolymer P2 showed high performance against salinity and high temperature where rheological properties and fluid loss remained high enough under salinity and high temperature conditions

REFERENCES

- [1]. Wever D., Picchioni F. and Broekhuis A., "Polymers for enhanced oil recovery: A paradigm for structure-property relationship in aqueous solution," *Prog. Polym. Sci.*, Vol. 36, pp. 1558-1628, 2011.
- [2]. Liao Y., Zheng H., Dai L., Li F., Zhu G., Guan Q., Sun Y. and Tang X., "Hydrophobically modified polyacrylamide synthesis and application in water treatment," *Asian. J. Chem.*, Vol. 26, pp. 5923-5927, 2014.
- [12]. Khakpour H. and Abdollahi M., "Synthesis, characterization, rheological properties and hydrophobic nano-association of acrylamide/styrene and acrylamide/sodium styrene sulfonate/styrene co-and terpolymers," *J. Polym. Res.*, Vol. 23, pp. 168-177, 2016.
- [4] Morgan S. E. and McCormick C. L., "Water-soluble polymers in enhanced oil recovery," *Prog. Polym. Sci.*, Vol. 15, pp. 103-145, 1990.
- [17]. Hill A., Candau F. and Selb J., "Properties of hydrophobically associating polyacrylamides: influence of the method of synthesis," *Macromolecules*, Vol. 26, pp. 4521-4532, 1993.
- [18]. Wu Y., Wang Z., Yan Z., Zhang T., Bai Y., Wang P., Luo P., Gou S. and Guo Q., "Poly (2-acrylamide-2-methylpropanesulfonic acid)-modified SiO_2 nanoparticles for water-based muds," *Ind. Eng. Chem. Res.*, Vol. 56, pp. 168-174, 2016.