

聚丙烯酰胺/醋酸铬与聚丙烯酰胺/酚醛胶态分散凝胶的 纳米颗粒自组织分形结构*

陈艳玲¹ 杨问华² 袁军华¹ 黄定华³ 朱怀江⁴ 费 琪⁵

(¹中国地质大学材料科学与化学工程学院 武汉 430074)(²中国地质大学汉口分校 武汉 430030)

(³中国地质大学地球科学学院 武汉 430074)(⁴北京石油勘探开发研究院 北京 100083)

(⁵中国地质大学资源学院 武汉 430074)

摘 要 采用原子力显微镜,分别对无机交联体系聚丙烯酰胺- Cr^{3+} 和有机交联体系聚丙烯酰胺-酚醛胶态分散凝胶的微观结构进行了显微图像分析.发现无论是在有机还是无机交联体系中,也无论聚丙烯酰胺和交联剂浓度如何变化,在微米尺度上最终形成的都是具有自相似性的树枝状分形图像.在更小尺度上则发现单个小树杈分形体都是由纳米级的颗粒紧密堆积而成.在所研究的胶态分散凝胶体系中,树枝状分形结构的形成及其具体的形态取决于聚丙烯酰胺的浓度,而交联剂的有无及其多少只对树枝状凝胶分形的几何形态产生一定影响.实验结果还表明纳米级($\leq 100\text{ nm}$)的胶体颗粒构成的分形结构的凝胶其弹性模量 G' 比微米级的高出一个数量级.且粒子尺度越小,则凝胶的力学稳定性越强.

关键词 胶态分散凝胶,无机交联体系,有机交联体系,分形,纳米颗粒,自组织

胶态分散凝胶(Colloidal dispersion gel, CDG)是近年来油田化学中一个十分活跃的研究热点^[1-3].自 Mack 和 Smith^[4]正式提出 CDG 的概念以来,有关 CDG 的配方、性能及现场应用的报道较多,但就它的成胶过程及其微结构的深入研究则少见报道,而研究 CDG 的微观结构对于揭示微观结构与宏观性质间的关系,更好的认识和应用 CDG 是十分重要的.最近几年,原子力显微镜(AFM)的应用已由对聚合物表面几何形貌的观测发展到深入研究高分子的纳米结构和表面性能等新领域^[5].AFM 可以得到对应于物质表面总电子密度的形貌,解决了扫描隧道显微镜不能观测非导电样品的欠缺^[6,7].在本文中,我们采用原子力显微镜对两种具有代表性的聚丙烯酰胺(HPAM)-醋酸 Cr^{3+} (无机交联体系)和 HPAM-酚醛(有机交联体系)CDG 的微观结构进行了表征,探讨了不同浓度的 HPAM 和 Cr^{3+} 、酚醛交联剂对 CDG 结构的影响,发现,在微米尺度上,尽管形状有所不同,但两种交联体系的 CDG 最终都形成树枝状的分形结构.并且即便不加入交联剂,溶胶也形成树枝状分形结构.进一步研究发现,这些具有自相似的分形体都是由纳米级的小颗粒紧密堆积而成的,

也就是说这类凝胶的分形结构是由纳米颗粒经自组织过程形成的.更为有趣的发现是随着聚丙烯酰胺和交联剂浓度的增加,颗粒的粒径变小,交联密度和交联强度增加,在宏观性质上则表现出凝胶强度增强.

1 实验部分

1.1 实验仪器和试剂

Nana Scope III a 扫描探针显微镜,AFM 是其中的功能之一,美国 Digital Instrument 公司;RS150 流变仪,德国 Haake 公司;HPAM,分子量 18×10^6 ,水解度 23%,英国联合胶体公司生产,配成 3000 mg/L 的母液备用.硫脲,分析纯,上海试剂四厂生产,配成 2000 mg/L 母液备用.酚醛交联剂、醋酸 Cr^{3+} 交联剂,自制.

1.2 CDG 样品的制备

在洁净的广口试剂瓶中,按照表 1 所示的 $\text{W1}^* \sim \text{W5}^*$ 的组成移取一定量的 HPAM 母液和硫脲母液,加入一定量的含 4000 mg/L NaCl 的蒸馏水和醋酸 Cr^{3+} 交联剂,保持总体积 50 mL,配制 HPAM 浓度分别为 400、800 mg/L, Cr^{3+} 交联剂浓度分别为 0、70、150 mg/L 的溶液,搅拌均匀后,盖上

* 2001-10-12 收稿,2001-12-20 修稿;国家自然科学基金(基金号 49632070)和国土资源部“九五”重点学科生长点项目资助

瓶塞,放入 70℃烘箱中老化 1 天,制备聚丙烯酰- Cr^{3+} CDG.

移取一定量的 HPAM 母液和硫脲母液于洁净的小烧杯中,加入一定量含 4000 mg/LNaCl 的蒸馏水和酚醛交联剂,保持总体积为 50 mL,配制组成同表 1 中所示的 Y1^{*} 至 Y6^{*} 有机交联体系溶液,搅拌均匀后,倒入安瓿瓶中,除氧后封口,然后放入 80℃烘箱中老化 6 天,制备出 HPAM-酚醛有机交联体系 CDG.

1.3 原子力显微镜观测和凝胶强度测定

移取 10 μL CDG 至新解理的云母片上,使它尽量铺展,微热成膜.整个试验均在室温、大气下完成,应用 Nana Scope III a 扫描探针显微镜观测,其探针为商用 Si_3N_4 探针,微悬臂长度为 200 μm ,力常数为 0.12 N/m,采用接触模式成像,所有图像均在恒力模式下获得.扫描范围从大到小,依次得到 CDG 的结构形态及最小结构单元粒径的图像.在 RS150 流变仪上,选择锥度为 4 的测量头系统和振荡模式,设定振荡频率 f 为 0.1000 Hz,测定两种交联体系 CDG 的粘弹性模量.

Table 1 The compositions of CDG in the two kinds of cross-linking system^{*}

Sample no	HPAM (mg/L)	Organic crosslinking		Sample no	HPAM (mg/L)	Phenolic crosslinking	
		Thiocarbimade (mg/L)	Cr^{3+} reagent (mg/L)			Thiocarbimade (mg/L)	reagent (mg/L)
W1 [*]	400	50	70	Y1 [*]	400	100	0
W2 [*]	800	50	70	Y2 [*]	400	100	150
W3 [*]	400	50	150	Y3 [*]	400	100	250
W4 [*]	800	50	150	Y4 [*]	800	100	0
W5 [*]	800	50	0	Y5 [*]	800	100	150
				Y6 [*]	800	100	250

^{*} The concentration of each composition is established by many experiments, and the system can be gelled in the selected concentration range.

2 结果与讨论

2.1 无机交联体系 HPAM- Cr^{3+} CDG 的微观结构

用原子力显微镜,在 50 μm 的扫描范围内,我们对表 1 所示的 W1^{*} ~ W5^{*} 等 5 个样品(其中 W5^{*} 为没有加 Cr^{3+} 交联剂的样品)的微结构进行了观测,结果表明,它们都呈树枝状的分形结构(见图 1 ~ 5),只是由于组成不同,其具体的分形形态有较大差异.有的瘦些,有的胖些.将表 1 中不同样品的 HPAM 浓度与在图 1 ~ 5 中显示的凝胶的微结构加以对比,可以看出,随着样品中 HPAM 浓度的增大,分形形态由瘦变胖,HPAM 越高,分形越胖.从图 5 我们还可以看出,尽管 W5^{*} 样品是未加交联剂的(不能成胶的)溶胶样品,但也显现出典型的树枝状分形结构.可见,交联剂的有无并不是形成树枝状分形结构凝胶的必要条件.不过从图中可以看出交联剂的有无及多少会对 CDG 树枝状分形的形态产生一定影响.如加有 Cr^{3+} 交联剂的 W4^{*} 号样和未加 Cr^{3+} 交联剂的 W5^{*} 号样中的 HPAM 和硫脲浓度完全相同,但图 4 和图 5 则表明两者的分形形态差异明显.又如 W1^{*} 号样和 W3^{*} 号样中 HPAM 和硫脲浓度都相

同,只是后者中加入的 Cr^{3+} 交联剂的浓度高于前者,但其凝胶的分形形状也有较明显的区别.前者的分形形态要稍胖一些,而后者则更瘦一些,其树干枝杈显得非常清晰.

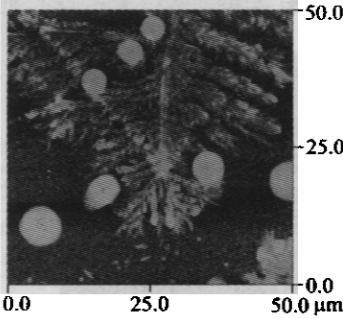


Fig. 1 AFM image of W1^{*} samples in the scanning range of 50 μm

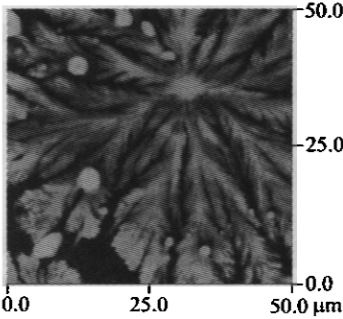


Fig. 2 AFM image of W2^{*} samples in the scanning range of 50 μm

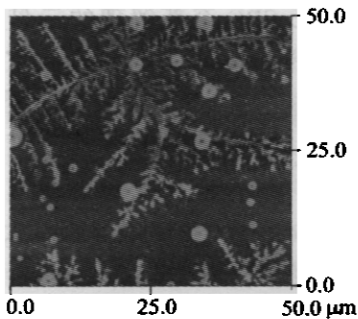


Fig.3 AFM image of W3* samples in the scanning range of 50 μm

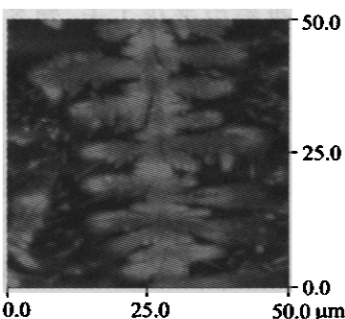


Fig.4 AFM image of W4* samples in the scanning range of 50 μm

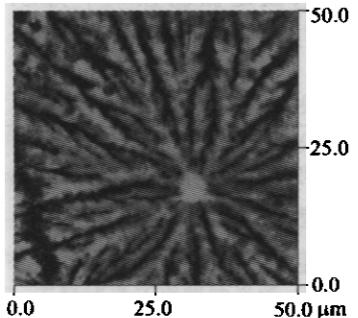


Fig.5 AFM image of W5* samples in the scanning range of 50 μm

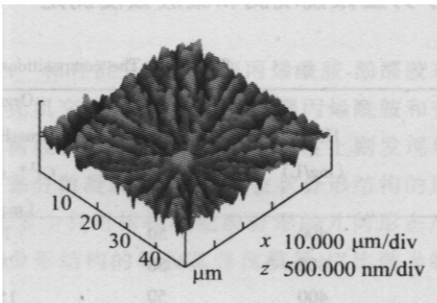


Fig.6 The three dimensional image of W6*

2.2 有机交联体系 HPAM-酚醛 CDG 的微观结构

在 50 μm 的扫描范围内,6 个样品(含 2 个不同浓度的 HPAM 溶胶样品)也都呈现出树枝状的分形图像,但枝干、枝叉、枝叶的界限不很清楚,枝杈看起来比 HPAM-Cr³⁺ CDG 样品的柔软.相互间的几何形态也有差异(见图 7 ~ 12),而且当样品

中 HPAM 浓度增大或酚醛交联剂浓度增大时,枝杈间的轮廓越来越模糊,枝干似乎增长且看起来很柔软.例如 Y6* 样是 HPAM 浓度和酚醛交联剂浓度最大的一个 CDG 样,在交联过程中形成的交联密度和交联强度都较大,交联键纵横交错,分行结构表现得不很清楚,所以它的枝条显得又粗、又长、且边界圆浑.

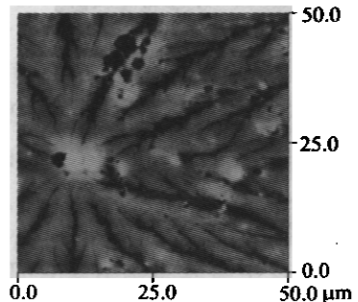


Fig.7 AFM image of Y1* samples in the scanning range of 50 μm

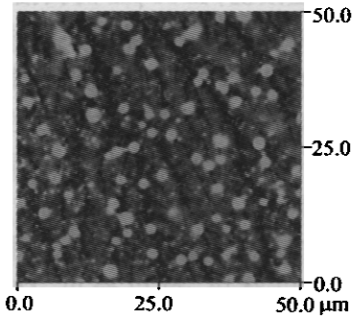


Fig.8 AFM image of Y2* samples in the scanning range of 50 μm

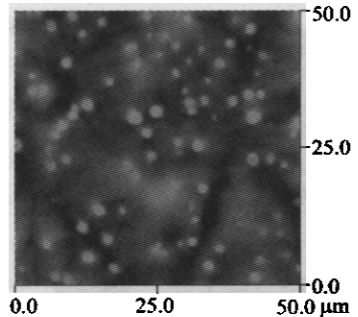


Fig.9 AFM image of Y3* samples in the scanning range of 50 μm

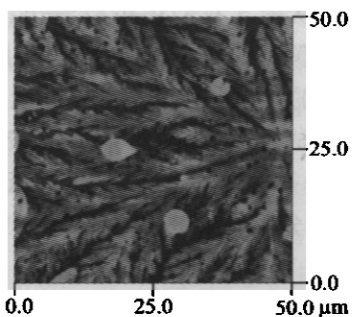


Fig.10 AFM image of Y4* samples in the scanning range of 50 μm

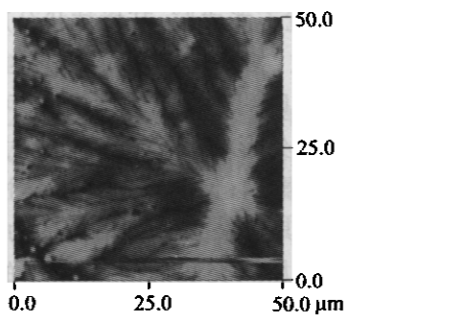


Fig.11 AFM image of Y5* samples in the scanning range of 50 μm

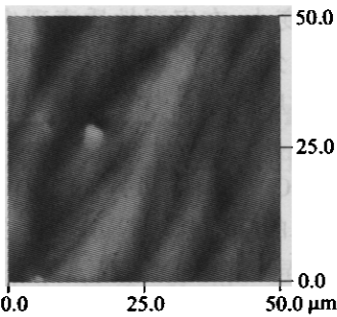


Fig.12 AFM image of Y6* samples in the scanning range of 50 μm

2.3 两种交联体系 CDG 的纳米尺度观测

缩小扫描范围后,观测到不管是 HPAM-Cr³⁺ CDG 还是 HPAM-酚醛 CDG, 不管是溶胶还是 CDG,那些小树枝分形体都是由圆形的纳米级小颗粒紧密堆积而成的聚集体(见图 13 和 14). 对其进行断面分析(Section analysis),得到它们的颗粒粒径(需要说明的是,图 14 中有些小颗粒紧密联接,形成了不能分立的大颗粒,但我们进行断面分析时,选取的是那些分立有代表性的颗粒). 表 2

列出了不同交联体系,不同组成的 CDG 样品颗粒粒径的观测结果. 由表 2 可以看出,HPAM 浓度越高或交联剂浓度越大,颗粒粒径越小,反之则颗粒粒径越大. 为了查清微观形态与 CDG 宏观性质的关系,我们选用弹性模量来表示它们的流变学性质. 用 RS150 流变仪分别测定了两种交联体系 CDG 的弹性模量 G' (其值越大,表明凝胶的强度愈强),结果见表 2. 由表 2 可以看出,颗粒的粒径愈小,弹性模量越强.

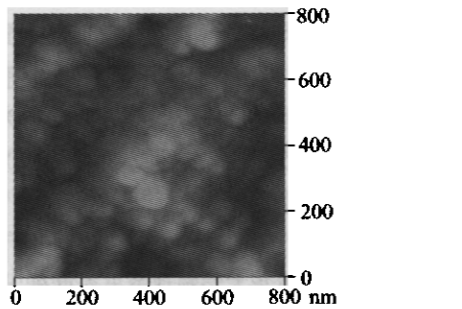


Fig.13 AFM image of W5* samples in the scanning range of 800 nm

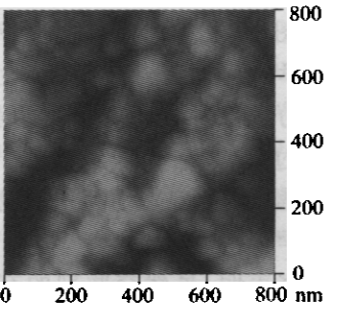


Fig.14 AFM image of Y6* samples in the scanning range of 800 nm

Table 2 The relation between the particle diameters and the gel intensity*

Sample no	W1*	W2*	W3*	W4*	W5*	Y1*	Y2*	Y3*	Y4*	Y5*	Y6*
diameter(nm)	166	25	60	23	153	146	102	54	125	45	39
G'(Pa)	0.0561	0.261	0.1991	0.266			0.118	0.210		0.165	0.218

* The elastic modulus (G') of W5*, Y1*, Y4* sample can't be determined because they can't be gelled.

G' values can't be determined on the condition that the sequence(f) = 0.100 Hz.

2.4 实验规律

从上述的实验结果中,我们可以发现如下唯象规律:

(1)不管是溶胶(未加交联剂的老化溶液),还是 CDG,不管是加入 Cr³⁺ 交联剂还是酚醛交联剂的 CDG,在 50 μm 的扫描图中展现的都是树枝状的分形图像,只是由于加入聚合物的浓度或交联剂的浓度不同,树枝的粗细和枝叶的浓密以及边界形态有所不同而已. 这说明树状的构架主要是由聚丙烯酰胺决定的.

(2)不管是 Cr³⁺ 交联体系还是酚醛交联体系,在交联剂浓度一定时,随着 HPAM 浓度的增大,树枝变得浓密(见 50 μm 的扫描图);基本结构单元的颗粒粒径则变小,如 W1* (166 nm) > W2* (25 nm), W3* (60 nm) > W4* (23 nm), Y2* (102 nm) > Y5* (45 nm), Y3* (54 nm) > Y6* (39 nm). 而当聚合物浓度一定时,随着交联剂浓度的增加,树枝同样变得浓密,基本结构单元的颗粒粒径同样变小,如 W5* (153 nm) > W2* (25 nm) > W4* (23 nm), Y4* (125 nm) > Y5* (45 nm) > Y6* (39 nm).

随着颗粒粒径变小,在宏观性质表现出弹性模量增强.而当构成分形体的颗粒粒径小于或约等于 100 nm 时,其对应的 CDG 样品表现出较强的流变力学稳定性.

(3) HPAM- Cr^{3+} 交联体系和 HPAM-酚醛交联体系,由于各自的交联机理不同,因而在树枝的形貌上有较大差异.而对同一种分形体系的 CDG,其分形结构的差别是由于凝胶化过程中初始条件不同造成的.

2.5 进一步的讨论

关于胶体中的分形结构的形成本质上是一个自组织过程.为解释其动力学成因,人们已提出了“集团-集团凝聚”模型^[8],该模型又分为“扩散置限集团-集团凝聚”模型和“反应置限集团-集团凝聚”模型.这两种模型都已成功地研究了不同胶体中的分形现象.但扩散置限和反应置限只是胶体中成胶的两种极端情形.许多实际的胶凝过程,往往不是单纯的扩散置限与单纯的反应置限.至少从本文的实验观测研究结果来看,用以上两个模型不能描写图 1~5 中的所有情况下的分形结构的形成动力学过程.因此我们认为,对于胶凝过程中的分形动力学行为的研究应该同时考虑扩散与反应这两个过程,或者说应该建立“扩散-反应置限集团-集团凝聚”模型来描写一般的胶凝过程中的分形动力学行为.

本文的研究表明,虽然交联剂的有无及多少对 CDG 形成树枝状分形的几何微结构并不是必须的,但交联剂对于成胶则起着关键性作用,不加

交联剂,体系就不能成胶,其树枝状分形的微结构显得比较松散,构成分形体的颗粒粒径要大于 100 nm,宏观上则测不出其弹性模量.可见 CDG 微结构的树枝状分形几何特征固然会对 CDG 的流变学行为产生影响,但真正对流变学性质起决定作用的应该是其树枝状分形结构的力学稳定性.上述研究表明加入交联剂的 CDG 中的树枝状分形结构力学稳定性强,而没有交联剂的溶胶中的树枝状分形结构是力学不稳定的.从 2.3 节的实验结果中可以得知,力学稳定性源于构成树枝状分形微结构的胶体颗粒的尺度,由表 2 可见,纳米级($\leq$ 或 $\approx$ 100 nm)的胶体颗粒构成的分形结构的 CDG 其弹性模量 G' 比微米级的高出一个数量级.且粒子尺度越小,则力学稳定性越强.显然,这是凝胶胶体纳米粒子的表面效应(由于颗粒尺寸小,比表面积大,导致颗粒表面的交联点密度大,颗粒间的交联强度增加)以树枝状分形方式在空间中分布的自然结果.上述分析表明,对于胶态分散凝胶的流变力学性质,我们很难从微米尺度的树枝状分形结构的几何特征和参数(如分形维数)来建立相关联的信息.但是我们可以对凝胶的分形几何特征观测的基础上,从更微观的纳米尺度上——构成树枝状分形的凝胶颗粒的尺度大小上来获取相关联的信息.

致谢 感谢清华大学物理系王秀英在 AFM 实验中给予的帮助.同时也感谢河南油田研究院采收率室的支持.

REFERENCES

- 1 Peng Bo(彭勃), Li Mingyuan(李明远), Ji Shuling(纪淑玲), Wu Zhaoliang(吴肇亮). Oilfield(油田化学), 1998, 15(4): 358 ~ 361
- 2 Tan Zhongyin(谭忠印), Ma Jin(马金), Wang Chen(王琛), Bai Chunli(白春礼). Science in China, Series B(中国科学, B 辑), 1999, 29(2): 97 ~ 100
- 3 Zhang Xi(张熙), Huang Ronghua(黄荣华), Xu Xi(徐僖). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 2001, (1): 8 ~ 12
- 4 Mack J C, Smith J E. SPE, 1994, 27780
- 5 Qu Xiaozhong(屈小中), Shi Yi(史毅), Jin Xigao(金熹高). Journal of Functional Polymers(功能高分子学报), 1999, 12(2): 218 ~ 223
- 6 Binning G, Quate C F, Gerber C H. Phys Rev Lett, 1986, 56: 930
- 7 Bai Chunli(白春礼). The technology and its applications of the scanning tunnel microscope(扫描隧道显微镜技术及其应用). Shanghai(上海): Shanghai Science Press(上海科学出版社), 1992. 91 ~ 105
- 8 Yang Zhanru(杨展如). Fractal physics(分形物理学), Shanghai(上海): The Educational Press of Science and Technology in Shanghai(上海科技教育出版社), 1996. 209 ~ 234

SELF-ASSEMBLY FRACTAL STRUCTURE OF NANOMETER PARTICLES IN HPAM/CHROMIUM ACETATE AND HPAM/PHENOLIC ALDEHYDE COLLOIDAL DISPERSION GEL

CHEN Yanling¹, YANG Wenhua², YUAN Junhua¹, HUANG Dinghua³, Zhu Huaijiang⁴, FEI Qi⁵

(¹ Faculty of Material Science and Chemistry Engineering, China University of Geosciences, Wuhan 430074)

(² Branch School in Hankou, China University of Geosciences, Wuhan 430074)

(³ Faculty of Earth Science, China University of Geosciences, Wuhan 430074)

(⁴ Research Institute of Petroleum Exploration and Development China, Beijing 100081)

(⁵ Faculty of Resource, China University of Geosciences, Wuhan 430074)

Abstract Many scholars have made contributions on the formulae of the colloidal dispersion gel (CDG) and the factors affecting on the gelation performance. However, few reports were concentrated on studying the microstructure of the CDG. Polyacrylamide (HPAM)/ Chromium acetate and HPAM/phenolic aldehyde colloidal dispersion gel, which come respectively from different cross-linking systems, inorganic and organic, were studied by the microscopic image analysis with the atomic force microscope (AFM). All of the CDG is founded to present eventually a self-assembly branch-like fractal structure under the scanning range of micrometer magnitude, and the fractal of a single twig was formed by compact stock of nanometer particles on a smaller scale regardless of the concentration variation of HPAM and the cross-linking reagent in either inorganic cross-linking system or organic cross-linking system. It is revealed that formation and morphology of the branch-like fractal structure depend on the concentration of HPAM, and the presence and concentration of cross-linking reagent only affect the topography of branch-like gel fractal. Moreover, the experimental results demonstrate that the elastic modulus of the gel with the fractal structure formed by the nanometer colloid particles is higher one order of magnitude than that by micrometer ones, and that the smaller the particle diameter is, the higher the gel kinetic stability is.

Key words CDG, Inorganic cross-linking reagent, Organic cross-linking reagent, Fractal, Nanometer particles, Self-assembly