



Synthesis and Optimization of Viscosity-controlling Copolymers and Terpolymers Resistant to Salinity

Ali Salmani Sayah¹, Mohammad Sharifi^{2*}, Alireza Nasiri³ and Mohammad Hossein Bagheri¹

1. Faculty of Petroleum and Geo-Energy Engineering, Amirkabir University of Technology, Tehran, Iran

2. Petroleum Engineering Research Institute, Upstream Industries Development Campus, Petroleum Industry Research Institute, Tehran, Iran

m_sharifi@aut.ac.ir

10.22078/pr.2025.5623.3494

Received: February 10, 2025

Accepted: May 10, 2025

Introduction

Drilling fluids are a critical component in the oil and gas industry, playing a significant role in drilling and increasing recovery. The volume of drilling fluid consumption in the oil and gas industry is growing due to the increasing need for exploration and production in complex and deeper areas. The drilling fluids market is valued at around \$12 billion in 2023 and is expected to reach \$15.5 billion by 2032 [1,2]. Viscosifiers are used as one of the main ingredients in the formulation of these fluids to improve flow properties and increase fluid viscosity. These materials help to stabilize fluids and prevent performance degradation, especially in complex operating conditions, such as drilling in high salinity environments and high temperatures [3-5].

One of the main challenges in using viscosifiers in drilling fluids is the high salinity of the water. In many cases, oil reservoirs have high salinity and it reduces the effectiveness of viscosity-controlling polymers [6,7]. One effective way to overcome this challenge is to use modified polymers. For example, the combination of acrylamide with 2-acrylamido 2-methylpropanesulfonic acid (AMPS) can increase the polymer's resistance to salinity due to the presence of sulfonic groups in AMPS, which are more resistant to salt [8-10].

The main objective of this paper is to investigate the synthesis of polyacrylamide along with other effective materials (including monomers such as acrylamide and AMPS) with the aim of achieving a copolymer

and even terpolymer resistant to salinity. Therefore, the results of this research, considering the synthesis process and the possibility of high-volume production, can significantly help in improving the performance of viscosifiers in drilling fluids and increasing recovery. On the other hand, by explaining the basics of polymer synthesis, this research provides a better understanding of the chemical and physical mechanisms in the formation of salinity-resistant viscosifiers and can provide a suitable path in the future to improve the performance of these materials in drilling operations in complex environments.

Materials and Methods

Synthesis Method

According to the studies conducted on different environments for the synthesis of polyacrylamide and its derivatives, solution polymerization was found to be suitable in terms of economy and parameter controllability, and for this reason, this method was used for planned syntheses. Also, regarding the method of polymer synthesis and the connection of existing monomers, free radical polymerization was used.

In this study, two methods, thermal and oxidation-reduction, were investigated, and ultimately thermal breakdown of the initiators showed better results than the oxidation-reduction method in terms of simplifying the reaction, as well as the formation of polymer filaments and final properties (Fig. 1).



Fig. 1 Synthesized polymer solution with a concentration of 10% (left: oxidation-reduction method, right: thermal method).

In the thermal breakdown method of initiators in a solution environment, first the monomer and also the initiator are dissolved in deionized water based on the determined ratios and the obtained solution is placed in the isolated environment of the reactor. Then, grade 4 nitrogen gas (99.99% purity) is injected into the solution for 30 minutes through the reactor inlet and a bubbling state is created in the solution. This process is carried out with the aim of removing the oxygen present in the solution and also the entire reaction environment. Then, the initiator breakdown agent is applied, which causes the production of free radicals and the polymerization reaction begins. After the desired reaction is complete, the final solution is added to methanol with a volume 5 times the solution, during which the water present in the polymer structure is removed. This dehydration process is repeated 3 times and the remaining material will be in the form of a brittle and white solid. This material is heated at 40 degrees until it is completely dry and then crushed (Fig. 2).



Fig. 2 Water extraction and polymer drying steps (from right to left).

After obtaining the powdered polymer, these materials were dissolved in water or salt water at a determined concentration (using a magnetic stirrer at 500 rpm for 1 hour), and then the viscosity of the solution was measured at ambient temperature using a viscometer (Fig 3).



Fig. 3 OFITE Viscometer used for the test.

Results and Discussion

As mentioned in the previous section, the synthesis of acrylamide-based copolymers is carried out in order to obtain a suitable viscosifier that is relatively resistant to salinity. For this reason, the parameters affecting this process (including the solvent to monomer ratio, initiator to monomer ratio, initiator type, hydrolysis percentage, and the ratio of monomers to each other) have been thoroughly investigated and the optimal value of each has been determined separately. Finally, the optimized items have been simultaneously examined in the final synthesis to observe the effectiveness of all parameters in a product. The steps of parameter optimization are described below. It should be noted that all tests have been carried out with the polymer dissolved in water at a concentration of 2%.

Optimization the Solvent and Initiator

In order to examine and determine the appropriate amount of solvent for carrying out the polymerization reaction, it should be done in such a way that on the one hand the final polymer has an appropriate molecular weight and on the other hand the volume of the solvent is such that it preferably occupies less space in the reactor. Therefore, the molecular weight of the polymer and the space occupied by the solvent should be in balance. To determine the ratio of Initiator to monomer, the amount of monomer and solvent was kept constant and the ratio of initiator to monomer was examined and finally by examining the viscosity of the final product, the approximate molecular weight was compared and the best ratio for the initiator was determined (Fig 4). Next, the amount of monomer and initiator was kept constant and the amount of solvent was changed, which was similar to the previous explanation, the final properties were examined and the best amount for the solvent was also determined (Fig. 5). Also, regarding the selection of the best initiator for this reaction, three different initiators including sodium persulfate, potassium persulfate, and ammonium persulfate were investigated at a fixed ratio (0.6% relative to the monomer). The final results of the polymers synthesized with each of the aforementioned initiators are shown in the Fig. 6.

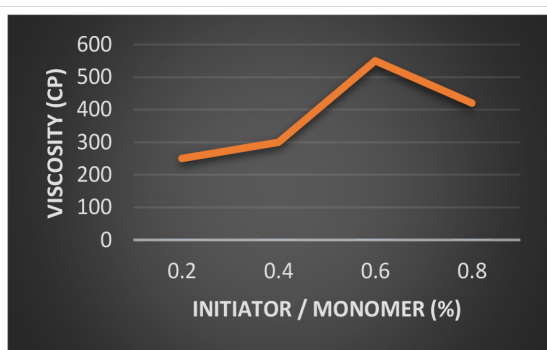


Fig. 4 Viscosity vs Initiator Concentration.

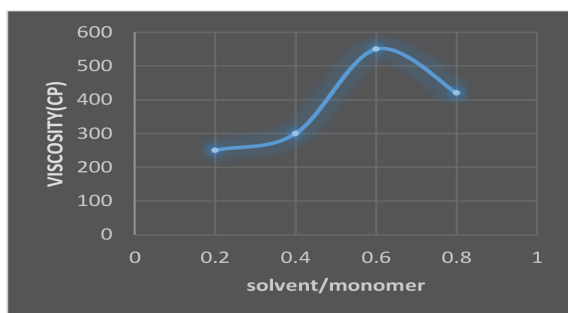


Fig. 5 Viscosity vs Solvent/monomer ratio

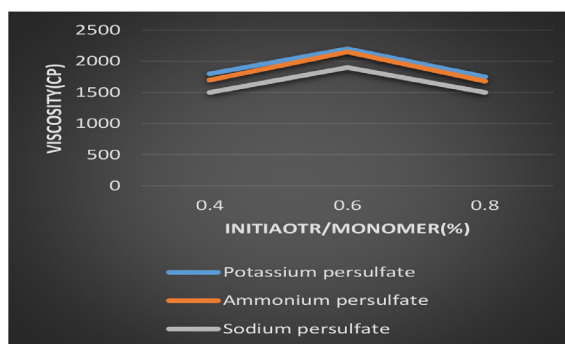


Fig. 6 Viscosity vs types of Initiators.

Synthesis of Acrylamide copolymer

According to the above, hydrolysis of polyacrylamide in salt environments will greatly lose its properties, which will also cause a sharp drop in polymer viscosity; therefore, the polymer structure should be designed so that the polymer is not hydrolyzed so that the ions in the environment do not have a significant effect on viscosity. For this purpose, various methods of polymer resistance to salts were investigated, and finally, the use of a side monomer along with acrylamide and the synthesis of a resistant copolymer were selected due to their more stable structure and lower cost. Regarding secondary monomers, it should be noted that due to the use of acrylamide as the main monomer and the need to maintain its properties, it is better for the desired monomers to be structurally close to acrylamide so that there is no significant change in both the synthesis process and the final properties. In this regard, due to its availability and reasonable price, acrylic acid was

used as a secondary monomer along with acrylamide. During the optimizations, the copolymer of acrylamide and acrylic acid (AM-AA) with a ratio of 70 to 30 (AM to AA) showed better viscosity compared to the initial polyacrylamide (Fig. 7).

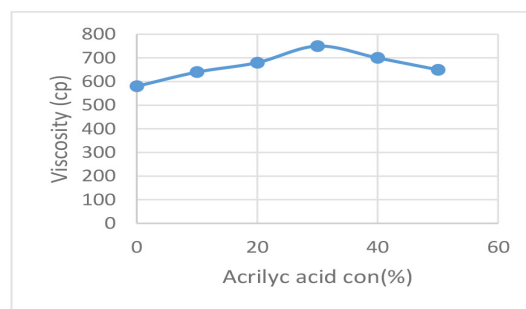


Fig. 7 Copolymer Viscosity vs Acrylic acid concentration.

Synthesis of Copolymer with AMPS

As mentioned, the use of AMPS alongside acrylamide, due to the presence of sulfur-containing groups in this material, can help increase the salt resistance of the final polymer. However, it should be noted that the presence of these groups, unlike carboxyl and amide groups, will not increase the viscosity, so the amount of AMPS in the copolymer structure increases, despite the improvement in salt resistance, it will have a negative effect on the viscosity. The results related to the optimization of the AM/AMPS ratio are presented in Fig. 8.

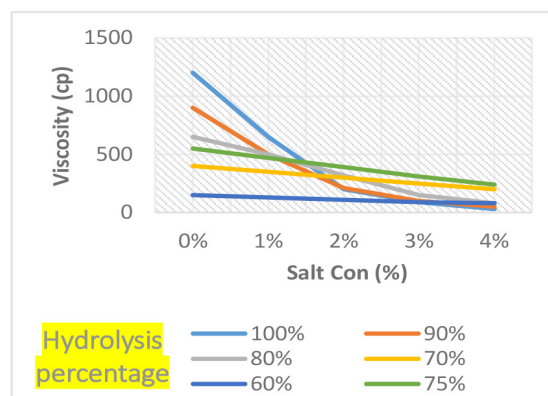


Fig. 8 Synthesized Copolymers viscosity vs Salt Concentration.

After optimizing and confirming the results of the synthesized copolymer, in order to summarize and finalize the formulation, the AMPS monomer was again combined with the same concentration along with the optimized copolymer of acrylamide and acrylic acid (AM-AA). Finally, the properties of the terpolymer synthesized from acrylamide, acrylic acid and acrylamide methylpropane sulfonic acid (AM-AA-AMPS) were investigated and determined in comparison with the AM-AMPS copolymer (Fig. 9).

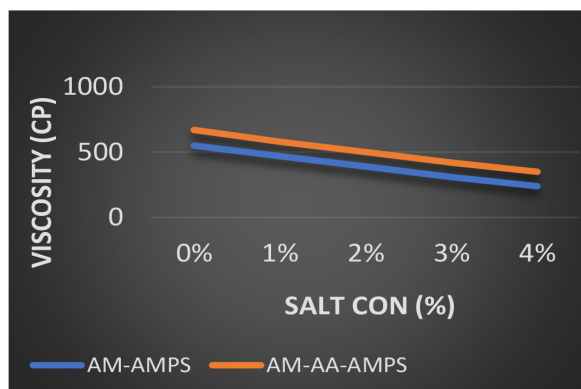


Fig. 9 Terpolymer and Copolymer Viscosity vs Salt Concentration.

Conclusions

According to the results obtained from the syntheses, it was initially determined that polyacrylamide with 40% hydrolysis showed the best viscosity, but this was not only not stable in the presence of salt, but also had the opposite effect and would have a greater viscosity drop than unhydrolyzed acrylamide. Also, in the next stage, it was determined that the copolymer combination of acrylamide and acrylic acid had more stable conditions, and the best viscosity was obtained from this combination in the ratio of 70 to 30 for acrylamide-acrylic acid. Finally, in order to increase the stability of the properties of the synthesized polymers in the presence of salt ions, the monomer 2-acrylamido 2-methylpropane sulfonic acid (AMPS) was used along with other monomers. Due to the presence of a sulfonate functional group in its structure, this monomer appropriately increased the salt resistance of the final polymer, and finally, the ratio of 15:25:60 (acrylamide: acrylic acid: 2-acrylamido 2-methylpropane sulfonic acid) showed the best viscosity in salty conditions.

References

1. Abidin, A. Z., Puspasari, T., & Nugroho, W. A. (2012). Polymers for Enhanced Oil Recovery Technology. *Procedia Chemistry*, 4, 11-16. doi: 10.1016/j.proche.2012.06.002.
2. Akpan, E. U., Enyi, G. C., Nasr, G., Yahaya, A. A., Ahmadu, A. A., & Saidu, B. (2019). Water-based drilling fluids for high-temperature applications and water-sensitive and dispersible shale formations. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 175, 1028-1038. doi: 10.1016/j.petrol.2019.01.002.
3. Akbari, S., Mahmood, S. M., Tan, I. M., Ghaedi, H., & Ling, O. L. (2017). Assessment of Polyacrylamide Based Co-Polymers Enhanced by Functional Group Modifications with Regards to Salinity and Hardness. *Polymers*, 9(12). doi: 10.3390/polym9120647.
4. Nasiri, A., Shahrabi, M. J. A., Nik, M. A. S., Heidari, H., & Valizadeh, M. (2018). Influence of monoethanolamine on thermal stability of starch in water based drilling fluid system. *Petroleum Exploration and Development*, 45(1), 167-171. [https://doi.org/10.1016/S1876-3804\(18\)30017-X](https://doi.org/10.1016/S1876-3804(18)30017-X) doi: 10.1016/S1876-3804(18)30017-X.
5. Sepehri, S., Soleyman, R., Varamesh, A., Valizadeh, M., & Nasiri, A. (2018). Effect of synthetic water-soluble polymers on the properties of the heavy water-based drilling fluid at high pressure-high temperature (HPHT) conditions. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 166, 850-856. doi: 10.1016/j.petrol.2018.03.055.
6. Alfazazi, U., AlAmeri, W., & Hashmet, M. R. (2018). Screening of New HPAM Base Polymers for Applications in High Temperature and High Salinity Carbonate Reservoirs Abu Dhabi International Petroleum Exhibition & Conference. doi: 10.2118/192805-MS.
7. Ali, I., Ahmad, M., & Ganat, T. (2022). Biopolymeric formulations for filtrate control applications in water-based drilling muds: A review. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 210, 110021. doi: 10.1016/j.petrol.2021.110021.
8. Roy, P. K., Swami, V., Kumar, D., & Rajagopal, C. (2011). Removal of toxic metals using superabsorbent polyelectrolytic hydrogels. *Journal of Applied Polymer Science*, 122(4), 2415-2423. doi: 10.1002/app.34384.
9. Chu, Q., & Lin, L. (2019). Effect of molecular flexibility on the rheological and filtration properties of synthetic polymers used as fluid loss additives in water-based drilling fluid. *RSC advances*, 9(15), 8608-8619. doi: 10.1039/C9RA00038K.
10. Davoodi, S., Al-Shargabi, M., Woodc, D. A., Rukavishnikov, V. S., & Minaev, K. M. (2023). Thermally stable and salt-resistant synthetic polymers as drilling fluid additives for deployment in harsh sub-surface conditions: A review. *Journal of Molecular Liquids*, 121117. doi: 10.1016/j.molliq.2022.121117.

سنتز و بهینه‌سازی کوپلیمر و ترپلیمر کنترل‌کننده گرانروی مقاوم در برابر شوری

علی سلمانی سیّاح^۱، محمد شریفی^{۱*}، علیرضا نصیری^۲ و محمدحسین باقری^۱

۱- دانشکده مهندسی نفت و زمین انرژی، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، تهران، ایران

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

تاریخ دریافت: تاریخ پذیرش:

چکیده

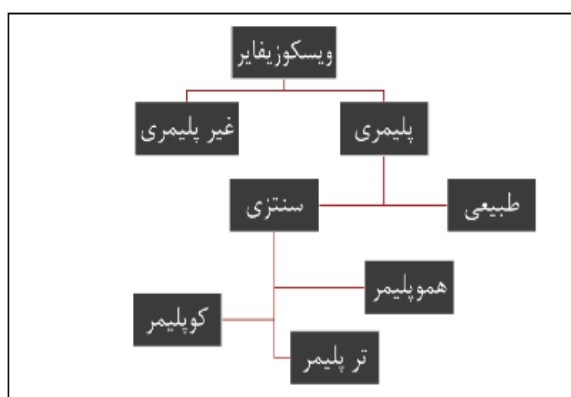
عملیات حفاری چاه‌های نفت و گاز به عوامل مختلفی وابسته است که سیال حفاری با توجه به اهمیت و مصرف بالا، حدود ۲۰٪ از کل هزینه عملیات حفاری را به خود اختصاص می‌دهد و با توجه به رشد مداوم توسعه میادین نفت و گاز، هرساله بازار افزاینده‌های حفاری نیز در حال گسترش است. مواد کنترل‌کننده گرانروی (ویسکوزیفایر) یکی از اصلی‌ترین اجزای مورد استفاده در سیال حفاری است که به بهبود سرعت حفاری و جابجایی کنده‌های حفاری کمک فراوانی می‌کند. از طرفی فرآیند ازدیاد برداشت شیمیایی مخازن کم فشار نیز به کمک این دسته از مواد انجام می‌شود. در سال‌های اخیر استفاده از مواد پلیمری به دلیل ساختار شیمیایی قابل کنترل و خواص مطلوب رشد چشمگیری داشته که در این میان پلیمرهای سنتزی به دلیل رفع مشکلات پلیمرهای طبیعی، جذابیت بیشتری از خود نشان داده‌اند. یکی از نکات مهم در خصوص کنترل‌کننده‌های گرانروی مورد استفاده در صنعت نفت، شرایط نامساعد عملیات از جمله حضور نمک در ساختار سیال حفاری است که باعث افت شدید خواص پلیمرها می‌شود. در این مطالعه، پلیمرهای مختلف بر پایه اکریل‌آمید سنتز شده که تأثیر عوامل مختلف مانند نوع و نسبت مواد اولیه، روش سنتز، هیدرولیز پلیمر و استفاده از مونومرهای ثانویه بر روی خواص پلیمر مورد ارزیابی و بررسی قرار گرفته است. در نهایت ترپلیمر (پلیمر دارای ۳ مونومر) سنتزی با ترکیب اکریل‌آمید، اکریلیک اسید و ۲-اکریل‌آمید و ۲-متیل پروپان سولفونیک اسید با نسبت ۵۲/۵ : ۲۲/۵ : ۲۵ بهترین نتیجه را در حضور محلول آب نمک ۴٪ از خود نشان داد.

کلمات کلیدی: سیال حفاری، ازدیاد برداشت، کنترل‌کننده گرانروی، پلیمر، اکریل‌آمید.

*مسئول مکاتبات

آدرس الکترونیکی m_sharifi@aut.ac.ir

شناسه دیجیتال: (DOI: 10.22078/pr.2025.5623.3494)



شکل ۲ تقسیم بندی کلی کنترل کننده های گرانروی بر اساس منابع اولیه

یکی از چالش های اصلی در استفاده از کنترل کننده های گرانروی در سیال حفاری، مواجهه با شوری بالای آب است. در بسیاری از موارد، مخازن نفتی دارای شوری زیاد هستند و این مسئله باعث کاهش کارایی پلیمرهای کنترل کننده ویسکوزیته می شود. نمک ها می توانند با گروه های فعال در ساختار پلیمری (به ویژه گروه های اکریلی) واکنش دهند و باعث کاهش پایداری ساختار پلیمری و افت خواص نهایی شوند [۴-۶]. در این راستا، طراحی کنترل کننده های گرانروی با مقاومت بالا در برابر نمک، به یکی از اهداف اصلی در صنعت نفت تبدیل شده است. به ویژه در حفاری چاه های عمیق که نیاز به نگهداری فشار و جلوگیری از نفوذ آب به داخل چاه احساس می شود، طراحی کنترل کننده های گرانروی مقاوم به شوری ضروری است.

یکی از روش های مؤثر برای مقابله با این چالش، استفاده از پلیمرهای اصلاح شده است. به عنوان مثال، ترکیب اکریل آمید با ۲-اکریل آمیدو ۲-متیل پروپان سولفونیک اسید (AMPS) به دلیل وجود گروه های سولفونیک در AMPS که مقاومت بیشتری در برابر نمک دارند، می تواند مقاومت پلیمر را در برابر شوری افزایش دهد [۷-۹]. همچنین، فرآیند اتصال برخی پلیمرهای طبیعی به رشته پلیمر اصلی، باعث ایجاد ساختارهای شاخه ای و حتی شبکه ای می شود که می توانند عملکرد بهتری در شرایط شوری بالا داشته باشند. در واقع، این

مقدمه

سیالات حفاری یکی از اجزای حیاتی در صنعت نفت و گاز به شمار می آیند که نقش بسزایی در حفاری و ازدیاد برداشت دارند. حجم مصرف سیال حفاری در صنعت نفت و گاز به دلیل افزایش نیاز به اکتشاف و تولید در مناطق پیچیده و عمیق تر، در حال رشد است. بازار سیالات حفاری در سال ۲۰۲۳ حدود ۱۲ میلیارد دلار ارزیابی شده و انتظار می رود که تا سال ۲۰۳۲ به ۱۵/۵ میلیارد دلار برسد [۱]. اطلاعات مربوط به حجم بازار سیالات حفاری در شکل ۱ نشان داده شده است.



شکل ۱ حجم بازار جهانی سیال حفاری [۱]

کنترل کننده های گرانروی به عنوان یکی از مواد اصلی در فرمولاسیون این سیالات، برای بهبود خواص جریان و افزایش ویسکوزیته سیال به کار می روند. این مواد در واقع برای بهینه سازی عملکرد سیالات حفاری از جنبه های مختلف، از جمله کاهش فیلتراسیون، بهبود پایداری و تعلیق ذرات جامد، و ایجاد فشار مناسب در چاه های نفتی ضروری هستند. کنترل کننده های گرانروی به ویژه در شرایط عملیاتی پیچیده، مانند حفاری در محیط های شوری بالا و دماهای زیاد، به پایداری خواص سیالات کمک می کنند و از افت عملکرد آن جلوگیری می کنند. مواد مختلفی از جمله پلیمرها و مواد غیرپلیمری با توجه به ساختار شیمیایی خود و اتصال شیمیایی با مولکول های آب می توانند به عنوان کنترل کننده گرانروی استفاده شوند [۲ و ۳]. در شکل ۲ تقسیم بندی مربوط به کنترل کننده های گرانروی نشان داده شده است.

لازم به ذکر است سنتزهای اولیه در بشر شیشه‌ای و توسط همزن مغناطیسی انجام می‌شد که دمای لازم جهت شروع واکنش نیز از طریق حمام آب که توسط گرم‌کن حرارت داده می‌شد، تأمین شد. در ادامه به دلیل خروج بخارات و عدم کنترل کامل فرآیند در بشر، از رآکتور شیشه‌ای ۴ دهانه با ظرفیت ۲۰۰ mL که کنترل بهتری نسبت به فرآیند سنتز ایجاد می‌کنند، استفاده شد که این تجهیزات در **شکل‌های ۳ و ۴** نشان داده شده‌اند. در نهایت به منظور شبیه‌سازی سنتز صنعتی و همچنین امکان افزایش حجم پلیمر سنتز شده، یک عدد رآکتور ۱ L با جنس استیل ضدزنگ ۳۰۴، با قابلیت نمایش فشار و دما و همچنین کنترل دور همزن طراحی و ساخته شد و در دانشکده مهندسی نفت دانشگاه صنعتی امیرکبیر مورد استفاده قرار گرفت. تصویر رآکتور مذکور در **شکل ۵** نشان داده شده است. لازم به ذکر است که حرارت لازم در رآکتور شیشه‌ای ۴ دهانه و همچنین رآکتور استیل، همچنان از طریق گرم‌کن و حمام آب تأمین شده است.

روش سنتز و بهینه‌سازی

به منظور سنتز پلیمرها، روش‌های مختلفی از جمله روش توده‌ای، محلولی، تعلیقی و امولسیون وجود دارند که هر یک بسته به هدف سنتز، مورد استفاده قرار می‌گیرند.



شکل ۳ سنتز پلیمر در بشر شیشه‌ای

پیوندهای مولکولی به‌عنوان یک روش مؤثر برای بهبود خواص مکانیکی، شیمیایی و مقاومتی کنترل‌کننده‌های گرانیروی عمل می‌کنند [۱۰ و ۱۱].

هدف اصلی این مقاله بررسی سنتز پلی‌اکریل‌آمید در کنار سایر مواد مؤثر (از جمله مونومرهای مانند اکریل‌آمید و AMPS) با هدف دستیابی به یک کوپلیمر و حتی ترپلیمر مقاوم در برابر شوری است. بنابراین نتایج این تحقیق با توجه به فرآیند سنتز و امکان تولید در حجم بالا، می‌تواند به‌طور قابل توجهی در بهبود عملکرد کنترل‌کننده‌های گرانیروی در سیالات حفاری و ازدیاد برداشت کمک کند. از طرفی این پژوهش با توضیح مبانی مربوط به سنتز پلیمرها، به درک بهتر سازوکارهای شیمیایی و فیزیکی در تشکیل کنترل‌کننده‌های گرانیروی مقاوم به شوری پرداخته و می‌تواند در آینده مسیر مناسبی برای بهبود عملکرد این مواد در عملیات حفاری در محیط‌های پیچیده ارائه دهد.

مواد اولیه و تجهیزات

برای انجام این پژوهش مواد مورد نیاز شامل اکریل‌آمید (AM) با خلوص ۹۹/۵٪ برند مرک آلمان (CAS: 79-06-1) به عنوان مونومر، اکریلیک اسید (AA) با خلوص ۹۹/۵٪ برند مرک آلمان (CAS: 79-10-7) به عنوان مونومر، ۲-اکریل‌آمیدو ۲-متیل پروپان سولفونیک اسید (AMPS) با خلوص ۹۹/۵٪ برند مرک آلمان (CAS: 15214-89-8) به عنوان مونومر، پتاسیم پرسولفات با خلوص ۹۹/۵٪ (CAS: 7727-21-) ۱، آمونیوم پرسولفات با خلوص ۹۹/۵٪ (CAS: 7727-) ۱، ۵۴-۰ و سدیم پرسولفات با خلوص ۹۹/۵٪ برند مرک آلمان (CAS: 7775-27-1) به عنوان شروع‌کننده، سدیم هیدروکسید پرک با خلوص ۹۵٪ برند دکتر مجلی به عنوان عامل هیدرولیز، سدیم بی‌کربنات با خلوص ۹۵٪ برند دکتر مجلی به عنوان تنظیم‌کننده pH، آب دیونیزه ۳ بار تقطیر به عنوان حلال و متانول با خلوص ۹۹/۹٪ برند مرک آلمان (CAS: 67-56-1) به عنوان عامل شستشو تهیه شد.

در آب، پلیمریزاسیون محلولی از نظر کنترل پذیری فرآیند سنتز و همچنین مباحث اقتصادی، مناسب تر از بقیه روش ها شناخته شد و برای سنتزهای مورد نظر از این روش استفاده شد. در روش محلولی، مونومرها در حلال حل شده و پس از دستیابی به شرایط فعال سازی، مونومرها با سرعت به یکدیگر متصل شده و پلیمر مورد نظر تشکیل می شود. لازم به ذکر است در برخی موارد، با افزایش طول رشته پلیمر انحلال پذیری کم شده و در یک وزن مولکولی خاص، پلیمر از حالت محلول خارج شده و در محیط رسوب می کند. اما پلی اکریل آمید کاملاً در آب محلول بوده و دچار رسوب نمی شود. در روش مذکور، موادی تحت عنوان شروع کننده در محیط وجود دارند که ساختار شیمیایی آنها از طریق روش های مختلفی از جمله شکست حرارتی و یا واکنش شیمیایی (اکسایش-کاهش)، دچار شکست شده و در نتیجه دو بخش بسیار واکنش پذیر تحت عنوان "رادیکال آزاد" در محیط تشکیل می شوند که امکان اتصال زنجیری مونومرها را فراهم می کنند. در شکل ۶ به روش های شکست شروع کننده و تشکیل رادیکال آزاد اشاره شده است. لازم به ذکر است در صورت برخورد رادیکال های آزاد به هم و یا برخورد رشته های پلیمری در حال تشکیل که حاوی رادیکال آزاد هستند، هردو طرف غیرفعال شده و امکان ادامه واکنش را ندارند که آن اختتام می گویند.

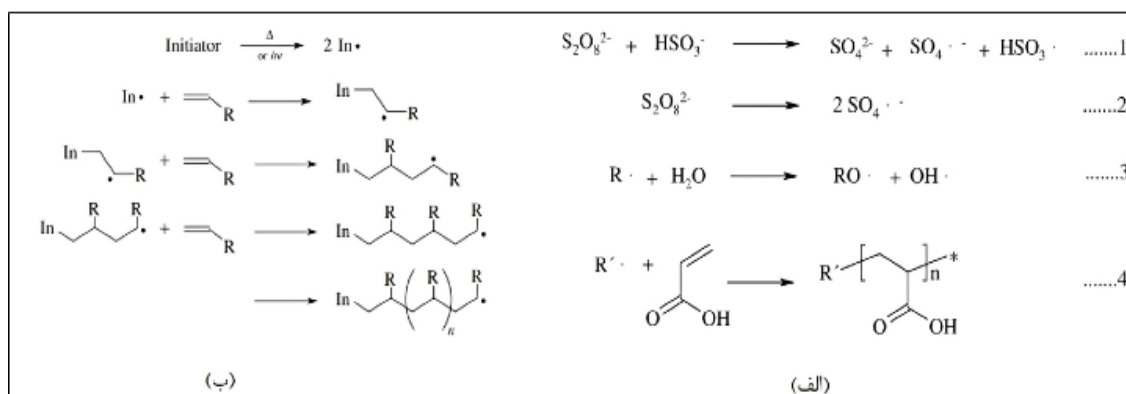


شکل ۴ سنتز پلیمر در فلاسک ۴ دهانه



شکل ۵ سنتز پلیمر در رآکتور استیل L ۱

با توجه به انحلال یذیری اکریل آمید و مشتقات آن



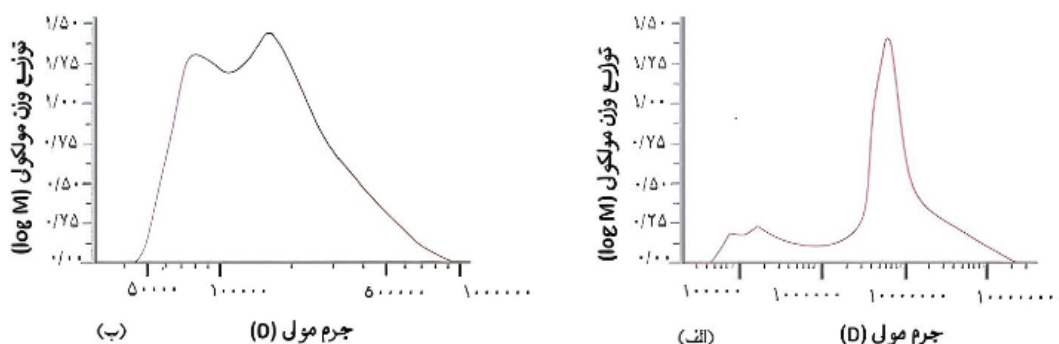
شکل ۶ نحوه تشکیل رادیکال آزاد (الف: روش اکسایش-کاهش، ب: روش حرارتی) [۱۲ و ۱۳].

مطابق توضیحات بیان شده، به منظور بررسی تفاوت روش گرمایی و روش اکسایش-کاهش ابتدا مونومر با غلظت ۱۰٪ در آب حل شده و شروع‌کننده نیز با غلظت ۰/۶٪ نسبت به مونومر در آب حل شده و پس از آماده‌سازی شرایط واکنش، پس از گذشت ۲۴۰' که از انجام واکنش به طور کامل اطمینان حاصل شود، وزن مولکولی پلیمرهای سنتز شده بررسی و مقایسه شد. علاوه بر تفاوت ظاهری پلیمرهای سنتز شده در شکل ۷ که بیانگر اختلاف واضح بین دو محلول با میزان پلیمر یکسان است، وزن مولکولی آنها نیز از طریق آزمایش GPC (مخصوص نمونه‌های محلول در آب) در آزمایشگاه مرکزی پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران ارزیابی شد و نتایج آن در شکل ۸ نشان داده شده است. همچنین ویسکوزیته پلیمرهای سنتز شده در غلظت‌های مختلف به روش Brookfield اندازه‌گیری شد که نمودار آن در شکل ۹ ارائه شده است.

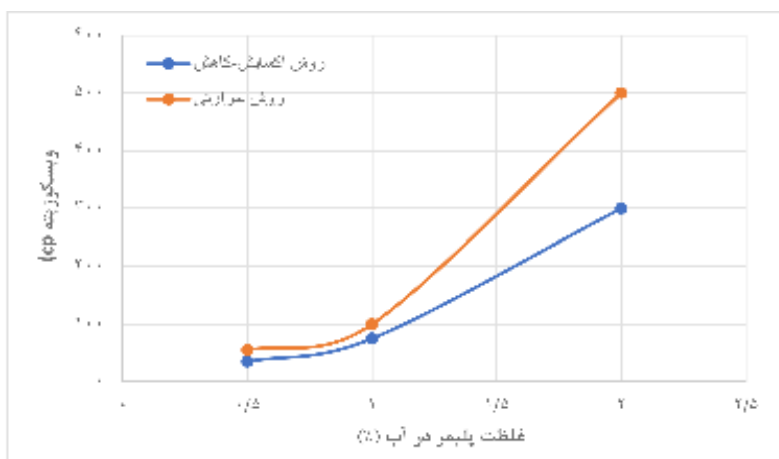
در این مطالعه، دو روش حرارتی و اکسایش-کاهش مورد بررسی قرار گرفتند که در نهایت شکست حرارتی آغازگرها علاوه بر ساده‌سازی واکنش، از نظر تشکیل رشته پلیمری و خواص نهایی نیز نتیجه بهتری نسبت به روش اکسایش-کاهش از خود نشان داد. تصویر محلول‌های پلی‌اکریل‌آمید در آب با غلظت مشابه که از طریق روش حرارتی و همچنین اکسایش-کاهش سنتز شدند، در شکل ۷ ارائه شده است.



شکل ۷ محلول پلیمر سنتز شده با غلظت ۱۰٪ (الف: روش حرارتی، ب: روش اکسایش-کاهش)



شکل ۸ نمودار GPC تعیین وزن مولکولی پلی‌اکریل‌آمید (الف: روش حرارتی، ب: روش اکسایش-کاهش)



شکل ۹ مقایسه ویسکوزیته پلی‌اکریل‌آمید سنتز شده با روش‌های مختلف

پودر کردن پلیمر نشان داده شده است.

لازم به ذکر است هریک از سنتزهای انجام شده حداقل ۱ بار تکرار شده و در صورت عدم تطابق نتایج، برای بار دوم نیز تکرار و بررسی شده است. در خصوص آزمایش‌های ویسکوزیته نیز هر آزمایش ۲ بار تکرار شده و نتایج به صورت میانگین گزارش شده‌اند. لازم به ذکر است اختلاف نتایج در آزمایش‌های تکرار شده همواره کمتر از ۱٪ بوده که بیانگر انجام صحیح آزمایش است.

آماده‌سازی نمونه

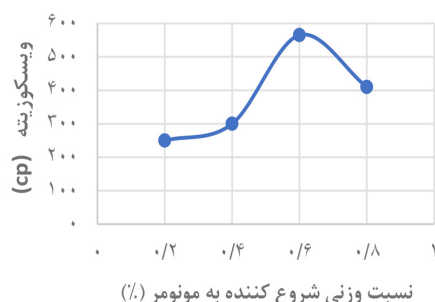
محللول پلیمری لازم برای آزمایش‌های مربوط به اندازه‌گیری ویسکوزیته، از طریق انحلال پودر پلیمر با غلظت ۲٪ وزنی در حلال (آب یا آب‌نمک) انجام شده است. انحلال پلیمر در آب با کمک همزن مغناطیسی با سرعت ۵۰۰ rpm که گردابه مناسبی در آب ایجاد می‌کند، به آرامی انجام شده و به منظور انحلال کامل، فرآیند همزدن محللول تا ۶۰ دقیقه ادامه می‌یابد. در ادامه، ویسکوزیته محللول پلیمری آماده شده در شرایط ثابت (pH=7 و دمای ۲۵ °C) با روش Brookfield اندازه‌گیری شد. تصویر دستگاه ویسکومتر مورد استفاده، در [شکل ۱۱](#) ارائه شده است. در خصوص کنترل pH محیط، می‌توان از مواد قلیایی نسبتاً ضعیف مانند سدیم بی‌کربنات استفاده کرد. در بخش بعد، نتایج مربوطه به آزمایش‌های انجام شده همراه با تحلیل و جمع‌بندی لازم ارائه شده است.

در روش شکست حرارتی آغازگرها در محیط محلولی، ابتدا مونومرها و همچنین شروع‌کننده را براساس نسبت‌های تعیین شده در آب دیونیزه حل کرده و محللول بدست آمده در محیط بسته راکتور قرار می‌گیرد. سپس گاز نیتروژن گرید ۴ (دارای خلوص ۹۹/۹۹٪) به مدت ۳۰' از طریق ورودی راکتور به داخل محللول تزریق شده و حالت حبابی در محللول ایجاد می‌شود. این فرآیند با هدف خروج اکسیژن موجود در محللول و همچنین کل محیط واکنش انجام می‌شود. سپس گرما که عامل شکست شروع‌کننده بوده و باعث تولید رادیکال‌های آزاد می‌شوند، به میزان کافی اعمال شده تا دمای محیط واکنش به ۶۳ °C برسد و به دلیل شکست شروع‌کننده‌ها، واکنش پلیمریزاسیون آغاز گردد. پس از گذشت ۲۴۰'، واکنش مورد نظر به طور کامل انجام شده و سپس محللول نهایی که مطابق با [شکل ۷](#) به دلیل تشکیل زنجیره‌های پلیمری دارای ویسکوزیته بالایی هستند، به ظرف حاوی متانول با حجم ۵ برابر محللول پلیمری اضافه شده که به دلیل واکنش بین مولکول‌های متانول و آب، طی این فرآیند اتصال آب با ساختار پلیمر قطع می‌شود. این فرآیند (استخراج آب) به منظور جداسازی کامل آب از پلیمر، ۳ مرتبه تکرار شده و ماده باقی مانده به صورت یک جامد ترد و سفید رنگ خواهد بود. این ماده در دمای ۴۰ °C حرارت داده شده تا کاملاً خشک شود و سپس خرد می‌شود. در [شکل ۱۰](#) مراحل مربوط به استخراج آب از محللول، خرد کردن، خشک کردن و



شکل ۱۰ مراحل استخراج آب و خشک کردن پلیمر

شروع‌کننده، برخورد رادیکال‌های آزاد به یکدیگر در حجم ثابت حلال کمتر شده و در نتیجه رشته‌های پلیمر با وزن مولکولی بالاتر تشکیل می‌شود. اما در صورت کاهش بیش از حد شروع‌کننده‌ها، فعال‌سازی مونومرها به صورت غیریکنواخت بوده و در نهایت، پلیمر نهایی دارای توزیع گسترده‌ای از وزن مولکولی می‌شود که مطلوب نیست. بنابراین برای تعیین نسبت وزنی شروع‌کننده به مونومر، میزان مونومر و حلال (۱۰ gr) اکریل‌آمید و ۱۰۰ mL آب) ثابت نگه داشته شد و نسبت شروع‌کننده به مونومر مورد بررسی قرار گرفت و در نهایت با بررسی ویسکوزیته محصول نهایی، بهترین نسبت وزنی برای شروع‌کننده نسبت به مونومر تعیین شد. در ادامه، میزان مونومر و شروع‌کننده (۱۰ gr) اکریل‌آمید و ۰/۰۶ gr شروع‌کننده) ثابت نگهداشته شد و میزان حلال از ۲ برابر الی ۲۰ برابر وزن مونومر تغییر کرد که مشابه توضیحات قبل، خواص نهایی بررسی شده و بهترین نسبت وزنی برای حلال نیز مشخص شد. نمودار مربوط به نتایج بهینه‌سازی شروع‌کننده و حلال، به ترتیب در **شکل‌های ۱۲ و ۱۳** ارائه شده است.



شکل ۱۲ تغییر ویسکوزیته با تغییر مقدار شروع کننده



شکل ۱۳ تغییر ویسکوزیته با تغییر مقدار حلال



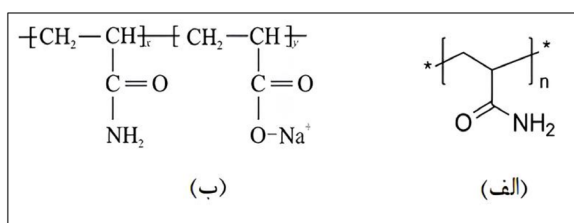
شکل ۱۱ دستگاه ویسکومتر OFITE پژوهشگاه صنعت نفت

بررسی نتایج

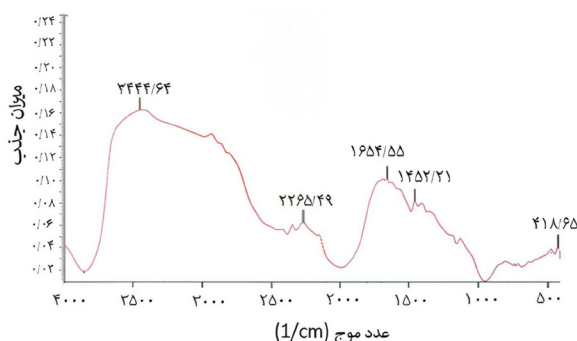
همانطور که در بخش قبل بیان شد، سنتز کوپلیمر مبتنی بر اکریل‌آمید به منظور دستیابی به یک کنترل‌کننده گرانشی مناسب و نسبتاً مقاوم در برابر شوری انجام می‌شود. به همین دلیل پارامترهای تأثیرگذار در این فرآیند (شامل نسبت حلال به مونومر، نسبت شروع‌کننده به مونومر، نوع شروع‌کننده، درصد هیدرولیز و همچنین نسبت مونومرها به یکدیگر) به طور کامل بررسی شده و میزان بهینه هریک به طور جداگانه تعیین شده است. در نهایت، موارد بهینه‌سازی شده به طور همزمان در سنتز نهایی مورد بررسی قرار گرفته تا میزان اثربخشی تمامی پارامترها در یک محصول مشاهده شود. در ادامه، مراحل بهینه‌سازی پارامترها شرح داده شده است.

بهینه‌سازی میزان حلال و شروع کننده

به منظور بررسی و تعیین میزان حلال مناسب برای انجام واکنش پلیمریزاسیون، باید به گونه‌ای عمل شود که از سمتی پلیمر نهایی دارای وزن مولکولی بالا باشد و از سمتی حجم حلال به حدی باشد که ترجیحاً فضای کمتری از راکتور را اشغال کند. بنابراین وزن مولکولی پلیمر و فضای اشغال شده توسط حلال باید در یک تعادل قرار داشته باشند. در خصوص تعیین نسبت بهینه برای شروع‌کننده نیز چنین شرایطی مطرح است؛ چراکه با کاهش میزان



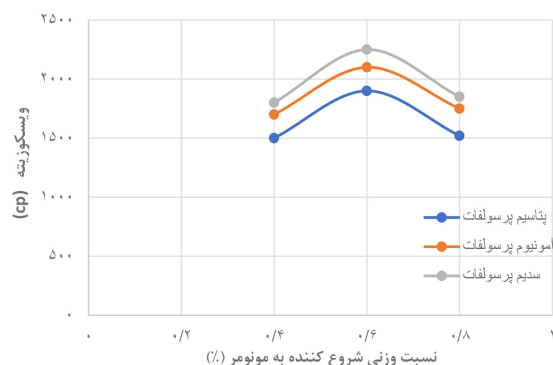
شکل ۱۵ ساختار شیمیایی پلی اکریل آمید (الف: هیدرولیز نشده، ب: هیدرولیز شده) [۱۷ و ۱۶].



شکل ۱۶ نمودار FTIR مربوط به پلی اکریل آمید سنتز شده (بدون هیدرولیز)

حضور یک پیک پهن در ناحیه حدود 3444 cm^{-1} به ارتعاش کششی گروه‌های آمینی (NH_2) نسبت داده می‌شود که بیانگر وجود گروه عاملی آمید در ساختار مولکولی پلیمر است. همچنین، مشاهده پیک واضح در ناحیه 1664 cm^{-1} نشان‌دهنده ارتعاش کششی پیوند کربونیل ($\text{C}=\text{O}$) مربوط به گروه آمید است. پیک دیگر در نزدیکی 1422 cm^{-1} نیز به ارتعاش خمشی گروه آمینی مرتبط بوده و تأییدی بر حضور اکریل آمید در ترکیب نمونه می‌باشد. مجموعه این پیک‌ها مؤید ساختار شیمیایی مورد انتظار اکریل آمید در پلیمر سنتز شده است. از سوی دیگر، عدم مشاهده پیک‌های مشخصه مربوط به گروه‌های کربوکسیلات یونی، به‌ویژه در نواحی $1600-1550 \text{ cm}^{-1}$ مربوط به ارتعاش کششی نامتقارن (COO^-) و $1450-1400 \text{ cm}^{-1}$ برای ارتعاش کششی متقارن (COO^-)، نشان می‌دهد که هیدرولیز اکریل آمید و تولید نمک سدیم اکریلات در این نمونه رخ نداده است. بنابراین، طیف ارائه شده، بیانگر حفظ ساختار اولیه اکریل آمید بدون واکنش جانبی می‌باشد.

پس از تعیین نسبت وزنی بهینه شروع کننده و حلال به مونومر، شروع کننده‌های پرسولفات (شامل سدیم پرسولفات، پتاسیم پرسولفات و آمونیوم پرسولفات) که امکان شکست حرارتی در شرایط واکنش را داشتند، در نسبت‌های مشابه مورد آزمایش قرار گرفتند و در نهایت مطابق با نمودار شکل ۱۴، پلیمر سنتز شده با پتاسیم پرسولفات نتیجه بهتری از سایر شروع کننده‌ها داشت.



شکل ۱۴ تغییر ویسکوزیته تغییر نوع شروع کننده

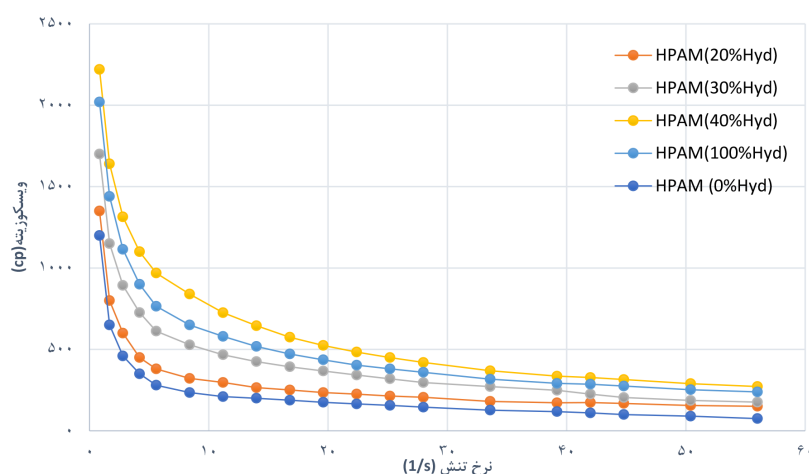
بهینه‌سازی درصد هیدرولیز

یکی از راه‌های افزایش ویسکوزیته پلی اکریل آمید در کنار بهینه‌سازی شرایط سنتز، هیدرولیز کردن گروه‌های عاملی پلیمر است. در این فرآیند شیمیایی، سدیم به جای گروه آمیدی قرار گرفته و در حقیقت اکریل آمید به سدیم اکریلات تبدیل می‌شود. به این ترتیب می‌توان گفت که هیدرولیز کردن پلی اکریل آمید، در صورتی که به طور کامل رشته پلیمری را دربر بگیرد، باعث تولید سدیم پلی اکریلات شده و در صورتی که بخشی از گروه‌های آمیدی را درگیر کند، باعث تشکیل کوپلیمری از سدیم اکریلات و اکریل آمید می‌شود [۱۴ و ۱۵]. لازم به ذکر است ساختار شیمیایی مربوط به پلی اکریل آمید هیدرولیز نشده و هیدرولیز شده در شکل ۱۵ و نمودار آزمایش FTIR مربوط به پلی اکریل آمید هیدرولیز نشده در شکل ۱۶ نشان داده شده است. طیف FTIR پلیمر مورد نظر که در شکل ۱۶ نشان داده شده است، حاوی پیک‌هایی است که با ساختار شیمیایی اکریل آمید مطابقت دارند.

خواهد شد، اما پس از ۴۰٪ با افزایش درصد هیدرولیز خواص رئولوژیکی کمی افت کرده و بدین ترتیب بهترین درصد هیدرولیز برای پلی‌اکریل‌آمید ۴۰٪ تعیین شد. اما در خصوص هیدرولیز پلی‌اکریل‌آمید، نکته مهمی وجود دارد که باید به آن توجه کرد. اگر از اکریل‌آمید در شرایط عادی استفاده شود، همانطور که بیان شد هیدرولیز بهینه باعث افزایش ویسکوزیته و بهبود خواص رئولوژیکی محلول پلی‌اکریل‌آمید در آب خواهد شد. نمودار مربوط به بهینه‌سازی انجام شده، در **شکل ۱۷** ارائه شده است.

اما در شرایطی که غلظت یون‌های جانبی در محلول بالا است و موادی مانند نمک‌های تک‌ظرفیتی و دوظرفیتی در محیط حضور دارند، هیدرولیز شدن پلی‌اکریل‌آمید تاثیر معکوس داشته و حضور یون سدیم در شاخه‌های پلی‌اکریل‌آمید، مطابق با **شکل ۱۸** باعث انقباض سریع‌تر رشته‌های پلیمر و در نتیجه کاهش ویسکوزیته خواهد شد. بنابراین به منظور استفاده از پلیمر مورد نظر در شرایط خاص (شوری و دمای بالا)، انجام فرآیند هیدرولیز همانند محیط خنثی موثر نخواهد بود. نحوه تاثیرگذاری یون‌های موجود در محیط بر روی رشته پلیمری به شکل زیر خواهد بود.

برخی مواد مانند اکریلیک اسید در دمای محیط به راحتی با سدیم هیدروکسید واکنش داده و هیدرولیز می‌شوند اما موادی مانند اکریل‌آمید به دلیل ساختار شیمیایی خود، در دمای پایین به سرعت با سدیم هیدروکسید واکنش نداده و هیدرولیز نخواهد شد. به همین دلیل استفاده از سدیم هیدروکسید در دمای پایین، باعث پخش شدن یون‌های آن در محلول و در نتیجه افزایش pH محیط می‌شود و از طرفی حضور یون‌های هیدروکسید (افزایش pH) باعث تغییر در شرایط فعال‌سازی شروع‌کننده و اتصال مونومرها خواهد شد. بنابراین استفاده از سدیم هیدروکسید در دمای پایین، نه تنها باعث هیدرولیز اکریل‌آمید و بهبود ویسکوزیته نمی‌شود، بلکه باعث جلوگیری از واکنش پلیمریزاسیون در دمای معمول ۶۳ °C خواهد شد. با توجه به موارد بیان شده، برای هیدرولیز کردن اکریل‌آمید، یا باید پس از تکمیل فرآیند پلیمریزاسیون، سدیم هیدروکسید را به محیط واکنش اضافه کرد و یا در ابتدای واکنش از سدیم‌اکریلات (اکریلیک‌اسید خنثی شده با سدیم هیدروکسید) در کنار اکریل‌آمید استفاده کرد. در ادامه، بهینه‌سازی درصد هیدرولیز پلی‌اکریل‌آمید ارائه شده است. بر اساس نتایج به‌دست آمده، هیدرولیز کردن پلی‌اکریل‌آمید تا مرز ۴۰٪ باعث بهبود خواص رئولوژیکی محلول پلی‌اکریل‌آمید

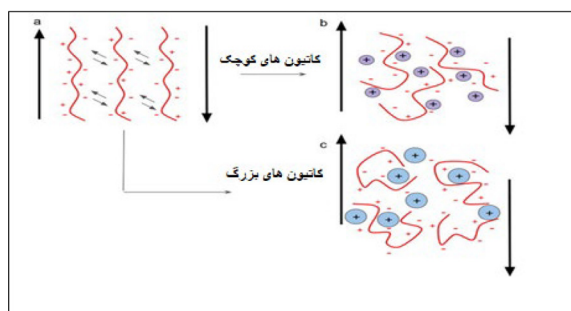


شکل ۱۷ بررسی ویسکوزیته پل‌اکریل‌آمید با درجه هیدرولیز مختلف با غلظت ۲٪ در آب

شرایط ارزیابی پلیمرها از روش مورد استفاده در پژوهشگاه صنعت نفت استفاده شد و همه موارد در آب نمک با یون تک ظرفیتی و غلظت ۰.۴٪ معادل ۴۰۰۰۰ ppm بررسی شدند.

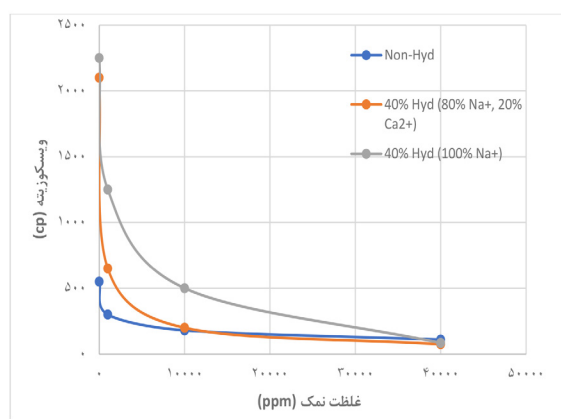
کوپلیمر اکریل آمید-اکریلیک اسید

با توجه به موارد بیان شده، علیرغم اثبات تاثیر مثبت فرآیند هیدرولیز بر روی ویسکوزیته پلیمر در آب مقطر، اما در شرایط نمکی تاثیر معکوس بوده و پلیمر هیدرولیز شده، ویسکوزیته خود را تا حد زیادی از دست می‌دهد؛ بنابراین به منظور سنتز یک کوپلیمر مقاوم در برابر نمک، از پلیمر هیدرولیز نشده استفاده شده تا یون‌های موجود در محیط تاثیر کمتری بر ویسکوزیته داشته باشند. به همین منظور روش‌های مختلف مقاوم‌سازی پلیمر در برابر نمک‌ها بررسی شد و در نهایت، استفاده از مونومر جانبی در کنار اکریل آمید و سنتز یک کوپلیمر مقاوم با ساختار پایدارتر و هزینه کمتر انتخاب شد. در خصوص مونومرهای ثانویه باید به این نکته توجه کرد که به دلیل استفاده از اکریل آمید به عنوان مونومر اصلی و نیاز به حفظ خواص آن، بهتر است مونومرهای مورد نظر از نظر ساختاری به اکریل آمید نزدیک باشند تا هم در فرآیند سنتز و هم در خواص نهایی تغییر خاصی ایجاد نشود. در این راستا، با استفاده از اطلاعات موجود در پژوهش‌های پیشین، نهایتاً به دلیل در دسترس بودن و قیمت مناسب از اکریلیک اسید به عنوان مونومر ثانویه در کنار اکریل آمید استفاده شد. به منظور دستیابی به نسبت بهینه، نسبت مولی اکریلیک اسید به پلیمر از ۰٪ تا ۵۰٪ تغییر کرد و در هر مرحله ویسکوزیته کوپلیمر سنتز شده در آب مقطر و آب نمک ارزیابی شد. در نهایت بر اساس نتایج بدست آمده، کوپلیمر اکریل آمید و اکریلیک اسید با نسبت مولی ۷۰ به ۳۰ (اکریل آمید به اکریلیک اسید) در مقایسه با پلی اکریل آمید و همچنین سایر کوپلیمرهای سنتز شده، ویسکوزیته بهتری از خود نشان داد. در ادامه ساختار شیمیایی اکریلیک اسید و کوپلیمر



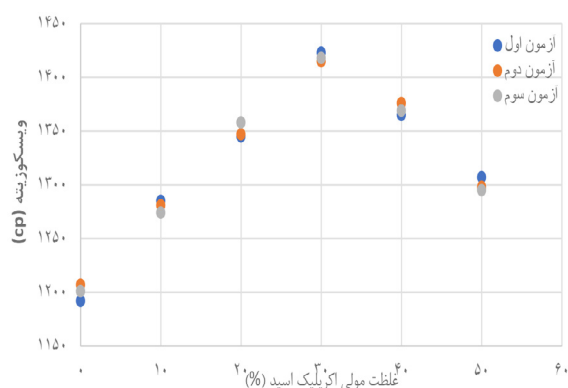
شکل ۱۸ نحوه تأثیر یون‌های نمک بر ساختار پلیمر و تغییر ویسکوزیته [۱۸].

بر اساس تصویر بالا حضور یون در محیط حلال که ویسکوزیته آن به دلیل جاذبه بین ساختار پلیمر و مولکول‌های آب افزایش یافته، به دلیل ایجاد نیروی جاذبه یونی باعث جمع‌شدگی رشته پلیمر و در نهایت کاهش ویسکوزیته سیال خواهد شد. به همین دلیل پلی اکریل آمید هیدرولیز شده در حضور یون‌های مختلف نمک، افت ویسکوزیته بیشتری نسبت به پلی اکریل آمید هیدرولیز نشده خواهد داشت. به دلیل امکان حضور یون‌های تک ظرفیتی و دوظرفیتی در سیال حفاری، تاثیر این یون‌ها بر روی پلی اکریل آمید و همچنین پلی اکریل آمید هیدرولیز شده (۰.۴٪ هیدرولیز) بررسی شد که در شکل ۱۹ نتایج مربوطه، نشان داده شده است.

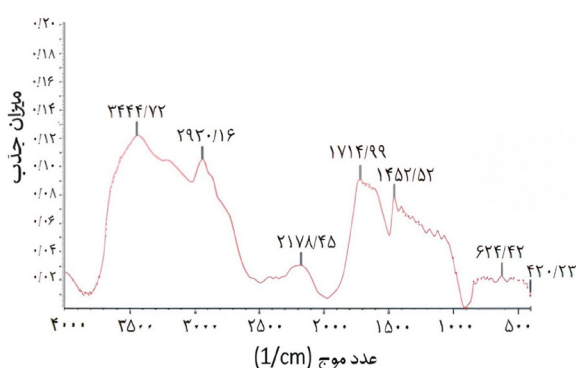


شکل ۱۹ ویسکوزیته پلی اکریل آمید در حضور نمک

لازم به ذکر است بررسی انجام شده بر روی یون‌های تک ظرفیتی و دوظرفیتی، با هدف تعیین میزان تاثیرگذاری هریک در ویسکوزیته محلول پلیمری انجام شد، اما در ادامه به منظور یکپارچه‌سازی



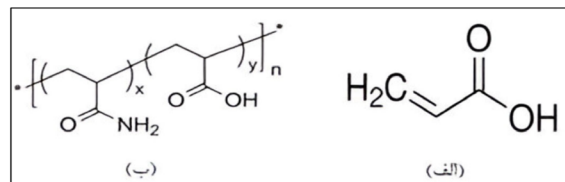
شکل ۲۲ نتایج تکرار آزمایش ویسکوزیته کوپلیمر AM-AA در آب مقطر



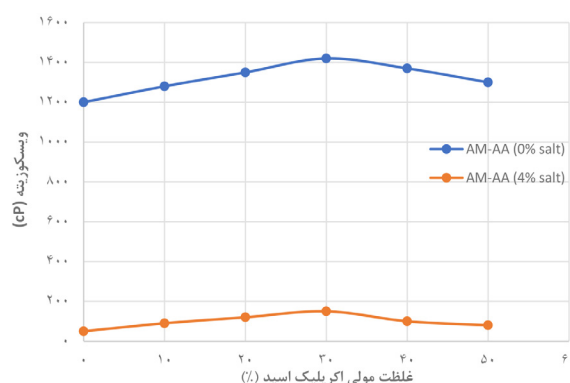
شکل ۲۳ نمودار FTIR مربوط به کوپلیمر اکریل آمید و اکریلیک اسید با نسبت مولی ۳۰:۷۰

نمودار ارائه شده در شکل ۲۳ که طیف FTIR کوپلیمر سنتز شده را نشان می‌دهد، بیانگر تغییرات قابل توجهی نسبت به طیف FTIR مربوط به پلی اکریل آمید خالص است که در شکل ۱۶ ارائه شده است. در شکل ۲۳، علاوه بر پیک پهن در ناحیه حدود 3444 cm^{-1} مربوط به گروه‌های (NH_2^-) ، یک پیک مشخص در ناحیه 1714 cm^{-1} ظاهر شده که مربوط به ارتعاش کششی پیوند کربونیل (C=O) اسید کربوکسیلیک می‌باشد؛ این پیک در نمونه اکریل آمید خالص وجود نداشت و به وضوح بیانگر حضور واحدهای اکریلیک اسید در ساختار کوپلیمر است. همچنین، افزایش شدت پیک در ناحیه 1453 cm^{-1} می‌تواند به هم‌پوشانی ارتعاشات خمشی گروه‌های (NH_2^-) و (OH^-) مربوط باشد که در واقع گروه هیدروکسیل، ناشی از حضور اکریلیک اسید است. بنابراین مجموعه این تغییرات طیفی، به

اکریلیک اسید-اکریل آمید در شکل ۲۰ و همچنین نمودار مربوط به ویسکوزیته کوپلیمر در شکل ۲۱ ارائه شده است.



شکل ۲۰ ساختار شیمیایی مونومر ثانویه و کوپلیمر (الف): اکریلیک اسید، ب: کوپلیمر AM-AA (۱۹ و ۲۰).



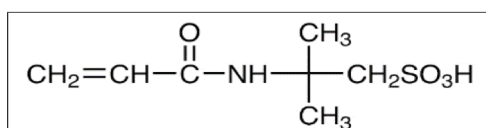
شکل ۲۱ ویسکوزیته کوپلیمر AM-AA بر اساس غلظت مولی مونومر به پلیمر

بررسی اختلاف نتایج

همانطور که در روش سنتز توضیح داده شد، هر آزمایش ویسکوزیته ۲ مرتبه تکرار شده تا خطای مربوط به نتایج کاهش یابد. در بخش سنتز کوپلیمر اکریل آمید-اکریلیک اسید نیز این تکرار انجام شد و نتایج مربوطه در شکل ۲۲ ارائه شده است که بیشترین انحراف از معیار ۷/۵۵ بوده و میانگین انحراف از معیار ۵/۹۹ می‌باشد. این یعنی بیشترین اختلاف در تکرار آزمایش‌ها نسبت به نتیجه میانگین حدود ۰/۵٪ بوده؛ بنابراین می‌توان از میانگین داده‌ها استفاده کرد. در خصوص سایر نمودارها نیز، تکرار آزمایش‌ها مشابه شکل ۲۲ انجام شده که و حداکثر اختلاف بین نتایج نسبت به نتیجه میانگین نزدیک به ۱٪ بوده است.

همچنین به منظور بررسی گروه‌های عاملی موجود در ساختار کوپلیمر سنتز شده، نمودار FTIR مربوط به این کوپلیمر در شکل ۲۳ نشان داده شده است.

نمکی پلیمر نهایی کمک کند. البته باید توجه داشت که حضور این گروه‌ها برخلاف گروه‌های کربوکسیل و آمید، باعث افزایش ویسکوزیته نخواهند شد، بنابراین هر قدر میزان AMPS در ساختار کوپلیمر افزایش یابد، علیرغم بهبود مقاومت نمکی باعث ایجاد تاثیر منفی بر روی ویسکوزیته خواهد شد [۲۳-۲۱]. در ادامه ساختار شیمیایی AMPS و نتیجه آزمایش FTIR به ترتیب در **شکل ۲۴** و **شکل ۲۵** ارائه شده‌اند. همچنین نتایج مربوط به بهینه‌سازی نسبت AM/AMPS مبتنی بر ویسکوزیته محلول پلیمر در آب نمک، در **شکل ۲۶** نشان داده شده است.

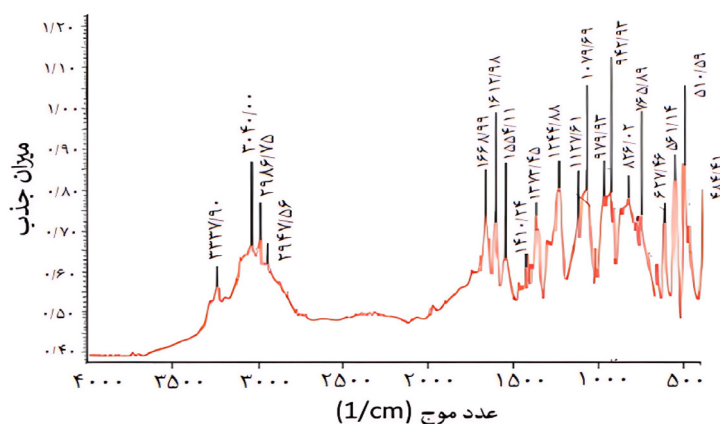


شکل ۲۴ ساختار شیمیایی ۲-اکریل آمیدو ۲-متیل پروپان سولفونیک اسید (AMPS) [۲۴].

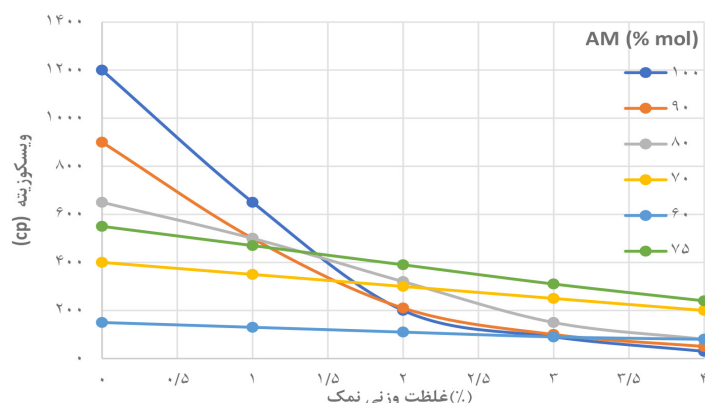
خوبی تأییدکننده موفقیت آمیز بودن کوپلیمریزاسیون آکریل آمید با اکریلیک اسید در ساختار نهایی می‌باشد. به این ترتیب نهایتاً کوپلیمر اکریل آمید و اکریلیک اسید با نسبت مولی ۷۰ به ۳۰ ساختار مولکولی بهتری داشته و با توجه به ویسکوزیته ایجاد شده، به عنوان فرمول بهینه برای این کوپلیمر تعیین شد. اما در این بین همچنان مشکل افت ویسکوزیته در محیط نمکی وجود داشت که با بررسی‌های انجام شده، استفاده از یک مونومر جانبی با گروه‌های عاملی مقاوم در برابر یون‌های نمک، به عنوان بهترین راه برای رفع این مشکل تعیین شد.

ترپلیمر اکریل آمید-اکریلیک اسید-AMPS

همان‌طور که بیان شد، استفاده از AMPS در کنار اکریل آمید با توجه به دارا بودن گروه‌های دارای گوگرد در این ماده، می‌تواند به افزایش مقاومت



شکل ۲۵ نمودار FTIR مربوط به AMPS



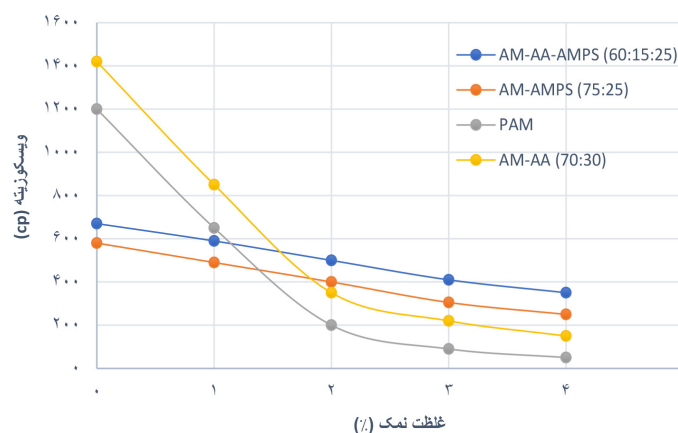
شکل ۲۶ افت ویسکوزیته کوپلیمر (AM-AMPS) با غلظت ۲٪ در آب با تغییر مقدار AMPS.

با هدف جمع‌بندی و نهایی‌سازی فرمولاسیون، مونومر AMPS مجدداً با همان غلظت مولی ۲۵٪ در کنار کوپلیمر بهینه‌سازی شده از اکریل‌آمید و اکریلیک‌اسید (AM-AA) ترکیب شد. به این ترتیب ۷۵٪ مولی مربوط به کوپلیمر اکریل‌آمید و اکریلیک‌اسید بوده با توجه به نسبت مولی بهینه برای اکریل‌آمید و اکریلیک‌اسید (۷۰ به ۳۰)، در نهایت نسبت مولی ۵۲/۵:۲۲/۵:۲۵ به ترتیب برای اکریل‌آمید، اکریلیک‌اسید و ۲-اکریل‌آمیدو-۲-متیل پروپان سولفونیک اسید (AMPS) به عنوان نسبت بهینه تعیین گردید.

با توجه به نتایج مشخص شده، استفاده از اکریلیک‌اسید در کنار اکریل‌آمید باعث بهبود پیوند شیمیایی مولکول‌های آب و رشته پلیمری شده که موجب بهبود ویسکوزیته اولیه شد. در ادامه استفاده از اکریل‌آمید متیل پروپان سولفونیک اسید (AMPS) در کنار کوپلیمر اولیه کمی باعث افت ویسکوزیته اولیه شد؛ اما در ادامه با افزایش غلظت نمک، باعث بهبود مقاومت پلیمر در برابر یون‌های نمک و در نتیجه افت کمتر ویسکوزیته محلول پلیمری شد (شکل ۲۷).

همانطور که قبلاً نیز اشاره شد، شکل ۲۵ مربوط به طیف FTIR مونومر ۲-اکریل‌آمیدو-۲-متیل پروپان سولفونیک اسید (AMPS) است و با توجه به بررسی‌های انجام شده، حضور گروه‌های عاملی شاخص در ساختار AMPS را تأیید می‌کند. لازم به ذکر است باند جذبی پهن در ناحیه $3200-3300\text{ cm}^{-1}$ مربوط به ارتعاشات کششی پیوند (N-H) گروه آمیدی بوده و پیک مشاهده‌شده در نزدیکی 1650 cm^{-1} نیز به کشش پیوند $C=O$ مربوط می‌شود که مؤید وجود ساختار آمیدی در ترکیب است. علاوه بر این موارد، پیک‌های مشاهده‌شده در محدوده $1200-1040\text{ cm}^{-1}$ به ارتعاشات کششی متقارن و نامتقارن گروه اسید-سولفونیک ($\text{SO}_3\text{H}-$) نسبت داده می‌شوند که یکی از اجزای اصلی ساختار AMPS است. سایر باندها در حدود 2900 cm^{-1} و ناحیه $900-600\text{ cm}^{-1}$ نیز به ارتعاشات پیوندهای (C-H) و (S-O) مربوط بوده و با ساختار مولکولی این ماده تطابق دارند. بنابراین مونومر استفاده شده از نظر ساختاری نیز بررسی شده و بر اساس موارد بیان شده، مورد تأیید بوده است.

پس از بهینه‌سازی و تأیید نتایج کوپلیمر سنتز شده،



شکل ۲۷ مقایسه ویسکوزیته کوپلیمر (AM-AMPS) و تریپلیمر (AM-AA-AMPS)

نتیجه گیری

بهترین ویسکوزیته از این ترکیب به دست آمد. در نهایت به منظور افزایش پایداری خواص پلیمرهای سنتز شده در حضور یون های نمک، از مونومر ۲-اکریل آمیدو ۲-متیل پروپان سولفونیک اسید (AMPS) در کنار سایر مونومرها استفاده شد که این مونومر به دلیل حضور گروه عاملی سولفونه در ساختار خود، مقاومت نمکی پلیمر نهایی را به طور مناسبی افزایش داد و در نهایت نسبت ۵۲/۵ : ۲۲/۵ : ۲۵ (اکریل آمید : اکریلیک اسید : ۲-اکریل آمیدو ۲-متیل پروپان سولفونیک اسید) بهترین ویسکوزیته را در شرایط نمکی از خود نشان داد.

با توجه به نتایج به دست آمده از سنتزهای انجام شده، در ابتدا مشخص شد پلی اکریل آمید با هیدرولیز ۴۰٪ بهترین ویسکوزیته را از خود نشان می دهد اما این موضوع نه تنها در حضور نمک پایدار نیست بلکه تاثیر معکوس داشته و افت ویسکوزیته بیشتری نسبت به اکریل آمید هیدرولیز نشده خواهد داشت. همچنین در مرحله بعد مشخص شد ترکیب کوپلیمر اکریل آمید و اکریلیک اسید نسبت به هموپلیمر اکریل آمید، ویسکوزیته بالاتری داشته و در نسبت ۷۰ به ۳۰ برای اکریل آمید-اکریلیک اسید

مراجع

- [1]. Abidin, A. Z., Puspasari, T., & Nugroho, W. A. (2012). Polymers for enhanced oil recovery technology. *Procedia Chemistry*, 4, 11-16. doi.org/10.1016/j.proche.2012.06.002.
- [2]. Akbari, S., Mahmood, S. M., Tan, I. M., Ghaedi, H., & Ling, O. L. (2017). Assessment of polyacrylamide based Co-Polymers enhanced by functional group modifications with regards to salinity and hardness. *Polymers*, 9(12). doi.org/10.3390/polym9120647.
- [3]. Hamad, B. A., He, M., Xu, M., Liu, W., Mpelwa, M., Tang, S., Jin, L., & Song, J. (2020). A novel amphoteric polymer as a rheology enhancer and fluid-loss control agent for water-based drilling muds at elevated temperatures. *ACS omega*, 5(15), 8483-8495. doi.org/10.1021/acsomega.9b03774.
- [4]. Sepehri, S., Soleyman, R., Varamesh, A., Valizadeh, M., & Nasiri, A. (2018). Effect of synthetic water-soluble polymers on the properties of the heavy water-based drilling fluid at high pressure-high temperature (HPHT) conditions. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 166, 850-856. https://doi.org/10.1016/j.petrol.2018.03.055.
- [5]. Nasiri, A., Shahrabi, M. J. A., Nik, M. A. S., Heidari, H., & Valizadeh, M. (2018). Influence of monoethanolamine on thermal stability of starch in water based drilling fluid system. *Petroleum Exploration and Development*, 45(1), 167-171. https://doi.org/10.1016/S1876-3804(18)30017-X.
- [6]. Akpan, E. U., Enyi, G. C., Nasr, G., Yahaya, A. A., Ahmadu, A. A., & Saidu, B. (2019). Water-based drilling fluids for high-temperature applications and water-sensitive and dispersible shale formations. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 175, 1028-1038. https://doi.org/10.1016/j.petrol.2019.01.002.
- [7]. Davoodi, S., Al-Shargabi, M., Woodc, D. A., Rukavishnikov, V. S., & Minaev, K. M. (2023). Thermally stable and salt-resistant synthetic polymers as drilling fluid additives for deployment in harsh sub-surface conditions: A review. *Journal of Molecular Liquids*, 121117. https://doi.org/10.1016/j.molliq.2022.121117.
- [8]. Davoodi, S., SA, A. R., Soleimani, A., & Jahromi, A. F. (2019). Application of a novel acrylamide copolymer containing highly hydrophobic comonomer as filtration control and rheology modifier additive in water-based drilling mud. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 180, 747-755. https://doi.org/10.1016/j.petrol.2019.04.069.
- [9]. Alfazazi, U., AlAmeri, W., & Hashmet, M. R. (2018). Screening of new HPAM base polymers for applications in high temperature and high salinity carbonate reservoirs Abu Dhabi International Petroleum Exhibition & Conference. doi.org/10.2118/192805-MS.
- [10]. Ali, I., Ahmad, M., & Ganat, T. (2022). Biopolymeric formulations for filtrate control applications in water-based drilling muds: A review. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 210, 110021. doi.org/10.1016/j.petrol.2021.110021.
- [11]. Chu, Q., & Lin, L. (2019). Effect of molecular flexibility on the rheological and filtration properties of synthetic polymers used as fluid loss additives in water-based drilling fluid. *RSC Advances*, 9(15), 8608-8619. https://doi.org/10.1039/C9RA00038K.
- [12]. www.pharmacy180.com/article/free-radical-polymerization-1531/
- [13]. Roy, P. K., Swami, V., Kumar, D., & Rajagopal, C. (2011). Removal of toxic metals using superabsorbent

- polyelectrolytic hydrogels. *Journal of Applied Polymer Science*, 122(4), 2415-2423. doi.org/10.1002/app.34384.
- [14]. Lai, N., Dong, W., Ye, Z., Dong, J., Qin, X., Chen, W., & Chen, K. (2013). A water-soluble acrylamide hydrophobically associating polymer: synthesis, characterization, and properties as EOR chemical. *Journal of Applied Polymer Science*, 129(4), 1888-1896. doi.org/10.1002/app.38893.
- [15]. Dupuis, G., Antignard, S., Giovannetti, B., Gaillard, N., Jouenne, S., Bourdarot, G., Morel, D., & Zaitoun, A. (2017). A new thermally stable synthetic polymer for harsh conditions of Middle East Reservoirs. Part I. Thermal Stability and Injection in Carbonate Cores Abu Dhabi International Petroleum Exhibition & Conference. doi.org/10.2118/188479-MS.
- [16]. www.polymersource.ca.
- [17]. Sajad, Kiani & Alexander, Shirin & Barron, Andrew. (2020). Nanoparticles, polymers, and surfactants as emerging platforms in fluid flow transport. 10.13140/RG.2.2.20954.36809. doi.org/10.13140/RG.2.2.20954.36809.
- [18]. Turkoz, E., Perazzo, A., Arnold, C. B., & Stone, H. A. (2018). Salt type and concentration affect the viscoelasticity of polyelectrolyte solutions. *Applied Physics Letters*, 112(20). doi.org/10.1063/1.5026573.
- [19]. www.westernchems.com/Product_Details/Acrylic-Acid.
- [20]. www.polymersource.ca.
- [21]. Árok, Z. V., Sáringer, S., Takács, D., Bretz, C., Juhász, Á., & Szilagyi, I. (2023). Effect of salinity on solution properties of a partially hydrolyzed polyacrylamide. *Journal of Molecular Liquids*, 384, 122192. doi.org/10.1016/j.molliq.2023.122192.
- [22]. Zhou, H., Galindo, K. A., & Zha, W. (2017). Synergistic effect of thermally stable polymers for HPHT brine-based drill-in fluids. *SPE Middle East Oil & Gas Show and Conference*, doi.org/10.2118/183872-MS.
- [23]. Sarsenbekuly, B., Kang, W., Yang, H., Zhao, B., Aidarova, S., Yu, B., & Issakhov, M. (2017). Evaluation of rheological properties of a novel thermo-viscosifying functional polymer for enhanced oil recovery. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 532, 405-410. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2017.04.053 .
- [24]. www.tcchemicals.com/IN/en/p/A0926.