

Гидрофобизация нефтяного пласта

Гидрофобизация пласта и изоляция воды в добывающей скважине

При выборе способа изоляции и подборе водоизолирующих материалов предпочтение необходимо отдавать изолирующим системам избирательного (селективного) воздействия, когда процесс физико-химического взаимодействия изолирующего продукта активно протекает в водонасыщенных проницаемых породах и, практически не проявляется в нефтенасыщенных пластах.

Кремнийорганические соединения имеют молекулы, состоящие из двух частей. Одна часть является гидрофильной полярной силоксановой группой, обладающей кремнийкислородными связями; эта группа обладает способностью вступать во взаимодействие с влагой в порах и на поверхности зерен и реакционно-способными частицами породы. Кремнийкислородные связи ориентируются по направлению к поверхности частиц. Вторая часть является гидрофобными неполярными углеводородными радикалами, связанными с кремнием и нерастворимыми в воде; эта часть создает водоотталкивающий слой. Углеводородные радикалы ориентируются в направлении от поверхности минеральных частиц. Основным преимуществом разработанной композиции на основе кремнийорганического продукта 119-296Т является то, что она решает двуединую задачу - гидрофобизацию поверхности пор и закупорку порового объема. Отверждение композиции происходит во всем (насыщенном ею) поровом объеме водоносного пласта, т.к. продукт вступает в реакцию гидролиза и поликонденсации под воздействием катализатора (водного раствора соляной кислоты) с образованием твердого материала. В нефтенасыщенных интервалах проницаемость почти полностью сохраняется, так как реакция гидролиза (гидролитической поликонденсации) может происходить за счет связанной воды с образованием на поверхности каналов полимерной пленки. Время отверждения композиции регулируется в широких пределах количеством добавленной соляной кислоты.

Все эти свойства позволяют предотвратить выдавливание тампонажной смеси из пласта, повысить успешность ремонтно-изоляционных работ и исключить повторные материальные затраты на ремонт скважин.

А теперь подробнее.

Для увеличения содержания нефти в продукции применяли методы форсированных отборов жидкости. В основе этих методов лежат теоретические положения о стабилизации скоростей фильтрации нефти и воды. Но они не получили широкого применения, и водоизоляционные работы производили и производят в основном путем закачки водоцементного раствора в зону перфорации. В некоторых случаях такой метод дает положительные результаты. В подавляющем же большинстве случаев изолировать приток пластовой воды не удастся [Клещенко И.И., Григорьев А.В., Телков А.П. Изоляционные работы при заканчивании и эксплуатации нефтяных скважин. М., изд. "Недра", 1998, 267 с.].

Технологическая схема изоляции нагнетанием цементной суспензии через эксплуатационный фильтр основана на ограниченной фильтруемости ее в поры пласта. Излишняя часть суспензии обычно вымывается или разбуривается после отверждения. Затем выборочно повторно вскрывается нефтенасыщенная часть пласта. Ограничение притока воды при этом достигается за счет отключения обводненного пласта или части

его. В целом по данному виду изоляционных работ с применением цементных суспензий, при большей их трудоемкости, эффективность не превышает 40 - 45%.

Эффективность водоизоляционных работ с использованием водорастворимых полимеров в значительной степени определяется физико-химическим процессом взаимодействия полимера с породой пласта и пластовыми жидкостями.

Сопоставлением изолирующего эффекта реагентов со степенью заполнения порового пространства нефтяного пласта установлено, что изолирующий эффект полиэлектролитных комплексов, например, при осаждении гидролизованного полиакрилонитрила ионами кальция, обусловлен на 30-60% механическим заполнением порового пространства пласта, а остальная часть - физико-химическим взаимодействием (адсорбцией) гипана с породами пласта и пластовой жидкостью [Исследование изолирующих свойств полимеров. XI Менделеевский съезд по общей и прикладной химии, вып. № 4, М., изд. "Наука", 1981, с.174.].

Рассмотрение адсорбции гипана на минеральных адсорбентах показало, что в этом случае наблюдается преимущественная адсорбция растворителя (воды), т.е. процесс отрицательной адсорбции (отталкивания и выдавливания) для полимера. Явление отрицательной адсорбции в данном случае связано, по всей видимости, с влиянием электростатических сил. Для подтверждения указанного предположения были определены знак и величина заряда частиц глины методом электроосмоса. Измерения показали, что в нейтральных и щелочных водных растворах глины заряжены отрицательно. Поскольку гипан является анионоактивным полимером, вполне понятно, что адсорбция отрицательно заряженных макромолекул на отрицательно заряженной поверхности минералов породы затруднена, так как сопровождается взаимным отталкиванием поверхности минерала и гипана [Адсорбция полиэлектролитов, применяемых в нефтедобыче. XI Менделеевский съезд по общей и прикладной химии, вып. № 4, М., изд. "Наука", 1981, с.152.]. И, как следствие, выдавливанием полимера из пор пласта.

Следует заметить, что методы физико-химического ограничения водопритоков с использованием водорастворимых полимеров (не только гипана) имеют один общий недостаток - механизм их взаимодействия с проницаемой средой и пластовыми жидкостями не контролируется, а сам процесс снижения проницаемости обрабатываемого пласта не всегда поддается эффективному управлению. Необходимо более конкретно подбирать существующие технологии и составы, применяемые для ограничения водопритоков на площадях Ромашкинского месторождения.

При выборе способа изоляции и подборе водоизолирующих материалов предпочтение необходимо отдавать изолирующим системам избирательного (селективного) воздействия, когда процесс физико-химического взаимодействия вещества активно протекает в водонасыщенных проницаемых породах и, практически, не проявляется в нефтенасыщенных пластах. В последнее время промышленное применение находят водоизолирующие композиции на основе реагентов - гидрофобизаторов, изменяющими смачиваемость породы и таким образом снижающими водонасыщенность на стенке порового пространства, в результате чего увеличивается приток нефти в скважину. Например, реагента "Полисил", этилсиликатов, силиконовой жидкости, кремнийорганического продукта 119-296Т и т.д. Для осуществления и ускорения реакции гидrolитической поликонденсации к кремнийорганическим соединениям добавляют

кислые или щелочные катализаторы.

Образующийся в пористой среде полимер имеет высокую адгезию (прилипание) к горным породам, металлу обсадных колонн, закупоривает водонасыщенные интервалы, цементирует каркас коллектора, обладает хорошей гидрофобной активностью, высокими селективными свойствами. В нефтенасыщенных интервалах проницаемость почти полностью сохраняется, так как реакция гидролиза (гидролитической поликонденсации) может происходить за счет связанной воды с образованием на поверхности каналов полимерной пленки. При этом силоксановые связи кремнийорганических соединений направлены к породе, а углеводородные радикалы в противоположную сторону. В результате на внутривыводной поверхности образуется гидрофобная пленка полимера, которая снижает фильтрационное сопротивление и увеличивает фазовую проницаемость для нефти.

Композиция готовится непосредственно на скважине и может использоваться в широком диапазоне температуры окружающего воздуха. Время отверждения композиции регулируется количеством добавляемой соляной кислоты. Композиция позволяет изолировать нижние, верхние и подошвенные воды любой степени минерализации при температурах пласта до плюс 80 С. Композиция успешно используется при наличии больших перепадов давления (за счет прочности полимера) и малых перемычках между пластами (за счет высокой селективности). Рабочая жидкость представляет собой смесь отходов производства этилсиликата-40, тетраэтоксисилана, этанола и маркируется шифром 119-296Т. Эфиры ортокремниевой кислоты при смешении с водой расслаиваются и образуют две несмешивающиеся фазы. Процессы гидролиза и поликонденсации идут на границе раздела двух фаз с образованием твердого полимера в зоне контакта. С целью гомогенизации всей системы и придания устойчивой водорастворимости тампонажным растворам были исследованы процессы гелеобразования кремнийорганического продукта, разбавленного отходом этанола в соотношении 5:1, что привело к созданию изолирующей композиции.

Основным преимуществом разработанной композиции является то, что она решает двуединую задачу - гидрофобизацию поверхности пор и закупорку порового объема. Отверждение композиции происходит во всем (насыщенном ею) поровом объеме водоносного (водоносной части) пласта, т.к. продукт вступает в реакцию гидролиза и поликонденсации под воздействием катализатора (водного раствора соляной кислоты) с образованием твердого материала. В нефтенасыщенных интервалах проницаемость почти полностью сохраняется, так как реакция гидролиза (гидролитической поликонденсации) может происходить за счет связанной воды с образованием на поверхности каналов полимерной пленки. Время отверждения композиции регулируется в широких пределах количеством добавляемой соляной кислоты.

Все эти свойства позволяют предотвратить выдавливание тампонажной смеси из пласта, повысить успешность ремонтно-изоляционных работ и исключить повторные материальные затраты на ремонт скважин.

Основанием для рекомендации технологии по ограничению притока вод в скважины с использованием композиций на основе кремнийорганического продукта 119-296Т является накопленный опыт широкого применения указанного материала в нефтяных скважинах (более 200 шт), а также его высокая водоизолирующая способность независимо от степени минерализации вод и простота осуществления технологического процесса,

особенно в зимнее время года, т.к. продукт может использоваться при температуре до минус 60 С.

Гидрофобизация

В целях повышения водонепроницаемости и водостойкости пород целесообразно вводить в раствор добавку кремнийорганических соединений. Кремнийорганические соединения отличаются от органических тем, что в них углеродный каркас заменен цепью или сеткой чередующихся атомов кислорода и кремния, которые связаны с органическими группами. Если молекулы органических полимеров имеют сложную форму цепей или пространственных сеток и состоят в основном из атомов углерода, то молекулы кремнийорганических полимеров построены из чередующихся атомов кремния и кислорода. Эта структура характерна для кварца, песка и ряда других материалов. В кремнийорганических полимерах содержатся также группы из атомов углерода, находящиеся в боковых цепях молекул. Благодаря им полимеры обладают эластичностью.

Кремнийорганические соединения обладают рядом интересных свойств, к которым в первую очередь относится их способность придавать поверхности, на которую они наносятся, свойство несмачиваемости водой.

Молекулы кремнийорганических полимеров сочетают частично в себе структуру неорганических и органических молекул. Основой молекул их является силоксановый скелет, т. е. цепь атомов кремния и кислорода, чередующихся между собой. Другие связи кремния компенсируются органическими радикалами или группами атомов.

Наличие силоксановых связей роднит эти полимеры с кварцем -неорганическим полимером. Но у кварца атом кремния связан с четырьмя атомами кислорода; в этом случае образуется жесткая пространственная структура. В кремнийорганических полимерах атом кремния соединен с двумя или тремя атомами кислорода, остальные связи замещаются органическими группами; в результате неорганические цепи молекул в кремнийорганических полимерах обрамляются органическими группами, занимая промежуточное место между миром органической и неорганической природы.

Свойства отдельных кремнийорганических соединений определяются структурой кремнийкислородного каркаса и типом органического радикала.

В настоящее время имеется значительное количество кремнийорганических гидрофобных соединений.

Результаты применения растворов в значительной степени зависят от величины адгезии наносимого раствора к поверхности твердого тела.

Величина адгезии химического раствора к зернам породы определяется взаимодействием раствора с поверхностью зерен. Она зависит в первую очередь от химического состава. В некоторых случаях введение в раствор кремнийорганических соединений значительно повышает величину адгезии.

Сущность процесса гидрофобизации с помощью кремнийорганических соединений заключается в том, что на поверхности не гидрофобного материала (например, зерен песка) образуется тончайшая (порядка 0,1 мк) и прочная пленка указанного гидрофобного соединения. Принято считать, что молекулы кремнийорганических соединений в указанных пленках ориентированы так, что полярные силоксановые связи в них направлены к полярной поверхности защищаемого материала, в то время как

гидрофобные Кремнийорганические радикалы, связанные с кремнием, обращены в противоположную сторону. В результате покрытия поверхность имеет как бы щетку, состоящую из углеводородных радикалов, имеющих органический (углеводородный) характер. Полярная не гидрофобная поверхность заменяется неполярной гидрофобной поверхностью. Кремнийкислородные цепи молекул этих соединений как бы обрамлены органическими радикалами, которые не содержат кислород и поэтому не омачиваются водой, а отталкивают ее.

Для образования пленок требуется очень мало вещества. Например, один грамм диметилдихлорсилана может образовать моно молекулярную гидрофобную пленку площадью 1000 м².

Необязательные подробности

Гидролиз, в процессе которого должно произойти взаимодействие с водой в присутствии катализатора реакции — обычно соляной кислоты. Однако этилсиликат и вода взаимно нерастворимы. При их смешивании происходит расслоение, и гидролиз протекает лишь на поверхности раздела жидкостей в условиях избытка воды. В результате гидролиза образуются кремниевые кислоты, которые в водно-спиртовой среде очень нестойки и быстро коагулируют, выпадая в осадок.

Для проведения реакции гидролиза в объеме смеси обеих жидкостей, т. е. в условиях, исключающих местный избыток воды, необходимо, чтобы этилсиликат и вода, а также продукты их гидролиза были хорошо растворимы в специально взятой для этой цели дисперсионной среде — растворителе обоих реагентов. В качестве такой среды наиболее широкое применение получили этиловый спирт и ацетон. Раньше считалось, что при растворении полимеров всегда образуется коллоидный раствор. Таким образом, предполагалось, что растворение происходит до частиц или капель, состоящих из большого числа молекул. В таком случае основным условием существования коллоидной частицы, как частицы дисперсной фазы, является наличие у нее границы раздела с дисперсионной средой.

В зависимости от растворимости полимера в дисперсионной среде может образоваться истинный (растворение до молекул) или коллоидный раствор. Так как этилсиликат в воде не растворяется, то при смешивании его с водой образуется типичная коллоидная система - эмульсия. Если к этой системе добавить общий растворитель (этиловый спирт, ацетон и др.), то образуется истинный раствор.

С увеличением степени поликонденсации этилсиликатов область гомогенных составов сужается, т. е. уменьшается количество воды, при котором происходит расслоение этилсилката и воды и образуются гетерогенные соединения трехкомпонентной системы. Таким образом, зная содержание SiO₂ в этилсилкате, можно найти значение α и по нему подобрать соотношение воды и общего растворителя для полиэтоксисилоксанов любой степени поликонденсации.

Важнейшим свойством этилового эфира ортокремниевой кислоты, как и других эфиров этой кислоты, является способность отщеплять этоксильную группу под действием воды. Реакция гидролиза тетраэтоксисилана всегда сопровождается межмолекулярной конденсацией продуктов гидролиза и образованием полиэтоксисилоксанов.

Поликонденсация — процесс взаимодействия одинаковых или разных молекул с образованием более сложных молекул полимеров и выделением низкомолекулярных веществ, каким в рассматриваемом случае является вода. В отличие от поликонденсации процессы полимеризации не сопровождаются выделением простейших веществ.

Выделившаяся при поликонденсации вода вновь вступает в реакцию гидролиза. Продукты гидролиза имеют различные молекулярный состав и строение. Вступая между собой в реакции поликонденсации, они еще больше усложняют строение конечных продуктов.

Сущность реакции гидролиза заключается в замещении в молекулах моно- и полиэтоксисилоксанов этоксильных групп, непосредственно связанных с атомами кремния, на гидроксильные группы (ОН). В зависимости от количества добавляемой к этилсиликату воды полнота такого замещения, т. е. степень гидролиза, может быть различной. Степень гидролиза выражается в процентах и представляет собой отношение замещенных водой этоксильных групп к их общему числу в этилсиликате. Ее определяют на основании данных хроматографического анализа о содержании свободной воды в гидролизованном растворе этилсиликата. С увеличением количества добавляемой к этилсиликату воды и, следовательно, мольного отношения степень гидролиза этилсиликата увеличивается в соответствии с общей закономерностью для различных этилсиликатов.

Процесс гидролиза сопровождается повышением до максимума температуры смеси ЭТС 32, растворителя (ацетон) и подкисленной воды. Расчетное содержание SiO₂ в смеси компонентов 180 кг/м³. Чем выше максимальная температура и чем быстрее она достигается, тем более интенсивно идет гидролиз. За продолжительность процесса гидролиза принимают время перемешивания компонентов, в течение которого температура системы достигает максимального значения. Скорость гидролиза может быть определена отношением максимальной температуры к времени ее достижения. При дальнейшем перемешивании температура раствора постепенно снижается. Продолжительность и максимальная температура реакции гидролиза этилсиликата зависят от ряда факторов, прежде всего от вида и качества исходного этилсиликата, соотношения компонентов, количества воды, определяемого мольным отношением, вида катализатора, температуры раствора.

Так, гидролиз ЭТС 32 по сравнению с гидролизом ЭТС 40 развивается более быстро. Это может быть объяснено более высоким содержанием в ЭТС 32 этоксильных групп, которое приблизительно равно 85 %. Содержание этоксильных групп в ЭТС 40 менее 70 %. Увеличение начальной температуры компонентов в интервале от 293 до 313 К существенного влияния на процесс гидролиза ЭТС 40 не оказывает, однако снижение этой температуры до 291 К приводит к замедлению процесса гидролиза. Важно отметить, что этилсиликаты гидролизуются любым количеством воды. В зависимости от этого образуется гамма связующих растворов, обладающих различными физико-химическими и технологическими свойствами.

Гидролиз и поликонденсация тетраэтоксисилана, ЭТС 32, ЭТС 40 и ЭТС 50 проводили в среде ацетона с применением в качестве катализатора соляной кислоты. Количество воды рассчитывали в зависимости от количества в этилсиликате этоксильных групп, связанных с кремнием. В данных условиях гидролиз и поликонденсация этих групп происходят только на первой стадии. Полученная конденсационная вода на второй стадии вступает в реакцию гидролиза с образованием групп = Si - ОН. Однако значительная часть этой воды в реакции не участвует и остается в полиэтоксисилоксанах.

При pH меньше 6,3 конденсационная вода полностью участвует в реакции гидролиза. При pH больше 0,4 содержание конденсационной воды начинает быстро возрастать.

Максимальное количество групп Si — OH в полиэтоксисилоксанах достигается при pH = 0,5-0,6. В дальнейшем с увеличением pH количество этих групп уменьшается, при pH = 1 они не обнаруживаются. Содержание этоксильных групп в полиэтоксисилоксанах с увеличением pH значительно уменьшается, что объясняется их гидролизом, поэтому в связующем растворе увеличивается содержание этилового спирта.

Таким образом, можно заключить, что для всех этилсиликатов степень гидролиза одинакова. Однако составы гидролизованных растворов различны, так как зависят от исходного этилсиликата.

Получаемые при гидролизе этилсиликатов полиэтоксисилоксаны имеют линейную структуру до тех пор, пока отношение силоксанового кислорода к атомам кремния меньше единицы. При развитии процесса поликонденсации полиэтоксисилоксанов линейной структуры появляются молекулы полиэтоксисилоксанов с разветвленной и сшитой структурой, а также циклы. В этом случае часть атомов кремния имеет более двух силоксанных связей, а соотношение O : Si в структуре полиэтоксисилоксана становится больше единицы. Чем больше это соотношение, тем выше степень разветвления полиэтоксисилоксанов. Молекулы полиэтоксисилоксанов ряда связующих растворов, полученные в сравнимых условиях из различных этилсиликатов, будут различны не только по содержанию этоксильных и гидроксильных групп, но и по степени разветвления. Условно степень разветвления структуры полиэтоксисилоксанов выражается в процентах как мольное отношение (O:Si).

Оценка характера структуры полиэтоксисилоксанов по степени разветвления важна потому, что позволяет в известной мере характеризовать связующие свойства гидролизованных растворов этилсиликатов. Эти связующие свойства зависят от состава этилсиликата и количества воды для гидролиза и, соответственно, от состава и структуры получающихся в результате гидролиза полиэтоксисилоксанов, которые определяют выбор условий формирования связующего.

Изложенные данные показывают, что растворы, содержащие этоксисилоксаны линейной структуры, связующими свойствами не обладают. Прочность полимера определяется степенью разветвления полиэтоксисилоксанов. Она является наибольшей при степени разветвления полиэтоксисилоксанов 25 — 40%; при степени разветвления 98 — 100 % прочность минимальна.

Процессы гидролиза и поликонденсации этилсиликатов являются неразрывными; они постоянно происходят в растворе, суспензии или слое. При развитии процесса поликонденсации вязкость гидролизованных растворов увеличивается, а текучесть сохраняется. Степень поликонденсации продуктов гидролиза этилсиликатов характеризуется содержанием условного SiO₂.

Так, в тетраэтоксисилане содержание условного SiO₂ равно 28,84 %, в полимере с основной цепью молекул из пяти атомов кремния содержание условного SiO₂ - 40,32 %, а в полимере с цепью из 20 атомов кремния содержание условного SiO₂ — 43,57 %.

Подобно тому, как в химии полимеров степень поликонденсации или степень полимеризации принято характеризовать вязкостью продукта, в приложении к продуктам конденсации этилсиликатов также целесообразно оценивать степень их поликонденсации вязкостью на основе ее зависимости от содержания SiO₂. В этом случае достаточно определить вязкость продукта, что проще и удобнее по сравнению с определением содержания SiO₂, а по вязкости определить содержание SiO₂, т. е. степень поликонденсации продукта.

Динамическую вязкость определяют по методу истечения из капилляра в вискозиметрах

Оствальда при $(293 \pm 0,1)$ К. Для продуктов с разной степенью поликонденсации применяют капилляры различных диаметров. Истечение должно быть ламинарным, т. е. с соответствующей скоростью.

Приготовление

Гидролиз этилсиликатов может быть полным или частичным, при охлаждении или нагреве, с помощью кислых или щелочных катализаторов, в присутствии или отсутствии органических растворителей. Наиболее известны следующие способы гидролиза этилсиликатов: однофазный, совмещенный, двух- или многофазный, без органических растворителей, т. е. в водной среде.

При однофазном способе приготовления наливают растворитель, подкисленную соляной кислотой воду, перемешивают в течение 1—2 мин, затем при помешивании постепенно вливают этилсиликат. Температура раствора не должна превышать 318 К, т. е. раствор надо охлаждать.

Необходимо отметить, что в реальных условиях проведения гидролиза этилсиликатов процесс не должен проходить до конца, т. е. до образования кремниевой кислоты $\text{Si}(\text{OH})_4$; поэтому процессы гидролиза и поликонденсации не заканчиваются приготовлением гидролизованного раствора этилсиликата. Они продолжаются и в дальнейшем, в том числе в пластовых условиях.

Конечным продуктом гидролиза и поликонденсации является полностью омыленный продукт, не содержащий органических групп. Это пространственный полимер, состоящий только из атомов Si-O.

Силоксанная связь атомов Si-O является прочной.

Составы, приготовление, физико-химические и технологические свойства гидролизованных растворов.

В общем случае гидролизованный раствор этилсиликата при $\text{pH} = 0,25-0,7$ представляет собой по составу гомогенный истинный раствор этилсиликата, кремнийорганических продуктов его гидролиза и поликонденсации определенной структуры и состава, а также воды, этилового спирта, как одного из продуктов гидролиза, и растворителя, взятого в качестве дисперсионной среды.

Известно, что этилсиликаты гидролизуются любым количеством воды. Учитывая это обстоятельство, а также состав исходного этилсиликата, можно получить связующие растворы с широкой гаммой физико-химических и технологических свойств. Основными технологическими свойствами гидролизованных растворов этилсиликатов являются связующая способность и живучесть, т. е. способность сохранять связующие свойства во времени.

Связующие свойства гидролизованных растворов этилсиликатов зависят от следующих основных факторов:

- вида и качества исходного этилсиликата; расчетного количества условного SiO_2 ; степени гидролиза, определяемой количеством добавляемой воды; вида и количества катализатора;
- вида растворителя;
- температуры и времени реакции гидролиза;
- интенсивности перемешивания и порядка ввода компонентов;
- продолжительности и условий хранения.

При прочих равных условиях влияние воды на связующие свойства гидролизованных растворов этилсиликатов является определяющим. Плотность гидролизованных растворов

возрастает пропорционально количеству вводимой воды.

Важное влияние на свойства гидролизованных растворов оказывают вид и количество добавки катализатора гидролиза. При этом наиболее широкое применение получила концентрированная соляная кислота плотностью 1180 — 1190 кг/м³ с содержанием HCl соответственно 36,23 и 38,32 %. С увеличением количества соляной кислоты уменьшается pH раствора и время твердения полимерных масс, а вязкость раствора и прочность образцов на растяжении пропорционально увеличиваются.

Добавка соляной кислоты должна быть оптимальной как с точки зрения продолжительности гидролиза, так и с точки зрения живучести гидролизованного раствора. Содержание HCl в растворе должно быть от 0,2 до 0,3 %, а pH раствора 1,5-3,0. Для получения растворов оптимальной вязкости, обладающих более высокой связующей способностью, рекомендуется добавлять этилсиликат (но не наоборот) при постоянном перемешивании в смесь растворителя, воды и соляной кислоты. Температура гидролиза при этом не должна превышать 318 К. Применяя этилсиликаты различной степени поликонденсации, оцениваемой процентным содержанием условного SiO₂, следует учитывать то практически важное обстоятельство, что с ее увеличением связующая способность материалов на их основе возрастает. Более конденсированный ЭТС 40 придает после гидролиза полимеру более высокую прочность при одинаковом и даже меньшем содержании в нем SiO₂, по сравнению с гидролизованным раствором ЭТС 32. Для сохранения высоких связующих свойств этилсиликатов особое внимание следует уделять выбору растворителя. В растворителе не должно быть примесей, вступающих с этилсиликатом в химические реакции, которые могли бы вызвать гидролиз или повлиять на степень поликонденсации этилсиликата. Лучшим растворителем для ЭТС 40 является ацетон, а для ЭТС 50 — бензин и ацетон.

В процессе гидролиза вязкость раствора повышается, раствор приобретает связующие свойства, однако эти свойства не остаются постоянными во времени. В результате протекания процессов поликонденсации (старения) вязкость и связующие свойства растворов возрастают с увеличением продолжительности хранения. При этом скорость роста вязкости больше у растворов с высоким содержанием SiO₂. При одинаковом содержании SiO₂ увеличение вязкости раствора с ЭТС 40 идет быстрее по сравнению с раствором на основе ЭТС 32, что связано, по-видимому, с образованием при гидролизе и поликонденсации растворов с ЭТС 40 продуктов более сложного строения. После хранения, продолжительность которого зависит от состава раствора, условий его приготовления и хранения, гидролизованный раствор теряет свои связующие свойства, его нельзя использовать по назначению. Вот почему необходимо обеспечивать достаточно высокую живучесть гидролизованных растворов и строго соблюдать условия их хранения. Наличие в растворе остатка соляной кислоты, взятой в качестве катализатора для ускорения реакции гидролиза, а также этоксильных групп, не замещенных на гидроксильные группы, является фактором, способствующим стабилизации связующего раствора. Таким образом, стабильность раствора зависит от значения pH, содержания SiO₂ и температуры процесса.

Хранение гидролизованных растворов этилсиликата должно удовлетворять следующим условиям:

емкость со связующим должна быть герметично закрыта во избежание испарения спирта, увеличения содержания SiO₂ и повышения последующей нестабильности связующего; связующее, содержащее соляную кислоту, не должно контактировать с материалом емкости во избежание реакции кислоты с железом; поэтому в качестве емкостей можно

использовать стальные бочки или контейнеры с защитным покрытием, обеспечивающим сохранность качества продукта;
для обеспечения стабильности связующее следует хранить при температуре 288 - 291 К, исключая общий или местный перегрев интенсивными источниками нагрева и воздействие прямых солнечных лучей.

За рубежом, в США, используют предварительно гидролизованые растворы этилсиликата, отличающиеся стабильностью свойств и высокой живучестью (не менее 180 суток). Готовят такие связующие по специальной технологии с учетом ряда принципиально важных факторов, способствующих получению качественного продукта (применение нагрева, использование больших емкостей для гидролиза, принятие мер по стабилизации связующего для получения достаточной его живучести и др.). Как правило, это полностью гидролизованное связующее.

Для гидрофобизации могут быть использованы многие кремнийорганические соединения. Свойствами гидрофобизации обладают полисилоксановые жидкости, мономерные кремнийорганические соединения, как, например, метил- и этилхлорсиланы. Находят применение гидрофобизирующие жидкости ГКЖ-10 и ГКЖ-11.

Для образования гидрофобных пленок могут быть также использованы низкомолекулярные силаны и высокомолекулярные силаны и др. В частности, при обработке пластических масс, например фенопластов, стекла г. керамики, находят применение метилсиликоновые смолы в толуоле.

Хорошие результаты по гидрофобизации могут быть получены при применении полиметилсиланов с циклической структурой. Одним из этих соединений является препарат А192. Препарат А192—твердое вещество, легко растворимое в органических растворителях и образующее устойчивые водные эмульсии.

Действие отдельных кремнийорганических соединений может быть усилено путем добавления к ним других соединений. Например, если ввести в ГКЖ-94 аминопропилтриэтокоисилан (препарат АГМ-9) в очень небольших количествах (1,5 г/л) в виде водного раствора, то значительно усиливается гидрофобный эффект и обеспечивается необходимая ориентация и прочная фиксация. Указанное влияние АГМ-9 может быть объяснено наличием аминогруппы в молекуле этого соединения.

Для повышения гидрофобных свойств различных материалов в зарубежной практике значительное распространение получили разнообразные фторорганические соединения и смеси этих соединений с другими реагентами.

Метилтрихлорсилан применялся в натуральном виде как 5- и 10%-ный раствор в бензине. Расход метилтрихлорсилана составлял от 0,1 до 0,5% от массы грунта. В мелкозернистом песке, обработанном растворами метилтрихлорсилана, вода по капиллярам не поднималась.

Через рыхлый воздушно-сухой грунт пропускали пары диметилдихлорсилана и установили, что все образцы после этого плохо смачивались водой. Потребность их составила для гидрофобизации глины 2,5—3% и песка —0,25%.

В процессе взаимодействия кремнийорганических соединений с основной смолой и поверхностью зерен породы имеет место сложный обмен между реакционноспособными группами и поглощающим комплексом тонкодисперсной части породы.

Кремнийорганические соединения обладают способностью совмещаться с органическими смолами, в результате чего могут быть улучшены отдельные свойства их. Вначале было

произведено определение водопроницаемости песчаных образцов, обработанных раствором мочевиноформальдегидной смолы МФ-17 с добавкой щавелевой кислоты. У образцов, обработанных раствором смолы МФ-17 40%-ной концентрации с добавкой 4% щавелевой кислоты при хранении в водной и воздушной средах водопроницаемость была недостаточной. Для повышения водонепроницаемости образцов в раствор мочевиноформальдегидной смолы МФ-17 40%-ной концентрации с добавкой 4% щавелевой кислоты добавляли кремнийорганическую жидкость—метилсиликанат натрия МСГ-9 в количестве 0,5% от массы смолы.

Метилсиликанат натрия является продуктом гидролиза метилдихлорсилана (фракция 40—44° С), растворенного в щелочи, или метилтрихлорсилана (фракция 64—67° С). МСГ-9 представляет собой жидкость желтого цвета и имеет следующую формулу:

$\text{CH}_3\text{Si}(\text{OH}_2)\text{ONa}$. Кремнийорганическая жидкость МСГ-9 должна отвечать следующим требованиям: рН – 12; Уд. вес – 1,15-1,25; Содержание едкого натрия, % - 1,25; содержание основного вещества – 13%. Образцы из влажного песка, обработанные указанным раствором, имели при испытании хорошие результаты — коэффициент фильтрации в возрасте от 1 до 28 сут изменялся от $3,2 \cdot 10^{-6}$ до $0,045 \cdot 10^{-6}$ см/с.