

知识介绍

部分水解聚丙烯酰胺(HPAM) /Cr(III) 交联作用的研究方法

段洪东¹, 侯万国², 汪庐山³, 李希明³, 李伯耿¹

(1. 浙江大学化工系 高分子科学与工程研究所, 杭州 310027;

2. 山东大学胶体与界面 化学教育部重点实验室, 济南 250100;

3. 胜利石油管理局采油工艺研究院, 东营 257000)

摘要: 部分水解聚丙烯酰胺(HPAM) /Cr(III) 凝胶已在油田广泛应用, 是一类有效的调剖堵水剂, 对于调整吸水剖面和提高原油采收率起到重要作用。本文简要概述 HPAM /Cr(III) 交联反应机理的研究方法, 如粘度法、紫外-可见吸光度法、原子力显微镜(AFM)、激光光散射法、原子吸收法等, 并对流变学法的应用进行了重点介绍。

关键词: 凝胶反应; 流变学法; 分光光度法; 原子力显微镜(AFM); 激光光散射

前言

部分水解聚丙烯酰胺(HPAM) /Cr(III) 交联体系近年来被广泛地应用于油田堵水调剖的工艺措施中, 对于提高采油率起到重要作用。在 HPAM /Cr(III) 凝胶的交联机理、交联反应动力学等方面已经有很多研究报道, 对于油田的现场应用具有重要的理论指导意义。以下对 HPAM /Cr(III) 交联反应机理的研究方法及其进展进行简要概述。

1 粘度法

粘度法是测量凝胶溶液成胶过程的粘度变化^[1,2]。聚合物溶液交联形成凝胶的程度可以由体系粘度的变化来表征, 因为聚合物分子链之间形成的交联点增加了交联产物的流体力学半径, 因此增加了对流动的阻力。交联体系粘度的增加是溶胶-凝胶转变的直观特征, 因此, 交联体系流变学研究大多测量剪切粘度的变化。

HPAM /Cr(III) 体系的交联动力学研究起始于 80 年代初期。Sydansk^[3] 利用粘度方法定性和半定量地研究了 HPAM /Cr(III) 体系的凝胶反应。

Wang 等^[1] 利用粘度法研究了 HPAM /Cr(III) 交联体系的粘度在交联过程中的变化, 示意于图 1 中。交联过程可分为三个阶段: 诱导期, 加速期和终止期。实际发现聚合物和交联剂的浓度越大,

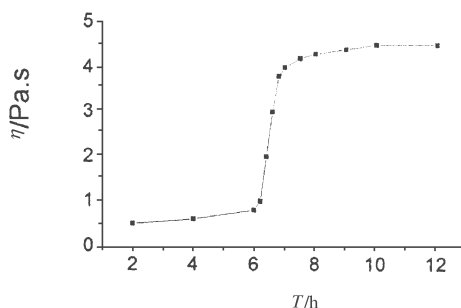


图 1 HPAM /Cr(III) 体系粘度在交联过程中的变化示意图

基金项目: 油气藏地质及开发工程国家重点实验室开放基金资助(PLN9736);

作者简介: 侯万国(1964—), 男, 教授, 博士生导师, 从事胶体与聚合物方面的研究。

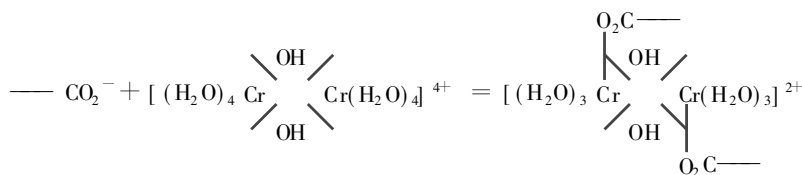
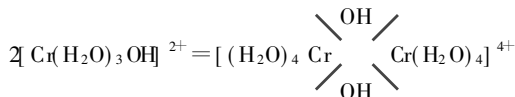
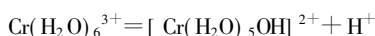
诱导期越短。并得到速率方程

$$V_{\eta} = kf([PA])[P]^2[Cr(III)]^2 \quad (1)$$

式中 V_{η} ——反应速率; k ——加速阶段以粘度表示的凝胶反应速率常数; $[P]$ ——HPAM 的浓度; $[Cr(III)]$ ——Cr(III) 的浓度; $f([PA])$ ——表示凝胶反应之前, HPAM 的浓度对体系粘度的影响, 由下列方程给出

$$f([PA]) = \eta = 2.36 \times 10^{15} [PA]^{3.1} \quad (2)$$

他们推测的反应机理如下:



2 流变学

大多数聚合物在溶液中表现出非牛顿流体的特性, 部分原因是聚合物以弹性能量的形式储存了一些应变, 部分原因是施加的剪切导致聚合物分子沿流动方向进行取向, 降低了对流动的有效阻力。剪切对水溶性聚合物交联反应的影响很大: 一方面通过混合加速了传质, 增加交联基团接触碰撞的机会, 因此能加速交联反应; 另一方面, 剪切能剪断已经形成的交联点, 从而减缓交联反应。

向凝胶溶液中施加一小振幅的应力, 运用流变学手段测量此应力产生的应变可以监测凝胶形成的动力学过程^[4,5]。Ferry^[6]将此应变划分为两部分, 并与振荡应力通过式 3 的形式联系起来。

$$\sigma(t) = \gamma_0(G' \sin \omega t + G'' \cos \omega t) \quad (3)$$

式中 G' ——储能模量(Pa); G'' ——损耗模量(Pa); ω ——振荡频率(radians per sec); γ_0 ——应变的峰值; $\sigma(t)$ ——加在凝胶溶液上的振荡应力。 G' 反映了凝胶溶液的固体性质或弹性性质, 而 G'' 反映了凝胶溶液的液体性质或粘性性质。

Bhaskar^[9]将 Cr(III)-HPAM 凝胶溶液 G' 值应用于式 4 中, 确定了有效弹性交联密度(ν_e)。在推导式 4 时, Bhaskar 将 $G' \sim t$ 曲线外推到无限长的时间内, 然后应用 Young 等^[7]的平衡溶胀实验确定的平衡交联密度得到前置因子 g 为 0.4。然后他应用前置因子 0.4 和 G' 通过式 4 得到了有效弹性交联密度。

$$G' = g\nu_e kT + G_m' \quad (4)$$

式中 g ——前置因子; k ——Boltzmann 常数; T ——温度(°K); ν_e ——有效弹性交联密度(摩尔/单位体积); G' ——储能模量(Pa); G_m' ——缠结储能模量(通常被认为是交联体系的起始储能模量)。

采用 Bhaskar 法监测 HPAM/Cr(III) 体系的主要难点在于 G' 值测量的仅仅是有效的弹性交联产物(在不同的 HPAM 分子链间的交联)。交联还可能发生在同一 HPAM 分子链上的羧基之间, 从而导致没有弹性的分子内交联。

采用 Bhaskar 方法的另一个困难是估计前置因子 g 。式 4 适用于稳态剪切。Ferry^[6]认为 G' 是

振荡频率的函数,且 G' 随振荡频率的增加而增加。

根据橡胶弹性理论^[8],可由 G' 求交联点间的链平均分子量^[9]:

$$G' = (\phi C_p RT / M_c) (1 - 2M_c / M_w) \quad (5)$$

式中 ϕ ——前置因子(其值为 $1 \sim 10$); C_p ——聚合物浓度; R ——气体常数; T ——绝对温度; M_c ——交联点间的链平均分子量; M_w ——聚合物的重均分子量。结果发现凝胶的交联点间的链平均分子量随交联剂浓度的增加而下降。

图2是 HPAM/Cr(III) 交联体系 G' 和 G'' 随 t 的变化曲线, G' 和 G'' 的数值都随时间增大,但 G' 增大幅度高于 G'' 。 G'' 在反应开始阶段大于 G' , 表明体系主要呈现粘性。当反应进行很短时间后, G' 超过 G'' 占据主要地位, 体系主要表现为弹性。 G'' 值在初期有少许增长, 随后其值随 t 基本无变化, 说明体系在交联期中粘性行为基本不变。图2的结果还表明在交联的初期, G' 随 t 急剧增大, 表明交联反应速度很快, 随后 G' 随 t 变化平缓, 表明交联反应速度变慢, 而后 G' 随 t 变化又加剧。

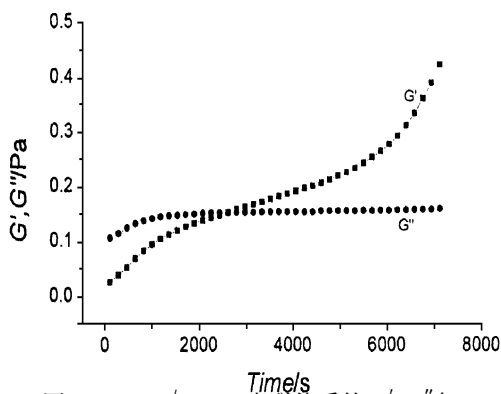


图2 HPAM/Cr(III) 交联体系的 G' , G'' 与反应时间的关系示意图

直接采用成胶过程中 G' 或 G'' 的变化监测

HPAM/Cr(III) 体系成胶速率的第一种流变学方法是直接比较 G' 随时间的变化。这种方法假设 G' 值代表了凝胶溶液的固体或者弹性性质, G' 的值可直接反映出凝胶溶液的强度。Prudhomme 等^[4], Bhaskar^[5], Lockhart^[10] 曾通过实验测得的 $G' \sim t$ 曲线直接比较 HPAM/Cr(III) 凝胶体系的成胶速率。监测相对成胶速率的第二种方法是计算 G' 的值增长到与 G'' 值相等的时间。Winter^[11] 认为在此点后, G' 值高于 G'' 值, 凝胶溶液呈现出较强的固体或弹性特征, 而液体或粘性特征较弱。Lockhart^[19] 也采用 $G'-G''$ 交联时间比较了一系列含有不同浓度的 Cr(III), HPAM 和 H^+ 的凝胶溶液体系。

Klavness 等^[12] 则从 G' 随时间的变化速率的角度考察了 HPAM/Cr(III) 的动力学反应过程。Allain^[4] 在研究该体系的流变性质时, 曾引用渗透模型来描述此体系。他认为交联体系中 G' 的改变是由网状结构的形成而引起的, 在渗透模型中, 凝胶形成的 G' 与交联剂浓度有关, 其关系为一种幂律关系:

$$G' = G_0' \left(\frac{C - C_c}{C_c} \right)^\theta \quad (6)$$

式中 C ——交联剂浓度; C_c ——临界交联剂浓度; θ ——幂率指数; G_0' ——常数。

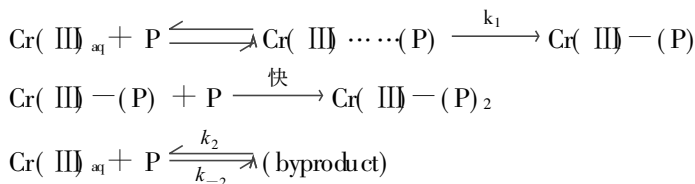
渗透模型对于半流体聚合物溶液是有效的。Klavness 在此基础上, 确定了所采用体系的 θ 值, 并进一步推导出反应过程中 G' 的变化反映了交联产物浓度的变化。

$$\ln[(G'_\infty)^{1/\theta} - (G')^{1/\theta}] = \ln\left[\frac{(G_0')^{1/\theta}}{C_c}(C_\infty - C)\right] = \ln\left[\frac{(G_0')^{1/\theta}}{C_c}\right] + \ln(C_\infty - C) \quad (7)$$

$$G'^{1/\theta} - G'^{1/\theta}_\infty = \alpha_R e^{-k_I t} + \beta_R e^{-k_{II} t}$$

式中 C_∞ ——最终交联剂浓度; α_R ——常数; β_R ——常数; k_I ——快速反应阶段速率常数; k_{II} ——慢速反应阶段速率常数。因此, 交联动力学可以通过测定不同时刻交联体系的 G' 来监测。整个反应过程可分为两个阶段, 快速反应阶段和慢速反应阶段。同时他们还采用紫外光谱法^[13] 考

察了凝胶反应的动力学过程,并结合此法提出了反应机理为伴随有副反应发生的平行反应:



式中 P——聚合物, byproduct——副产物。

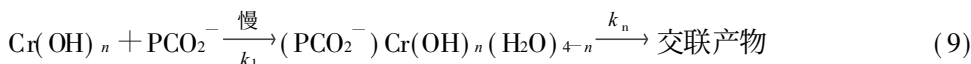
Bhaskar^[9]发现,凝胶体系的起始 pH 对凝胶速率有很大的影响, pH 每增加半个单位,凝胶速率提高 2.2 倍。剪切对凝胶速率的影响是两方面的,即对相对快的凝胶体系的交联反应起加速作用,而对相对慢的凝胶体系的交联反应起减缓作用。增加 Cr(III) 和聚合物的浓度,将增大交联反应速率。平衡溶胀实验得到的交联密度与流变实验得到的值是一致的。凝胶点被重新定义,即在凝胶点时,对于零剪切交联反应,动态粘度达到最大值;对于剪切交联反应,动态粘度出现拐点。

3 紫外-可见吸光光度法

该方法是测定特定波长下体系的吸光度随时间的变化率来研究交联反应。Allain^[14]最先指出 HPAM-Cr(III) 的交联反应改变了金属 Cr(III) 的紫外-可见光谱,他们发现此体系分别在 264、426 和 580nm 处有吸收峰,并且随着交联的进行,峰强度增加。Montanari 等^[5]利用 264nm 处的吸光度随时间的变化,研究了 HPAM-Cr(III) 体系的交联反应。得出的动力学速率方程为

$$K = A \exp(-E_a/RT) [\text{Cr(III)}] [\text{H}^+]^{-0.8} [\text{P}]^{0.8} \quad (8)$$

式中: K ——速率常数; A ——前置因子且 $= (4.9 \pm 0.5) \times 10^8 \text{ s}^{-1}$; E_a ——表观反应活化能且 $= 79.4 \pm 7.5 \text{ J/mol}$; R ——气体常数; T ——绝对温度。基本与 Allain^[14]等推导的一致。他们给出的反应机理示意图如下:



第一步是慢反应,是速率决定步骤, k_n 是其他的所有导致交联反应的速率常数, $k_n \gg k_1$ 。

Kleveness 等^[13]利用 570nm 处的 HPAM-Cr(III) 的吸光度随时间的变化监测凝胶的生成。他们认为交联反应是一种双阶段反应,分为快速反应阶段和慢速反应阶段。反应对 Cr(III) 的反应级数在 1.0~1.3 之间。反应机理为伴随有副反应发生的平行反应。他们还利用最终吸光度的值, D_∞ , 与 $[\text{PCOO}^-]_0 / [\text{Cr(III)}]_0$ 作图,发现起始 D_∞ 随着浓度比值的增大而增大,在 2.3 处出现转折,然后随浓度比值的增大基本不变(图 3)。这表明该反应是不可逆反应,交联比 $[\text{PCOO}^-]_0 / [\text{Cr(III)}]_0 = 2.3:1$ 。

4 原子力显微镜 (AFM)

最近几年,AFM 已由对聚合物表面几何形貌的三维表征发展到深入研究高分子的纳米结构和表面性能等新领域^[16~19],并由此导出了若干新概念和新方法。

白春礼等^[20]利用 AFM 研究了聚丙烯酰胺凝胶的

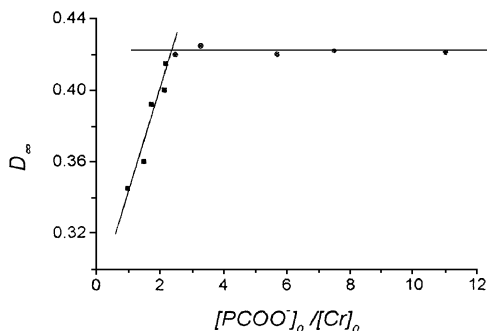


图 3 紫外-可见吸光光度法测定交联比

分形结构。他们运用 AFM 对加入不同浓度 Cr(III) 的聚丙烯酰胺在成胶前后进行了观察,着重分析了交联剂浓度对于凝胶结构的影响。

人们认为聚丙烯酰胺与 Cr(III) 试剂的成胶过程实际上是一种分形生长的过程^[18]。在分形学上把这种生长模式统称为“有限扩散凝聚”(diffusion-limited aggregation, DLA), 而凝胶的形成过程因为是由集团间的凝聚被称为是“有限扩散集团凝聚”(diffusion-limited cluster aggregation, DLCA) 模型, 这种扩散受限聚集体模型的相应参数都满足 Laplace 方程, 所以有时也把他们称为 Laplace 分形。对于有限扩散生长模式得到的凝聚体的分形维数的计算, 有两种办法, 密度相关函数法和确定作为离子数 N 的凝聚体回转半径法。1984 年, Tokuyama 和 Kawasaki^[12] 提出了计算 DLA 凝聚体分形维数 D 的比较简单公式, 并且其计算结果与实验测定结果相吻合。

白春礼等发现 Cr(III) 与聚丙烯酰胺的交联过程其实就是分形生长的过程。聚集体具有随机分枝的开放的结构, 体现了分形学中所说的自相似性。这个凝聚体的自相似性是在统计意义下的自相似性, 如果把一个较大的树枝状的分枝缩小并且略去其细致的结构, 那末它具有与较小的树枝状的枝杈相同的形态。而聚集体是靠交联剂分子在聚合物中的无规扩散并与之发生化学反应而形成的, 分形学中把这种生长模式统称为“有限扩散凝聚”。而本文所述的凝胶的形成则属于 DLA 中的一种——有限扩散集团凝聚。

采用比较简单 Tokuyama 和 Kawasaki 公式进行计算聚集体分形维数:

$$D = (d^2 + 1) / (d + 1) \quad (10)$$

式中 d 为欧氏几何维数。计算所得二维空间聚集体的分形维数 $D = 1.667$, 这个数值与实验测得的数据非常接近。

5 激光光散射方法

光散射技术是表征大分子和/或分子聚集体稀溶液特性的有效手段^[22-24]。体系的散射强度和时间的函数测量可提供有关分子量、形状、大小以及多分散性方面的信息。使用光散射技术可以测定胶束的流体力学半径 R_H 和旋转半径 R_G 。

聚丙烯酰胺胶态分散凝胶体系由于聚丙烯酰胺的水化程度好, 分散相和分散介质密度差小, 折射率之差小, 用一般的沉降法、光散射法进行粒度分析不能得到结果。Malvern Zetasizer3000 电位和粒度分析仪根据动态光散射原理测量粒度, 即: 颗粒在悬浮液中的随机运动使光强随时间产生脉动, 用数字相关器处理这个脉冲信号测得颗粒运动的扩散系数, 再利用 Stokes-Einstein 方程计算颗粒粒径。在测量过程中入射光角度选定为 90° , 入射光波长 633nm。在该入射角度下一般高分子无规线团的粒度响应 0, 而凝胶有正常的粒度响应。并且可以作出所测体系的粒度分布图^[25]。

吴奇等^[26] 用激光光散射研究了低水解度 HPAM 高分子链与 Ca^{2+} 络和的动力学过程, 认为 HPAM 与 Ca^{2+} 的络和存在一个分子内和分子间络和过程的转变。对每一个部分水解聚丙烯酰胺样品, 都存在一个分子间络和转变占优势的临界 Ca^{2+} 离子浓度 $[\text{Ca}^{2+}]_{\text{eq}}$, 该临界浓度与 HPAM 分子链中的羧酸根离子浓度有关。当 $[\text{Ca}^{2+}] > [\text{Ca}^{2+}]_{\text{eq}}$ 时, 络和起始阶段主要还是分子内络和过程, 进而逐步地转化为分子间的聚集过程, 这种络和过程是一种反应控制聚集过程(RLCA)。

6 原子吸收法

韩明等人采用原子吸收法研究黄原胶以三价铬交联的水凝胶的脱水行为^[27]。笔者依据平衡

溶胀原理^[7]采用原子吸收法考察 HPAM/Cr(III) 交联反应过程中交联密度(ρ)的变化。 ρ 指参加交联反应的 Cr(III) 在凝胶中的密度,即单位体积凝胶中参与交联反应的 Cr(III) 的量(g/cm^3)。 ρ 可在微观上反映交联点的数目,宏观上与凝胶的强度和脱水程度相联系,因而是交联体系的一个重要参数。 ρ 过大,凝胶容易发生脱水,即凝胶体积收缩,部分溶剂水从凝胶中分离出来,形成凝胶和溶剂两相,将严重影响凝胶的使用效果; ρ 过小,形成的凝胶强度小,不能满足调剖堵水作业的要求。研究 HPAM/Cr(III) 体系的交联密度,既有益于加深了解交联机理和规律,同时也可为其实际工业应用提供理论依据。

7 小结

总之,粘度及流变学法可得到有关 HPAM/Cr(III) 凝胶体系交联程度的信息,并可计算有效弹性交联密度和凝胶的交联点间的链平均分子量。紫外和可见光谱法反映凝胶体系微观性质的变化,并可得到交联比。原子力显微镜(AFM)可观察到 Cr(III) 与 HPAM 的交联过程是分形生长的过程,并计算了分形维数。激光光散射法可测得凝胶离子的粒度及其分布。原子吸收法可测得交联密度,为凝胶的配制和应用提供实验依据。

参考文献:

- [1] Wang G X, Wang Z H, Chen Z Q, et al. Chinese Journal of Chemistry, 1995, 13: 97.
- [2] 纪淑玲, 彭勃, 林梅钦, 等. 高分子学报, 2001, (1): 65.
- [3] Sydansk R D. SPE/DOE 17329, 1988.
- [4] Prudhomme R K, Uhl J T. SPE/DOE Paper 12640, 1984.
- [5] Bhaskar R. Transient Rheological Properties of Chromium/polyacrylamide Solutions Gelling Under Supposed Steady and Oscillatory Shear strains. Kansas: University of Kansas, 1988.
- [6] Ferry J D. Viscoelastic Properties of Polymers. 3rd edition. New York: John Wiley and Sons, 1980, 234.
- [7] Young T S, Hunt J A, Green D W, et al. SPE 14334, 1985.
- [8] Jenkins A D. Polymer Science-A Material Science Handbook. Amsterdam: North-Holland Publishing Co, 1972, 366.
- [9] Ming H, Lianghe S, Meiling Y, et al. Polymer Bulletin, 1996, 36: 483.
- [10] Lockhart T P. SPE Paper 20998, 1991.
- [11] Winter H H. Polym Eng Sci, 1987, 27: 1689.
- [12] Klaveness T M, Ruoff P, Jostin K. J Phy Chem, 1995, 99: 8255.
- [13] Klaveness T M, Ruoff P, Kohes J. J Phys Chem, 1994, 98: 10119.
- [14] Alkin C. Macromolecules, 1990, 23: 981.
- [15] Montanari M, Gallino G, Lockhart T P. Polymeric Materials Science Proceedings, ACS Spring Meeting, 1992, San Francisco, 66, 58.
- [16] 张希, 张文科, 李虹斌, 等. 自然科学进展, 2000, 10(5): 385.
- [17] 李虹斌, 张希, 沈家骢. 高等学校化学学报, 1998, 19(5): 824.
- [18] 赵艺强, 明伟华, 胡建华, 等. 高等学校化学学报, 1999, 20(6): 984.
- [19] 屈小中, 史焱, 金熹高. 功能高分子学报, 1999, (12): 218.
- [20] 谭忠印, 马金, 王琛, 白春礼. 中国科学(B辑), 1999, 29(2): 97.
- [21] Enomoto Y, Tokuyama M, Kamasaki K. Acta Metallurgica, 1987, 35(4): 907.
- [22] Travas-Sejdic J, Easteal A J. Polymer, 2000, 41: 2535.
- [23] 左渠, 陈天红, 冉少峰, 等. 中国科学(B辑), 1996, 26: 332.
- [24] 左渠, 牛爱珍, 安英丽, 等. 高分子学报, 1998, (4): 419.
- [25] 彭勃, 李明远, 纪淑玲, 等. 油田化学, 1999, 16: 254.

[26] Peng S F, Wu C. *Macromolecules*, 1999, 32: 585.

[27] 韩明,施良和,叶美玲. *高分子学报*, 1995, (5): 590.

Research Methods of the Crosslinking Reaction of HPAM/Cr(III) Systems

DUAN Hong-dong¹, HOU Wan-guo², WANG Lu-shan³, LI Xi-ming³, LI Bo-geng¹

(1. *Institute of Polymer Science and Engineering, Department of Chemical Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China*; 2. *Key Laboratory for Colloid and Interface Chemistry of Education Ministry, Shandong University, Jinan 250100, China*; 3. *Reserch Inst. Of Oil Production Technology, Shengli Petroleum Administration Bureau, Dongying 257000, China*)

Abstract: Water based gels, comprising partially hydrolyzed polyacrylamide (HPAM) cross-linked with chromium (III), are now finding widespread use for near well-bore water and gas shut-off in the oil industry. The study on the mechanism and kinetics of the cross-linking reaction is very important to understand and improve the in-situ application of the gels technology. This paper reviewed several research methods on the mechanism and kinetics of the crosslinking reaction between HPAM and chromium (III), such as Uv-visible spectroscopy, atomic force microspectroscopy (AFM), laser light scattering method, and focused on the rheological measurements.

Key words: Gelation; Rheological measurement; Uv-visible spectroscopy; Atomic force microspectroscopy (AFM); Laser light scattering method

欧洲聚合物联合会简介

欧洲聚合物联合会(European Polymer Federation, EPF)为 70 年代以来由欧洲科学基金会(ESF)资助的欧洲各国从事聚合物科学研究教学与生产团体的上层学术组织,拥有高层次的学术社团,有 25 个国家参加。

该联合会于 1986 年在 Strasbourg 会议发起筹组,同年在法国 Lyon 召开首次会议正式成立。以后几届分别在英国、意大利、德国、瑞士、希腊轮流举办年会。1998 年在波兰由 S. Penczek 主持,设立永久性秘书处,至 2000 年迁至波兰 Lodz,由 S. Slomkowski 任秘书长。现任主席为荷兰的 P. J. Lemstra(1999—2001 轮换)。

该会的主要活动示例如下:

- 1 欧洲聚合物学术大会 2001 年在荷兰 Eindhoven, 7 月 15—20 日。
- 2 欧洲聚合物专题研讨会(EUPOC) 2001 年聚合物纳米复合材料 意大利 Gargnano(I), 主席 F. Ciardelli。
- 3 EPF 青年科学家实习工场讲习班 Flash workshops in Paris, 主席 J. P. Vairon。
- 4 EPF 夏季学校 Summer schools on elastomers, 意大利 Gargnano(I), 2001 年 6 月
- 5 其他促进学术院校与工业企业联系的活动

——设置对欧洲聚合物未来发展讨论的讲坛(研究院校与工业的协作);出版 EPF 杂志专集(2001 年 6 月)。

——电子聚合物 e-Polymers EPF(网络期刊于 2001 年 7 月创刊)。

——欧洲聚合物教学课程,主席 A. Khokhlov(莫斯科)。

如需详细信息请与 EPF 网络联系:www. europolymer. org

引自 EPF 专集 2001 年 7 月