

УДК 543.82+544.773.43

## ТЕРМОЧУВСТВИТЕЛЬНЫЙ МНОГОФАЗНЫЙ СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫЙ ГЕЛЬ ДЛЯ СОЗДАНИЯ ВРЕМЕННЫХ ПРОБОК

© 2018 г. Liqiang Zhao<sup>1</sup>, Yuxin Pei<sup>1,2,\*</sup>, Guangyan Du<sup>1,3</sup>, Zhehao Wen<sup>4</sup>, Zhifeng Luo<sup>1</sup>, Juan Du<sup>1</sup>

<sup>1</sup>State Key Laboratory of Oil and Gas Reservoir Geology and Exploitation, Southwest Petroleum University, Chengdu, PR China

<sup>2</sup>Petrochina Dagang Oilfield Company, Tianjin, PR China

<sup>3</sup>Oil & Gas Field Applied Chemistry Key Laboratory of Sichuan Province, Southwest Petroleum University, Chengdu, PR China

<sup>4</sup>Sulige Gas Field Research Center, Petrochina Changqing Oilfield Company, Xian 100142, PR China

\*E-mail: yux121@126.com

Поступила в редакцию 17.07.2017 г.

В результате настоящего исследования разработана термочувствительная композиция, в которой в зависимости от температуры происходят золь–гель–золь-переходы. При низких температурах материал находится в состоянии золя, а при повышении температуры образует стабильный гель. Однако при дальнейшем нагревании этот гель вновь переходит в состояние золя. Уникальное поведение полученного материала было изучено методами электронной просвечивающей микроскопии (ЭПР), Фурье-ИК-спектроскопии, рентгеновской дифракции, реологии и анализа вязкоупругих свойств. Результаты исследований показали, что решающую роль играет нековалентное взаимодействие между компонентами системы, которое ответственно за образование супрамолекулярной структуры геля. Таким образом, предложен “умный” термочувствительный материал для получения композиции, изменяющий во времени свои свойства – от образующего гель вещества до золя. Эксперименты, в которых моделировалось поведение этого материала, показали, что при комнатной температуре он представляет собой легкоподвижную жидкость. После закачки этот материал при температуре около 90 °С постепенно превращается в жесткий гель, обладающий достаточной прочностью, чтобы заглушать трещины. Затем при дальнейшем нагревании до 110 °С жесткий гель вновь образует золь без добавления каких-либо веществ, разрушающих гель, и вытекает обратно. Новый предлагаемый материал имеет потенциальные перспективы применения для заделки трещин, разрушения структуры, бурения, заделки скважин, их очистки и т.д.

**Ключевые слова:** супрамолекулярный гель, золь–гель–золь-переходы, термочувствительность, гелеобразование, разрушение геля.

DOI: 10.7868/S0028242118010148

Вещества, используемые на нефтепромыслах для создания временных пробок, имеют важное технологическое значение и широко применяются при бурении [1], стимулировании технологических процессов [2], заделке скважин [3] и других операциях [4, 5]. Существующие агенты такого типа в основном основаны на использовании структурирующихся частиц [6], разрушаемых композициях [7], сшитых полимерных гелях [8]. Однако применение таких веществ связано с определенными проблемами. Например, если размер инжектируемых частиц выбран не совсем удачно, то твердая пробка может образоваться совсем не там, где это нужно. Более того, если эти частицы не контактируют с растворяющей средой, то образующиеся структуры будут приводить к повреждениям. При применении структурированных полимерных

гелей довольно трудно контролировать необходимое количество сшивающего компонента. Если его концентрация слишком мала, то пробка получится непрочной. В противоположном случае, при избытке сшивающего компонента образующаяся пробка склонна к разрушению [9]. Далее, сшитый полимер должен быть разрушен путем введения в него специального компонента, деструктирующего гель. Недостаточно полное разрушение геля часто приводит к проблемам в рабочей зоне, которая подлежит обработке [10, 11]. Кроме того, поскольку существуют исключительно серьезные требования к источнику углеводородов в горизонтальных скважинах при высокой температуре, необходимо тщательно оценивать термическую чувствительность полимерного геля, поскольку его вязкоупругие свойства снижаются при повышении

температуры. Таким образом, разработка высококачественного агента для создания временных пробок (устойчивость при высоких температурах, возможность легкого закачивания, способность создания пробок и их разрушения) представляет собой важную технологическую задачу [12].

По сравнению с традиционными сшитыми полимерными гелями, супрамолекулярные гели в последнее время привлекают особое внимание как новый тип “умных” материалов для применения в нефтедобыче. Например, супрамолекулярные гели (обычно с низкомолекулярным гелеобразующим агентом) могут использоваться как функциональные материалы для рекультивации разливов нефти [13]. Вообще говоря, образование супрамолекулярных гелей происходит через формирование волокнистых структур вследствие их самоорганизации с помощью системы нековалентных межмолекулярных взаимодействий. Среди них основную роль играют водородные связи [14, 15], сольвофобные силы [16], донорно-акцепторные взаимодействия [17],  $\pi$ - $\pi$  стекинг [18], координационные связи с металлом [19]. Благодаря динамическому характеру нековалентных взаимодействий между молекулами, обратимые золь-гель переходы легко контролируются внешними факторами (присутствием металлов, рН среды, температурой и т.д.) [20]. Кроме того, хотя полимерные молекулы обладают весьма перспективными свойствами при их использовании в качестве адсорбентов, можно полагать, что супрамолекулярные гели благодаря правильному выбору их структуры при соответствующем молекулярном дизайне должны превосходить полимерные материалы.

В типичном случае гелеобразование осуществляется путем понижения температуры желирующего раствора, что в итоге приводит к образованию геля [14]. Противоположная ситуация – образование геля при повышении температуры – представляет весьма редким случаем. Kigoiwa с соавторами описали новый класс обратимых гель-образующих структур, которые получают при повышении температуры через самоорганизацию на основе координации липофильных  $\text{Co(II)}$ -1,2,4-триазол (Trz) комплексов. Золь-гель-переход происходит при температуре равной 25 °C [21]. Zhou с соавторами опубликовали первую работу, в которой в качестве примера был получен гель, образующийся при повышенной температуре (температура фазового перехода составляла 60 °C). Этот материал синтезировали при взаимодействии (+)-D-2,3-добензоилтартаровой кислоты и хиральных каликс[4]аренов с длинными третичными алкильными группами [22]. Затем группа, возглавляемая Нао, получила серию высокотемпературных гелей, основанных на коммерчески доступных малых молекулах и циклодекстрине при взаимодействии по

механизму “гость-хозяин” и образовании системы водородных связей [23–25].

Имея в виду недостатки существующих веществ для создания временных пробок, следует полагать, что обратимые высокотемпературные гели являются многообещающим материалом для получения пробок, стойких к действию высоких температур, для заделки трещин. В настоящей работе будут описаны термообратимые гели, демонстрирующие золь-гель-золь-переходы, которые с успехом могут быть использованы для формирования временных пробок.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

**Материалы.** Песчаник, деионизованная вода, KCl,  $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{OH}$  ( $n = 8-16$ ), метилцеллюлоза 400 (MC-400), метилцеллюлоза 1000 (MC-1000), метилцеллюлоза 2500 (MC-2500), четыреххлористый углерод ( $\text{CCl}_4$ ),  $\beta$ -циклодекстин ( $\beta$ -CD), N,N-диметилформамид (DMF) и LiCl были закуплены у компании Kelong Chemical Reagent Co. Ltd., Chengdu, China. Все химикалии и аналитические реагенты были использованы без дополнительной очистки.

Типичный процесс желирования был осуществлен в соответствии со следующим методом: смесь  $\beta$ -CD,  $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{OH}$  и MC-400 в требуемой пропорции были смешаны с раствором LiCl/DMF определенной концентрации. Эту смесь перемешивали до полного растворения компонентов. Полученный раствор нагревали до тех пор, пока не образуется супрамолекулярный гель. Макроскопическим доказательством успешного желирования было отсутствие гравитационных течений при переворачивании трубки, в которой получали образцы.

### Приготовление гелей и образцов для испытаний.

В качестве примера возьмем систему SDA-8 ( $\omega_{\text{LiCl}} = 0.5\%$ ,  $\omega_{\beta\text{-CD}} = 15.0\%$ ,  $\omega_{\text{C}_8\text{H}_{17}\text{OH}} = 4.0\%$ ,  $\omega_{\text{MC-400}} = 0.5\%$ , в DMF). Образец закупоривали в стеклянной емкости и нагревали в масляной бане. Золь-гель-золь-переходы фиксировали методом переворачивания трубки, как показано на рис. 1.

### Электронно-микроскопические наблюдения.

Все образцы исследовали при помощи электронного сканирующего микроскопа Quanta 450 Environmental Scanning Electron Microscope. Образцы подвергали вакуумной сушке. Результаты испытаний представлены на рис. 2.

**Фурье-ИК-спектроскопия.** Все образцы исследовались на приборе Avatar 370 FT-IR Spectrometer, как показано на рис. 3.

### Порошковая рентгеновская дифракция (XRD).

Все образцы помещались в прямоугольную ячейку. XRD измерения выполняли на приборе Bruker/D8 ADVANCE (Германия) с использованием

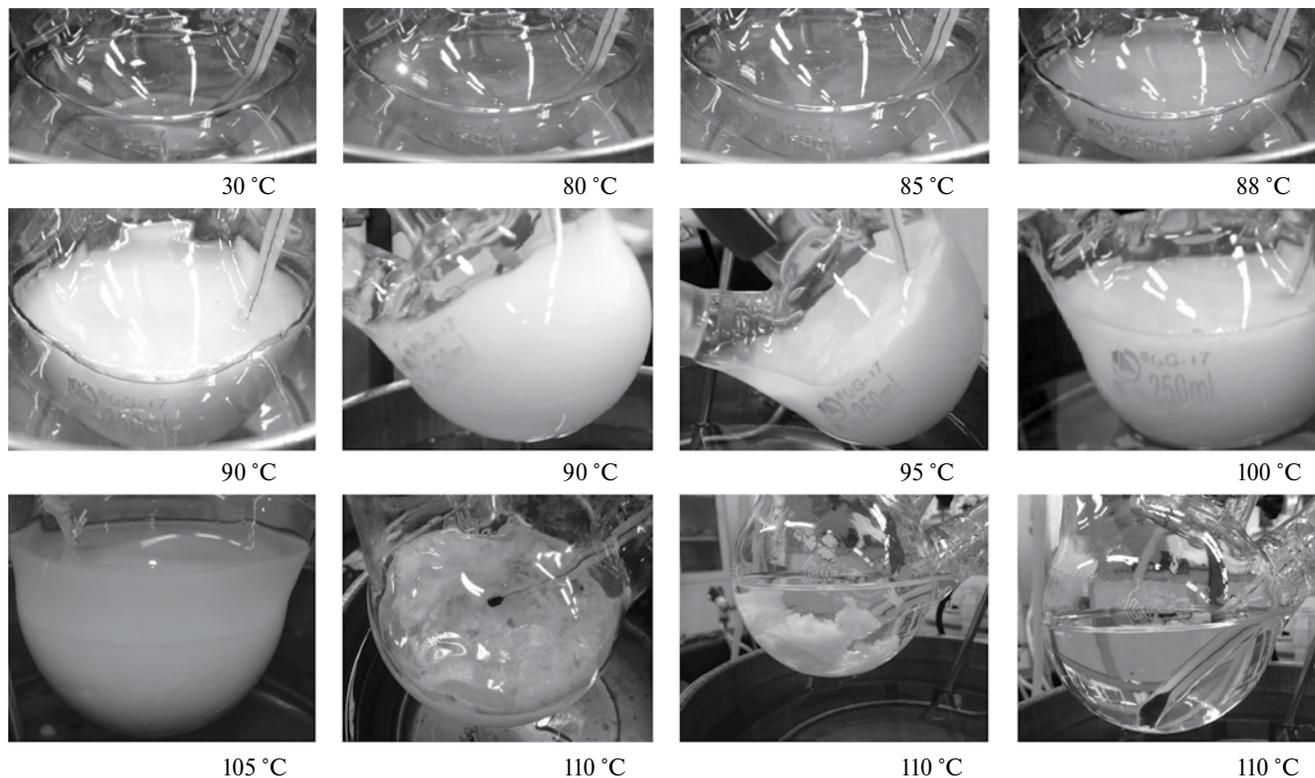


Рис. 1. Золь–гель–золь-превращения при различных температурах.

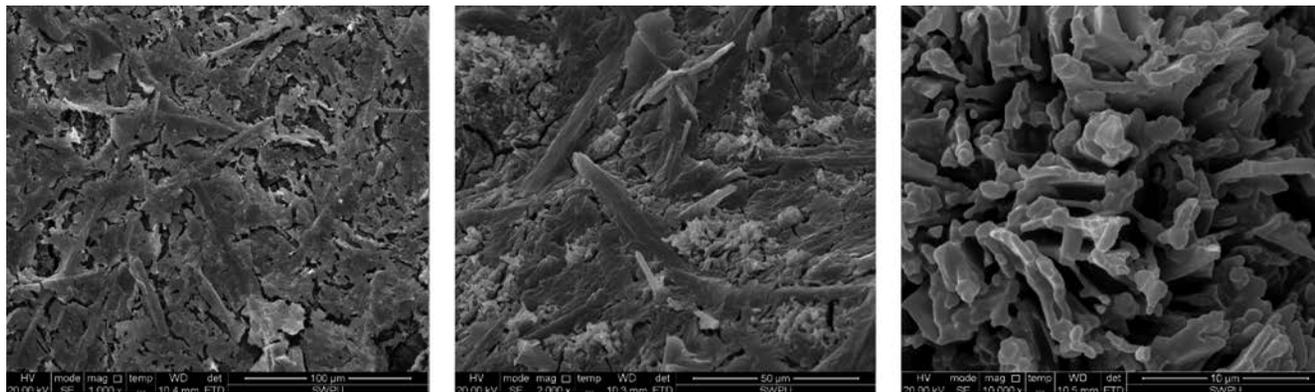


Рис. 2. Электронно-микроскопические снимки образцов при различном увеличении.

Си K $\alpha$ -излучения ( $\lambda = 0.15406$  нм, 40 кВ, 40 мА), как показано на рис. 4.

**Измерения вязкости.** Вязкость всех образцов измеряли на приборе HAAKE MARS (Thermo Scientific) при скорости сдвига  $10 \text{ с}^{-1}$ . Скорость нагревания была  $1 \text{ }^\circ\text{C}/\text{мин}$  (см. рис. 5).

**Измерения вязкоупругих свойств.** Измерения проводили при постоянной температуре и напряжении сдвига в диапазоне частот от 0.01 до 10 Гц. Значения модуля упругости ( $G'$ ) и модуля потерь ( $G''$ ) при температурах 30, 90, 95, 100 и  $110 \text{ }^\circ\text{C}$  см. на рис. 6.

**Измерения характеристик образующейся пробки.** Образец наполнителя промывали  $\text{CCl}_4$  и затем сушили в камере. Размеры образца  $L \times \Phi = 5 \times 2.54$  см. Часть каждого образца рассыпали по длине камеры. Затем устанавливали сетку (с достаточно высокой прочностью и жесткостью) с тем, чтобы длина каждой части была 0.5 мм (см. таблицу).

Прежде всего, после приготовления образцы наполнителя закрепляли в специальном держателе и устанавливали температуру, равную  $100 \text{ }^\circ\text{C}$ . Затем водный раствор KCl (3.0 вес.%) и приготовленный

агент для образования пробки прокачивали с постоянной скоростью 5 мл/с.

После этого температуру поднимали до 110 °С, а водный раствор КСl (3.0 вес.%) и приготовленный агент для образования пробки прокачивали с той же постоянной скоростью.

Результаты применения приготовленного материала представлены на рис. 5. Изменения фракций наполнителя представлены в таблице.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

**Золь–гель–золь-превращения.** Как видно из рис. 1, разработанный материал представляет собой прозрачную жидкость, которая легко течет при низких температурах. По мере повышения температуры, примерно при 90 °С, происходит образование стабильного геля. Но белый образец геля начинает коллапсировать при приближении к 110 °С и затем превращается в золь при дальнейшем повышении температуры. Следует заметить, что значения температур, при которых происходят указанные переходы, зависят от примененной методики измерений. Также вполне очевидно, что температура перехода золь–гель (TSG) при нагревании отличается от температуры гель–золь перехода (TGS) вследствие эффекта гистерезиса. Увеличение скорости нагревания ускоряет золь–гель переход, а также время коллапса при гель–золь переходе. Кроме того, следует заметить, что цикл золь–гель–золь переходов воспроизводится при повторных испытаниях до тех пор, пока образец не окрасится в коричневый цвет из-за деградации компонентов.

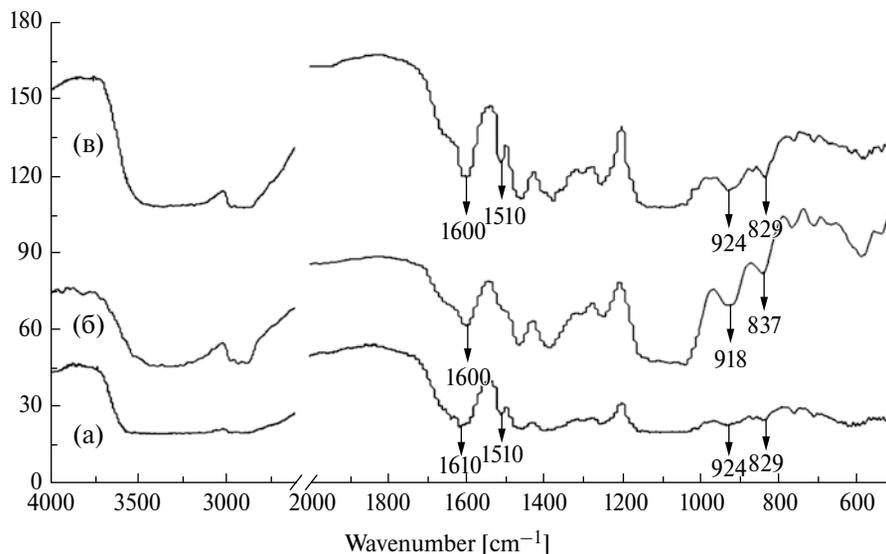
Поскольку наблюдаемый цикл золь–гель–золь-переходов чувствителен к температуре, можно полагать, что разработанный материал имеет определенные преимущества для образования пробок, инициируемых нагреванием. Соответственно, как желатинизация, так и плавление геля осуществляются без добавления как-либо сшивающих или деструктурирующих веществ. Поэтому по сравнению с обычными веществами, образующими временные пробки, достаточно просто контролировать оба процесса – образования и разрушения пробки.

**Электронно-микроскопические наблюдения.** Для исследования морфологии гелевых систем образцы ксерогелей изучали методом электронной сканирующей микроскопии. Как видно из рис. 2, образуются кристаллоподобные волокна, которые представляют собой плотно уложенные микро-структуры в виде стержней. Длина структурных элементов составляет от 40 до 100 мкм. Эти данные позволяют предположить, что золь–гель переход связан с изменениями микро-структуры, обусловленными нагреванием. Все компоненты системы образуют растворы при низкой температуре. Когда

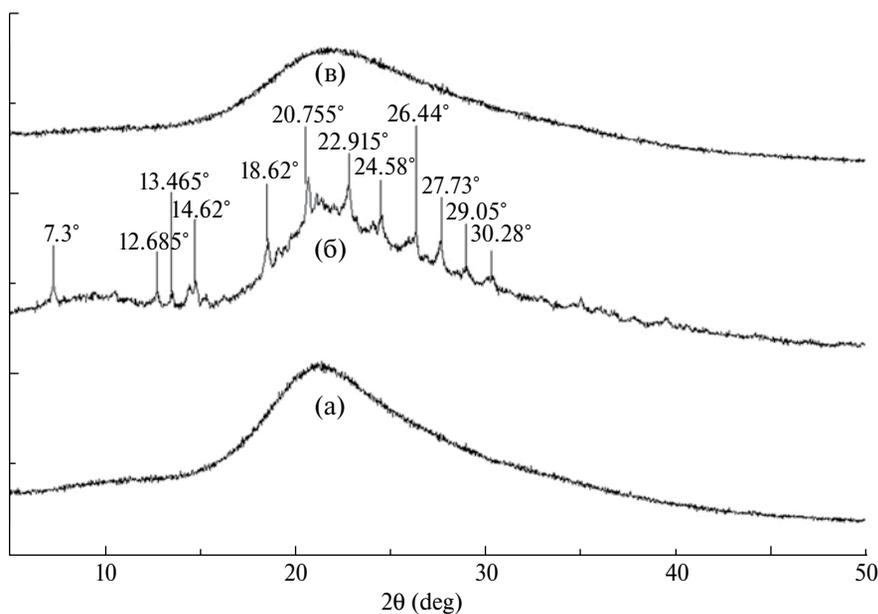
раствор нагревается до  $T_{SG}$ , диспергированные компоненты агрегируются, образуя стержневидные наноструктуры, ориентация которых определяется водородными связями и взаимодействием по типу “хозяин–гость”. Капиллярные силы, которые иммобилизуют растворитель, начинают действовать после дальнейшего процесса агрегации наностержней, что в итоге приводит к образованию геля.

**Фурье-инфракрасная спектроскопия.** Фурье-ИК-спектры, показывающие, что происходит при золь–гель–золь-переходах, показаны на рис. 3. Пики, отвечающие связям Н–Н и С=О в ДМФ, лежат в области 3400 и 1660  $\text{см}^{-1}$  для всех образцов. Аналогичное положение спектров было получено для 30 и 110 °С, т.е. для обоих золь–состояний – начального и после распада геля при нагревании (рис. 3, спектр а) Это свидетельствует о том, что структура материала при 30 и 110 °С обусловлена только физическими взаимодействиями между компонентами композиции, но никакого химического взаимодействия не возникало. Однако при образовании геля наблюдалось заметное различие вблизи 1500  $\text{см}^{-1}$ . При образовании геля этот пик исчезал (рис. 3, спектр б). В то же время наблюдались слабые смещения полос вблизи 920 и 840  $\text{см}^{-1}$ . Кроме того, полоса, отвечающая за валентные колебания связи Н–Н, для гель-состояния уширялась по сравнению с соответствующей полосой для золь-состояния. Эти результаты подтверждают, что компоненты в смеси образуют супрамолекулярную структуру, а именно возникают водородные связи между гидроксильными группами  $\beta$ -CD, МС–400, и  $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{OH}$  с растворителем ДМФ вблизи 90 °С (рис. 3, спектр в).

**Рентгеноструктурные исследования.** Рентгеноструктурный анализ использовали для того, чтобы показать, каким образом изменяется кристаллическая структура до и после термо-желатинизации. Примененная техника позволяет надежно охарактеризовать структуру вещества в твердой фазе. Этот метод предоставляет информацию относительно характера упаковки молекул циклодекстрина (структура клеточного или канального типа) и дает возможность судить о комплексообразовании между циклодекстрином и молекулами “гостя”. Как видно на рис. 4, в золь состояниях при 25 °С (а) и 110 °С (в) видна картина широкой дифракции, связанной с аморфной фазой вещества. С другой стороны в геле при 90 °С (б) наблюдается совсем другая картина. Множественные дифракционные пики соответствуют четко выраженной кристаллической структуре. Этот результат показывает, что в геле имеется периодическая структура, такая как в микрокристаллитах, которые могут играть существенную роль в желировании, выполняя функции



**Рис. 3.** ИК-спектр образца SDA-8: (а) золь при 30 °С, (б) гель, сформированный при 90 °С, (в) золь, образовавшийся при 110 °С после распада геля.



**Рис. 4.** Картина рентгеновской дифракции образца SDA-8: (а) золь при 30 °С, (б) гель, сформированный при 90 °С, (в) золь, образовавшийся при 110 °С после распада геля.

поперечных связей [26]. Переходы, обусловленные образованием и разрушением геля, тесно связаны с созданием и диссоциацией супрамолекулярной структуры. В свою очередь, эти процессы соответствуют образованию и распаду волокон в молекулах  $\beta$ -CD, а также в структурных единицах  $C_8H_{17}OH$  “гостя”.

В соответствии с результатами электронно-микроскопического исследования, данных ИК-спектроскопии и рентгеноструктурного анализа,  $C_8H_{17}OH$  группы могут образовывать

наностержни по механизму взаимодействия типа “хозяин–гость”. Соседние наностержни могут вступать во взаимодействие с LiCl, DMF, MC-400 и  $\beta$ -CD путем образования водородных связей. Образующиеся структуры могут быть ответственными за те микроструктуры, которые видны на электронных микрофотографиях. При высоких температурах супрамолекулярные структуры могут играть роль блок-сополимеров. Они состоят из двух сегментов: мягкий сегмент – собственно полимер, а жесткий сегмент – гидрофобные

трубчатые волокна β-CD в состоянии геля. Все эти относительно неустойчивые нековалентные связи могут разрушаться при более высоких температурах, приводя вновь к образованию золя.

**Обоснование механизма золь–гель и гель–золь-переходов.** Как показано на схеме 1, вследствие существования большого числа гидроксильных групп на основной и вторичной плоскостях, молекулы β-CD легко образуют димеры при повышенной

температуре. Затем, по мере роста температуры появляется возможность взаимодействий по типу “гость–хозяин”. Молекулы  $C_nH_{2n+1}OH$  входят в полости димеров β-CD. В конечном счете, водородные связи, соединяющие эти молекулы, создают длинные цепи, подобные блок-сополимерам. Именно благодаря таким уникальным периодическим структурам, методом рентгеноструктурного анализа удается наблюдать дифракционные пики кристаллитов (рис. 4).

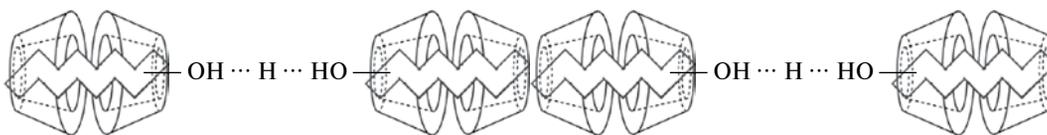


Схема 1. Взаимодействие по типу “гость–хозяин” между β-CDs и  $C_nH_{2n+1}OH$  ( $n = 8-16$ ).

На схеме 2 представлены изменения микроstructures при желировании и разрушении геля.

а) Образец SDA–8 – прозрачный раствор при комнатной температуре (молекулы β-CD диспергированы в органическом растворителе). При комнатной температуре молекулы β-CD статистически распределяются в объеме растворителя, поскольку силы взаимодействия между молекулами сравнительно слабые.

б) Образец SDA–8 представляет собой непрозрачную (мутную) жидкость при температурах, близких к температуре желирования (происходит нуклеация и образование β-CD димеров). По мере повышения температуры энергия взаимодействия молекул β-CD возрастает, а при стимулировании процесса со стороны LiCl начинается образование

большого количества межмолекулярных водородных связей. Это явление подтверждается возникновением эффекта Тиндаля (рис. 1). Эта стадия представляет собой необходимый базис для последующего желирования.

в) Когда достигается температура желирования  $T_{gel}$ , в системе имеется достаточное количество димеров β-CD и зародышей структурообразования, чтобы были обеспечены условия роста фибриллярных кластеров, образующих гель. При дальнейшем стимулировании групп “гостя” присутствием LiCl, молекулы β-CD образуют регулярную сетчатую структуру. Вследствие сильных межмолекулярных водородных связей между молекулами ДМФ и β-CD дополнительно молекулы растворителя входят в молекулярные кластеры (как это обнаруживается на ИК-спектрах). И, наконец,

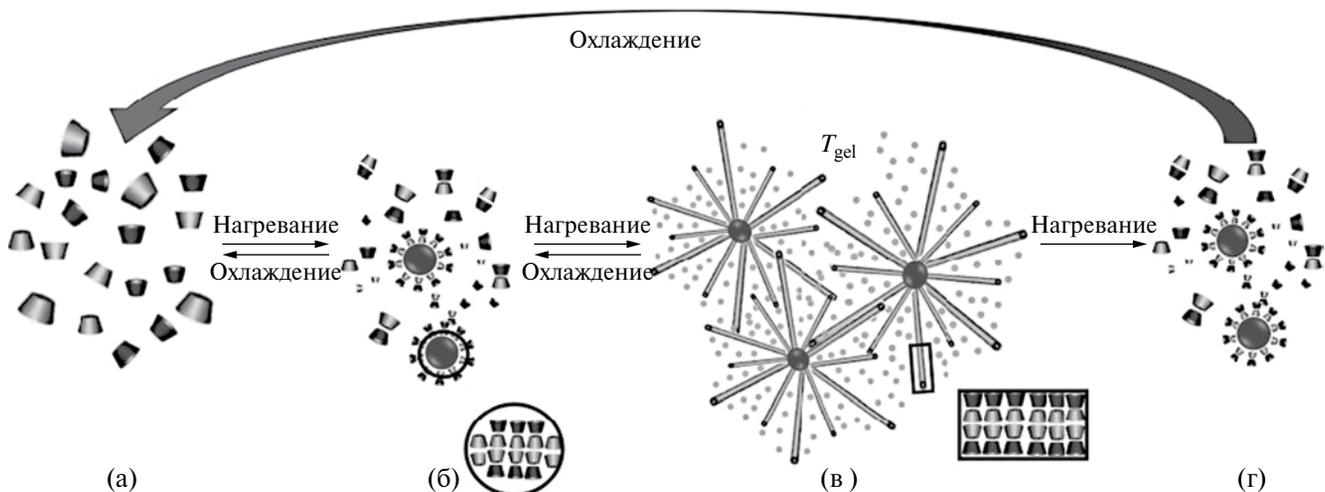


Схема 2. Схема, иллюстрирующая изменения микроstructures при желировании и разрушении геля: а – золь при 25 °C, б – непрозрачный раствор при 80 °C, в – гель, образованный при 90 °C, г – непрозрачный раствор при 110 °C.

образуется трехмерная сетка межмолекулярных связей.

г) Распад гелевой структуры (разрушение геля). Когда композиция SDA-8 нагревается до температуры, при которой происходит разрушение геля, молекулярные термодинамические движения становятся столь интенсивными, что приводят к деструкции боковых связей (в фибриллярных кластерах геля). Тогда разрушаются димеры  $\beta$ -CD и зародыши структурообразования. При этом материал вновь становится текучим.

**Измерения температурной зависимости вязкости.** Как показано на рис. 5, среднее значение вязкости образца SDA-8 составляет примерно  $6.0 \text{ мПа} \cdot \text{с}$  (в области температур  $30\text{--}60 \text{ }^\circ\text{C}$ ). Когда композиция нагревается до  $85 \text{ }^\circ\text{C}$ , происходит быстрый рост вязкости, который показывает на начало желирования. Максимальное достигаемое значение вязкости составляет  $3029 \text{ мПа} \cdot \text{с}$  при  $108 \text{ }^\circ\text{C}$ . При превышении температуры порядка  $115 \text{ }^\circ\text{C}$  наблюдается значительное падение вязкости, и когда температура повысится до  $130 \text{ }^\circ\text{C}$ , вязкость падает до значения  $10.8 \text{ мПа} \cdot \text{с}$ .

Измерение температурной зависимости вязкости показывает, что исследуемый материал может легко инжестрироваться при низких температурах, образуя пробку. Прочность пробки, которая образуется после инъекции композиции без введения каких-либо дополнительных сшивающих агентов, достаточна для заделки трещин и устранения пористости после того, как образовался гель. Когда температура достигнет достаточно высокого значения, гель деструктурирует и вновь образуется золь без дополнительного введения каких-либо специальных агентов, и раствор легко удаляется.

**Измерения вязкоупругих свойств материала.** Измерения вязкоупругих свойств исследуемого материала были проведены при различных температурах, что позволило лучше понять особенности образующейся супрамолекулярной структуры. На

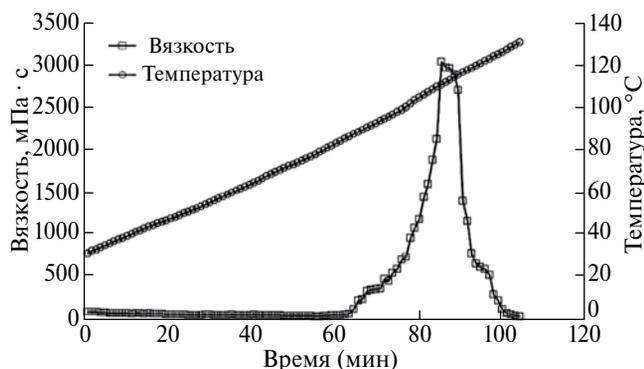


Рис 5. Температурная зависимость вязкости образца SDA-8 (при скорости сдвига  $10 \text{ с}^{-1}$ ).

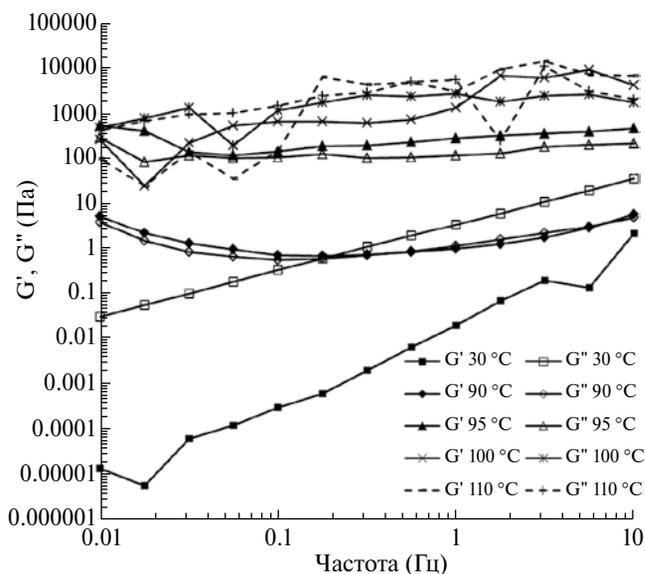


Рис. 6. Частотные зависимости модуля упругости ( $G'$ ) и модуля потерь ( $G''$ ) при множественных переходах супрамолекулярного геля (при амплитуде напряжений  $0.1 \text{ Па}$ ).

рис. 6 показаны частотные зависимости модуля упругости  $G'$  и модуля потерь  $G''$  при различных температурах. При  $30 \text{ }^\circ\text{C}$  оба модуля, измеренные в области линейного вязкоупругого поведения, возрастают с повышением частоты, причем  $G''$  превышает  $G'$ , что характерно для области текучего состояния материала. Однако при  $90 \text{ }^\circ\text{C}$  материал превращается в гель, так что модуль  $G'$  становится сопоставимым с  $G''$  и при этом  $G'$  очень слабо зависит от частоты во всем частотном диапазоне.

**Измерения характеристик временной пробки.** Как показано на рис. 7, испытания характеристик пробки проводили при прокачке  $3 \text{ мас.}\%$  раствора KCl насосом с постоянной производительностью  $5 \text{ мл/с}$ . Начальное давление  $0.2 \text{ МПа}$ . Ясно видно, что по мере впрыска композиции вытесняющее давление непрерывно возрастает, достигая максимально уровня в  $6.8 \text{ МПа}$ . Когда впрыск раствора KCl ( $3 \text{ мас.}\%$ ) прекратился, испытательная камера была полностью насыщена раствором. При повышении температуры до  $110 \text{ }^\circ\text{C}$ , раствор вновь начал течь и давление постепенно снизилось до  $0.22 \text{ МПа}$ . Таким образом, повреждение пробки составило  $10\%$ .

Проведенные испытания показали, что предлагаемый материал действительно может эффективно создавать временные пробки и их прочность достигает  $6.8 \text{ МПа}$ . При повышении температуры текучесть материала восстанавливается до исходного уровня.

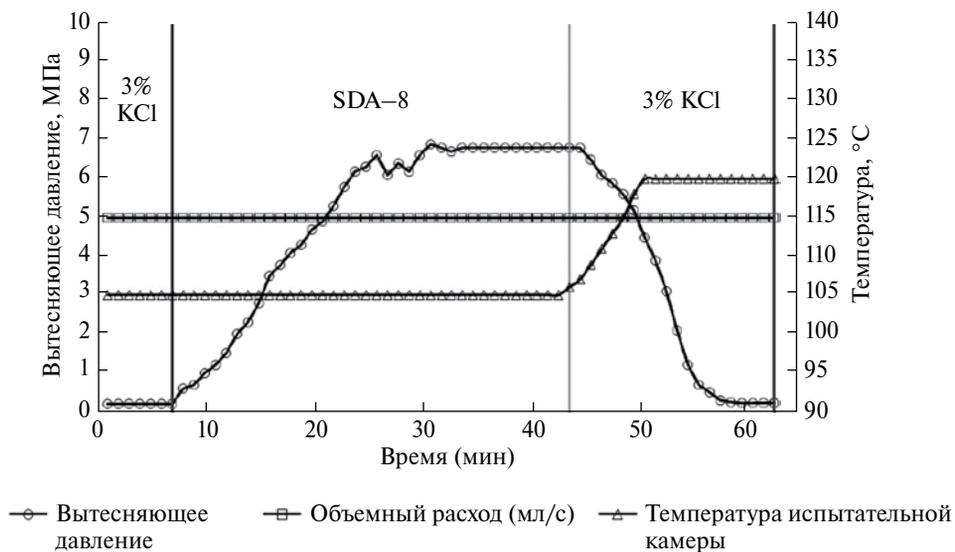


Рис. 7. Результаты исследования характеристик временной пробки по измерению вытесняющего давления.

Эксперименты по созданию временных пробок

	Вход	Внутри объема испытательной камеры	Выход
До начала впрыска			
Пробка			
Разрушение пробки			

Как следует из приведенной выше таблицы, когда испытательная камера закрывается пробкой вследствие повышения температуры, можно ясно видеть образование геля на входе, по длине канала и на выходе из него. Когда пробка разрушается при температуре плавления геля, материал полностью выдавливается, так что потерь температурно-чувствительного супрамолекулярного геля не происходит.

Таким образом, в настоящей работе предложен новый потенциально перспективный материал для создания временных пробок, который способен к золь—гель—золь-переходам при изменении температуры. Экспериментальные исследования, выполненные методами электронной сканирующей микроскопии, инфракрасной спектроскопии и рентгеновской дифракции показали, наблюдаемые свойства материала обусловлены образованием супрамолекулярного геля. Был подробно проанализирован механизм этого явления. Исследования температурной зависимости вязкости, вязкоупругих свойств и испытания в модельных условиях образования геля показали, что разработанный материал легко инжектируется, способен образовывать надежную пробку, достаточно просто разрушается при повышении температуры и почти не теряется после испытаний, так что этот материал отвечает существующим требованиям. Основным преимуществом нового материала является то, что ни для образования геля, ни для его разрушения не требуется вводить в композицию дополнительных агентов, а и образование, и разрушение пробки контролируется просто изменением температуры. Основываясь на полученных экспериментальных результатах, можно полагать, что предлагаемый новый материал обладает потенциальными возможностями применения для затыкания трещин, при бурении, закрытии скважин, их очистки и т.д.

Работа была поддержана объединенным исследовательским проектом Sulige Research Center (Китай) и Southwest Petroleum University (Китай) (грант CQYT-SLGYJZX-2015-JS-1953).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. You L., Kang Y., Li X., Zhou G. In SPE European Formation Damage Conf. & Exhibition. Society of Petrol. Engineers. 2013, June.
2. Alleman D., Qi Q., Keck R. In Intern. Symp. on Oilfield Chemistry. Society of Petrol. Engineers. 2003, January.
3. Richard B.M., McElfresh P., Williams C. Patent US. № 7762342. 2010. Washington, DC: U. S. Patent and Trademark Office.
4. Stafford J., Greeson B., Fleming J. Google Patents. 2010.
5. Willberg D.M., Bulova M., Fredd C.N., Vostrukhov A., Boney C.L., Lassek, J., Hoefer A.M., Sullivan P.F. // Patent US. № 8167043. 2012. Washington.
6. Sinclair A., Okell P., Akbar S. // Patent Application US. № 11/336344. 2006.
7. Allison D.B., Curry S.S., Todd B.L. // In Canadian Unconventional Resources Conference. Society of Petrol. Engineers. 2011, January.
8. Chatterji J., Norman L.R., Onan D.D., King B.J., Cromwell R.S. // Patent U.S. № 6059036. 2000.
9. Zhao P., Zhao H., Bai B., Yang X. // In SPE/DOE Symp. on Improved Oil Recovery. Society of Petrol. Engineers. 2004, January.
10. Bailey S., Atmip S. // World Oil. 2001. May, P. 98.
11. Civan F. // Reservoir formation damage. Gulf Prof. Publishing. 2015. P. 1.
12. Moradi-Araghi A. // J. Petrol. Sci. Eng. 2000. V. 26. № 1. P. 1.
13. Ohsedo Y. // Polym. Advan. Technol. 2016. V. 27. № 6. P. 704.
14. Terech P., Weiss R.G. // Chem. Rev. 1997. V. 97. P. 3133.
15. Paramonov S.E., Jun H.W., Hartgerink J.D. // J. Am. Chem. Soc. 2006. V. 128. № 22. P. 7291.
16. Meazza L., Foster J.A., Fucke K., Metrangolo P., Resnati G., Steed J.W. // Nat. Chem. 2013. V. 5. P. 42.
17. Wang D., Hao J. // Langmuir. 2011. V. 27. № 5. P. 1713.
18. Ahn J., Park S., Lee J.H., Jung S.H., Moon S.J., Jung J.H. // Chem. Commun. 2013. V. 49. № 21. P. 2109.
19. Brinker C.J., Scherer G.W. // Sol-gel science: the physics and chemistry of sol-gel processing. 2013. Academic press.
20. Deng G., Tang C., Li F., Jiang H., Chen Y. // Macromolecules. 2010. V. 43. № 3. P. 1191.
21. Kuroiwa K., Shibata T., Takada A., Nemoto N., Kimizuka N. // J. Am. Chem. Soc. 2004. V. 126. № 7. P. 2016.
22. Zhou J.L., Chen X.J., Zheng Y.S. // Chem. Commun. 2007. № 48. P. 5200.
23. Li Y., Liu J., Du G., Yan H., Wang H., Zhang H., An W., Zhao W., Sun T., Xin F. Kong L., Li Y., Hao A., Hao J. // J. Phys. Chem. B. 2010. V. 114. № 32. P. 10321.
24. Xing P., Li S., Xin F., Hou Y., Hao A., Sun T., Su J. // Carbohydr. Res. 2013. V. 367. P. 18.
25. Hou Y., Li S., Sun T., Yang J., Xing P., Liu W., Hao A. // J. Incl. Phenom. Macro. 2014. V. 80. № 3–4. P. 217.
26. Kidowaki M., Zhao C., Kataoka T., Ito K. // Chem. Commun. 2006. № 39. P. 4102.