

部分水解聚丙烯酰胺弱凝胶交联动力学的流变学分析^{*}

张坤玲¹ 李振泉² 刘 坤² 曹绪龙² 许元泽^{1**}

(¹ 聚合物分子工程教育部重点实验室 复旦大学高分子科学系 上海 200433)

(² 中国石化胜利油田地质科学研究院 东营 257015)

摘 要 用流变学方法对部分水解聚丙烯酰胺(HPAM)/苯酚/甲醛/间苯二酚交联体系的弱凝胶化过程进行了研究,通过对基团转化率和高分子交联转化率的分析,发现凝胶化过程在接近凝胶点时,处于反应动力学的初期,这使得交联点增加的动力学是比较简单的.通过在不同聚合物浓度和交联剂浓度并在地层温度和矿化度条件下线性粘弹性行为的研究,得到了交联体系凝胶化动力学过程的完整数据,发现聚合物浓度与交联剂浓度对凝胶点与凝胶强度的影响比较类似,反映出交联点增加的共同动力学特征.复数粘度在一个诱导期后,是以指数上升的,类似一个一级反应的特征.产生交联的临界聚合物浓度约为 250 mg/L 左右.并提出了剪切粘度数学模型,可以描述凝胶化过程中流变性质的变化.

关键词 部分水解聚丙烯酰胺,弱凝胶,凝胶化,流变学,动力学

聚丙烯酰胺(PAM)水凝胶体系近年来的迅速发展得益于在众多科技领域的广泛应用,例如在生物医药工程、日用化学、食品工业、印染工业和生态农业等等.PAM 水溶液轻度交联以增加采油效率在油田生产中的应用也已有较长时间.最近,以弱凝胶和胶体凝胶提高原油采收率的研究发展比较快^[1,2].工业实践迫切需要对 PAM 水溶液在高温高矿化度条件下的交联过程进行基础研究,以期设计出更高效的高分子交联体系,并且能在地层条件下控制交联反应的进程和空间分布,为采油操作的模拟提供定量的数学模型.

近年来,凝胶体系在科学上的一个巨大的进展是发现凝胶化动力学和凝胶结构具有物理普适性,也就是说把凝胶化过程看作成一个逾渗过程,可以用普遍化的模型,例如 Flory 的平均场理论与 de Gennes 的标度理论,来描述其基本规律^[3,4].不过,凝胶化过程包括交联点的反应动力学与大分子支化交联的复杂过程,理论预测还有一定困难.例如平均场理论是一种支化模型,考虑分子基团间交联,事实上对于临界凝胶或弱凝胶,分子间与分子内交联的比例很重要.流变学的研究可以准确的对高分子凝胶整体网络结构进行表征,而且弱凝胶体系用流变学表征也开始有报道^[5-7],该方法可望对凝胶化的效果做出直接评价,并为凝胶化过程的动力学提供信息,是其他确定结构的

方法不易做到的.

部分水解聚丙烯酰胺(HPAM)水溶液凝胶化可以用不同的交联体系来实现,受到广泛关注的有金属络合类交联体系和有机类交联体系^[8].金属络合类交联体系受到离子环境和 pH 值的影响较大,而有机类交联体系因交联速度易控,受温度和矿化度影响小等优点受到重视,例如 HPAM/酚/醛交联体系^[9,10],其反应机理也已有一些研究^[11],但是凝胶化反应的动力学还有待阐明.本文结合 HPAM/甲醛/苯酚/间苯二酚交联体系这一具有实用意义的对象,着重研究其高分子交联的动力学过程,尤其从结构流变学的角度揭示凝胶性能的演变规律.

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

HPAM,即 MO4000,胜利油田提供,分子量 3.013×10^7 ,水解度 22%;苯酚,上海菲达工贸有限公司生产;甲醛,上海溶剂厂生产;间苯二酚,上海化学试剂五联化工厂生产.

仪器为 TA 公司的同轴圆筒式 ARES 流变仪.

1.2 样品的制备

1.2.1 酚醛交联剂和盐水的配制 把苯酚和甲醛按照质量浓度 1:1 的比例溶解在蒸馏水中,稀释到浓度为 5000 mg/L 待用.盐水的配制列于表 1 中.

^{*} 2005-06-03 收稿,2005-07-15 修稿;胜利油田资助项目(项目号 2217)和国家自然科学基金(基金号 20394005)资助项目; ** 通讯联系人,
E-mail: yuanzexu@fudan.edu.cn

Table 1 The composition of the salt solutions(mg/L)

NaCl	MgCl ₂ ·6H ₂ O	CaCl ₂	Salinity
17808	863	1433	19334

1.2.2 交联体系的配制 按照表 2 中 HPAM/酚醛交联剂/间苯二酚/盐水的多种配方配制交联体系,置于 80℃ 烘箱内交联,由于交联体系十分易于氧化,在整个过程中以氮气保护,使交联体系处于无氧状态.

Table 2 The information of the crosslinking polymer solutions(mg/L)

HPAM	Phenol-aldehyde Crosslinker	Resorcinol	Salinity
Variable	Variable	100	19334

E.g.,(1000/1000) denotes the proportion for the concentrations of HPAM and phenol-aldehyde crosslinker; The concentration of resorcinol and salinity keep constant

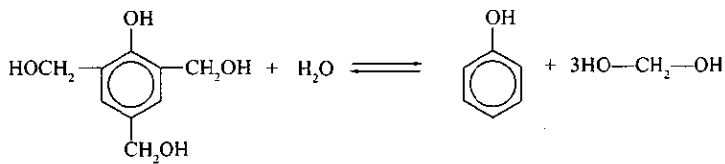
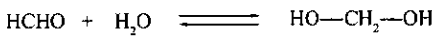
1.3 交联体系流变性质的表征

按照不同的时间点从烘箱中取出试样,冷却后,用 TA 公司的 ARES 流变仪(同轴圆筒)测定其流变性质,同轴圆筒处于液体温控循环装置(水/乙二醇)中,测试温度保持在 25℃,测试频率范围为 0.06 ~ 40 rad/s.

2 结果和讨论

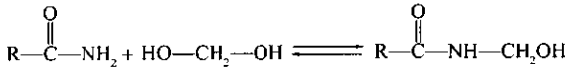
2.1 关于基团反应的动力学

根据文献[11]提议,HPAM/甲醛/苯酚的交联反应主要是通过酰胺基与二醇间的加成反应,二醇可以是由甲醛水合生成,也可能是由羟甲基苯酚解离而成.



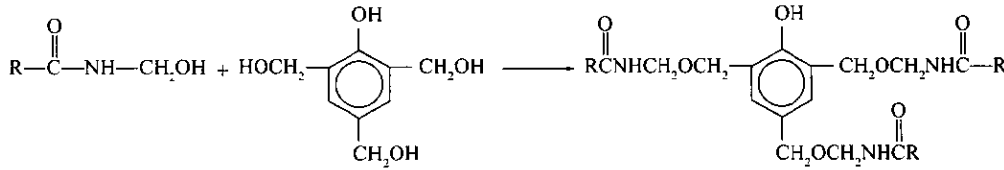
生成的二羟基甲烷有较高的活性,它能同酰

胺基反应,生成 N-羟甲基聚酰胺:



该加成物在适当条件下,同苯酚及其衍生物

反应,生成相应的凝胶化产物.



间苯二酚在其中提供了更多的羟基,起到促进作用^[2].上述反应还有其他副反应,其中哪一步是关键的动力学步骤,尚不甚清楚.

2.2 基团反应和凝胶反应动力学的关系

区分基团反应转化率与高分子交联反应转化率是很重要的.高分子交联反应转化率的定义是:

$$C_{MT} = 1 - \frac{\text{未反应高分子}}{\text{总高分子}} = C_{MI} + C_{MN} \quad (1)$$

C_{MT} 代表总的转化率, C_{MI} 代表分子内交联转化率, C_{MN} 代表分子间交联转化率.

假设交联点是由两个高分子的酰胺基与交联剂反应形成的,因此酰胺基团的转化率应该直接与总交联点的数目相联系.酰胺基团的转化率可

定义为:

$$\text{基团转化率 } C = 1 - \frac{\text{未反应酰胺基}}{\text{总酰胺基}} \quad (2)$$

设 N_i 为 i 个高分子合并为胶团的原始高分子数,则总的高分子数为

$$\sum_{i=1}^{\infty} iN_i = N_1 + 2N_2 + 3N_3 + \cdots \quad (3)$$

N_1 是未反应的高分子数,代入(1)式:

$$C_{MT} = 1 - \frac{N_1}{\sum_{i=1}^{\infty} iN_i} = C_{MI} + C_{MN} \quad (4)$$

设每个高分子中的酰胺键数为 n , n 为聚合度,则未反应的总酰胺数为:

$$\sum_{i=1}^{\infty} iN_i \left[n - \frac{2(i-1)}{i} \right] = N_1 n + 2N_2(n-1) + 3N_3 \left(n - \frac{4}{3} \right) + 4N_4 \left(n - \frac{6}{4} \right) + 5N_5 \left(n - \frac{8}{5} \right) + 6N_6 \left(n - \frac{10}{6} \right) + \cdots + iN_i \left[n - \frac{2(i-1)}{i} \right] \quad (5)$$

$N_1 n$ 为无交联点的高分子中的酰胺数, $2N_2(n-1)$ 为 1 个交联点的两个高分子集团中的酰胺数, 以此类推, 得到(5)式。

(5)代入(2)式, 得到酰胺基团的转化率为:

$$C = 1 - \frac{\sum_{i=1}^{\infty} iN_i \left[n - \frac{2(i-1)}{i} \right]}{\sum_{i=1}^{\infty} iN_i n} \quad (6)$$

由(4)式和(6)式得到交联反应中化学基团反应转化率与高分子交联反应转化率的关系为:

$$\therefore \frac{C_{MT}}{C} = \frac{1 - \frac{N_1}{\sum_{i=1}^{\infty} iN_i}}{1 - \frac{\sum_{i=1}^{\infty} iN_i \left[n - \frac{2(i-1)}{i} \right]}{\sum_{i=1}^{\infty} iN_i n}} \quad (7)$$

$$= \frac{n \sum_{i=2}^{\infty} iN_i}{2 \sum_{i=1}^{\infty} (i-1) N_i} = \frac{C_{MI} + C_{MN}}{C}$$

设 $R_N = \frac{C_{MN}}{C_{MT}}$, R_N 是 c_p 的函数, $R_N = R_N(c_p)$,

c_p 是聚合物浓度, 则开始时 $\frac{C_{MN}}{C} = nR_N$; 当反应程度较大, $i-1$ 近似等于 i , 则 $\frac{C_{MN}}{C} = \frac{n}{2} R_N$; 平均场理论预测, 在凝胶点时, $C_{MN} \rightarrow 0.5$, 因此,

$$C = \frac{1}{nR_N}$$

分析方法本身很难分清分子内交联与分子间交联各自所占的份量, 我们由 Monte Carlo 模拟得到在凝胶点前分子内交联与分子间交联的比例不随时间变化, 是一个依赖于浓度的常数, 一般远小于 1。

由以上分析可知, 即使在凝胶点时, 酰胺基团的转化率还是很低的, 基团反应的动力学还处于早期。

2.3 动态粘弹性与凝胶点的确定

动态储能模量反映了体系的弹性, 未交联体系是线性高分子的亚浓溶液, 也就是高分子之间

已达到接触浓度, 有一定的相互作用, 线团有一定程度的相互覆盖, 但尚未形成缠结交联网, 其动态储能模量 G' 随频率的变化在双对数坐标中, 斜率超过 1。随着交联反应的进行, 分子集团逐步增大, 低频部分的 G' 显著上升, 当接近于凝胶点时, G' 和动态损耗模量 G'' 的频率依赖性曲线接近于重合, 这是凝胶化体系比较普遍的规律^[5~7]。超过凝胶点以后, 低频的 G' 逐步变平, 超过 G'' , 直至在低频部分不依赖于频率, 这就是交联网络的平衡模量 G_0 , 模量的高频部分反映了较小尺度的松弛模式变化较小。

我们发现本体系凝胶中, 在凝胶点附近, G' 和 G'' 曲线也相交重合为同一曲线, 符合普遍规律。如图 1(a)所示, $G' = G''$ 的时间可作为凝胶点。文献中也有用损耗因子与频率无关来确定凝胶点^[12~14], 多用于物理凝胶。这两种方法得到的凝胶点是非常接近的, 图 1(b)就是 (1000/1000) 体系在不同频率下损耗因子对交联时间作图, 其交点时的 $\lg \delta$ 十分接近于 1, 即 $G' = G''$, 说明对本体系研究的化学凝胶, 两种判据是一致的。

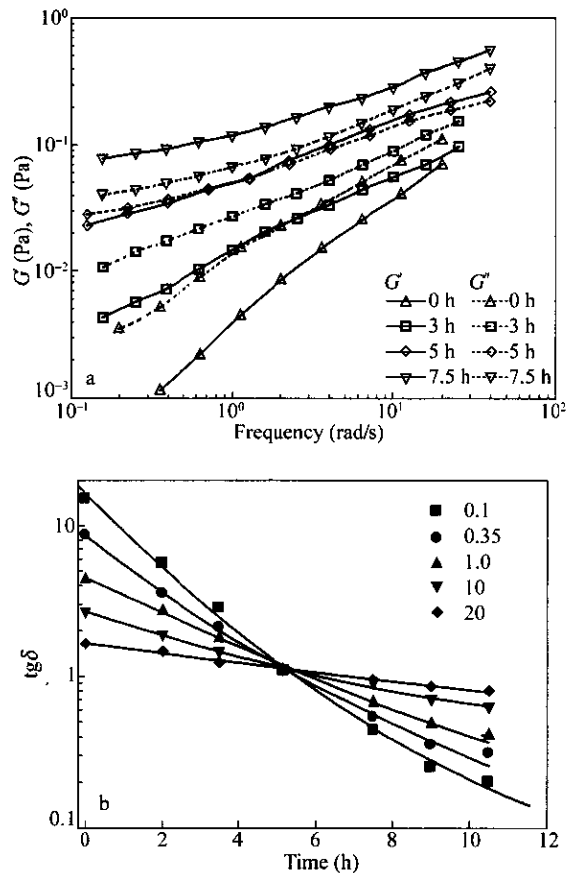


Fig. 1 (a) Storage and loss modulus G' , G'' versus frequency at various reaction time for system (1000/1000); (b) $\lg \delta$ versus crosslinking time at different frequency (0.1, 0.35, 1.0, 10, 20 rad/s) for system (1000/1000)

2.4 动态复数粘度

复数粘度定义为 $|\eta^*| = \sqrt{\left[\frac{G'}{\omega}\right]^2 + \left[\frac{G''}{\omega}\right]^2}$, 也是线性粘弹性中的重要流变量,对很多高分子体系,它与稳态剪切中的表观粘度具有相关性.然而,复数粘度是线性行为,流动对流体中的结构只有微小的扰动,而无强剪切流动对结构的破坏,以至发生流动不稳定性.因此用复数粘度来表征高分子凝胶化过程的粘性变化不失为一种简便有用的方法.在凝胶点之前,复数粘度更适于描述分子量的长大,因为复数粘度近似正比于重均分子量.

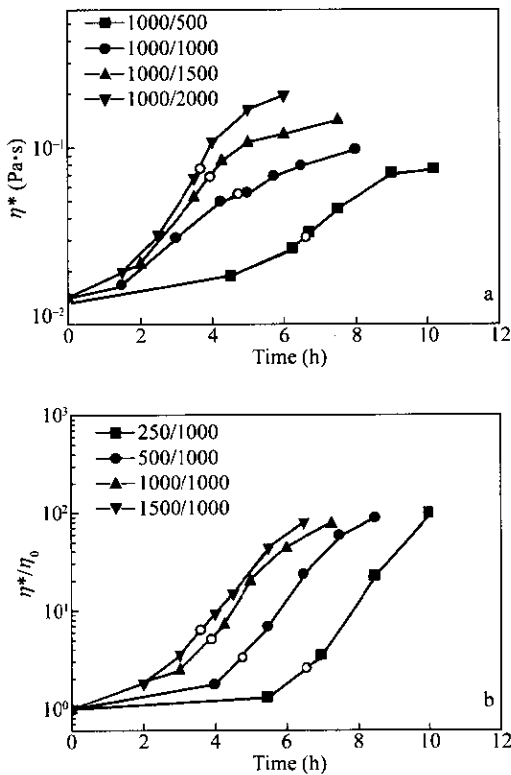


Fig. 2 Complex viscosity versus the crosslinking time of different crosslinker (a) and HPAM (b) concentrations
Frequency:0.3 rad/s; Large white circle denotes the gel point

由图 2 可见,复数粘度增长的时间依赖性表现出一个诱导期,聚合物浓度越小,交联剂含量越少,诱导期就越长,这是和大分子间交联需要一定的扩散时间达到分子间接触有关.在诱导期之后,有一段接近于线性的上升.因为交联点数的变化, $\frac{dn}{dt} = kt$, 因此 $\ln \eta = \ln \eta_0 + kt$. 在单对数坐标关系中表现为直线,这接近于一级反应的特征.不同交联剂浓度的斜率有所差别,交联剂浓度越高,斜率越陡.相对于复数粘度随 HPAM 浓度的变化也有类似特征,然而不同 HPAM 浓度的斜率是

相近的.在凝胶点之后的复数粘度的变化较无规律,此时凝胶的性质更宜于用动态储能模量来表征.

2.5 动态储能模量随凝胶化过程的变化

由图 3 可见,在交联剂不变的情况下,随着聚合物浓度的增加,交联时间缩短,凝胶点提前,交联后的 G' 也相应的增大,而且增大的较明显.不同的交联剂水平对聚合物浓度的依赖性大致类似,但当聚合物与交联剂浓度都比较低时, G' 就难以上升.应该说明的是,这里的 G' 不是平衡模量 G_0 ,在液态,后者为零.而凝胶点以后,平衡模量更能反映三维交联网的特性.实验证明,当聚合物浓度为 250 mg/L,交联剂为 500 mg/L 时,分子间交联难以进行,高分子间不足以生成宏观交联网,在此临界条件下,不能形成凝胶.

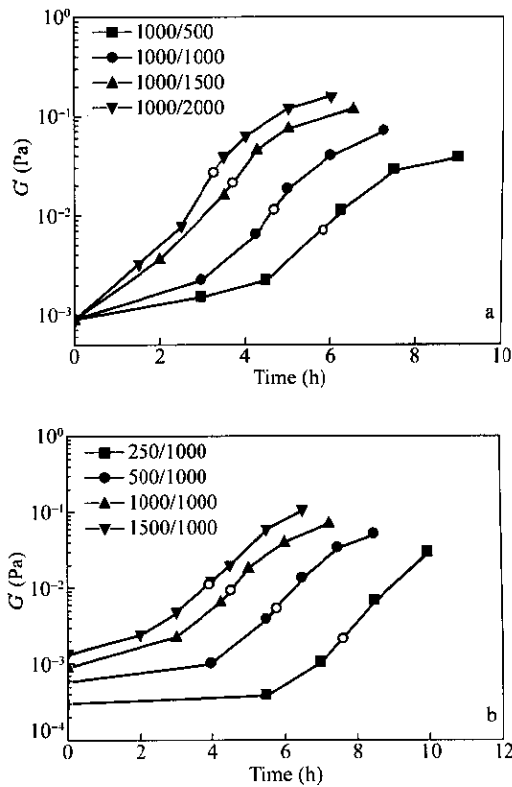


Fig. 3 Storage modulus G' versus the crosslinking time of different crosslinker (a) and HPAM (b) concentrations
Frequency:0.3 rad/s

2.6 凝胶点时间与 HPAM 和酚醛交联剂浓度的关系

图 4 是将凝胶点的时间与 HPAM 浓度和酚醛交联剂浓度的关系分别作图,从图中可以看出聚合物浓度和交联剂浓度对交联过程速率的影响有

一定的等价性.例如,聚合物浓度加倍与交联剂浓度减半得到的凝胶点的时间是大致一样的,反之,聚合物浓度减半也可用交联剂浓度加倍来得到同样的凝胶点的时间.这是该体系的反应动力学所决定的,相对于 HPAM 浓度或交联剂浓度,它们都有表观一级反应的特点.

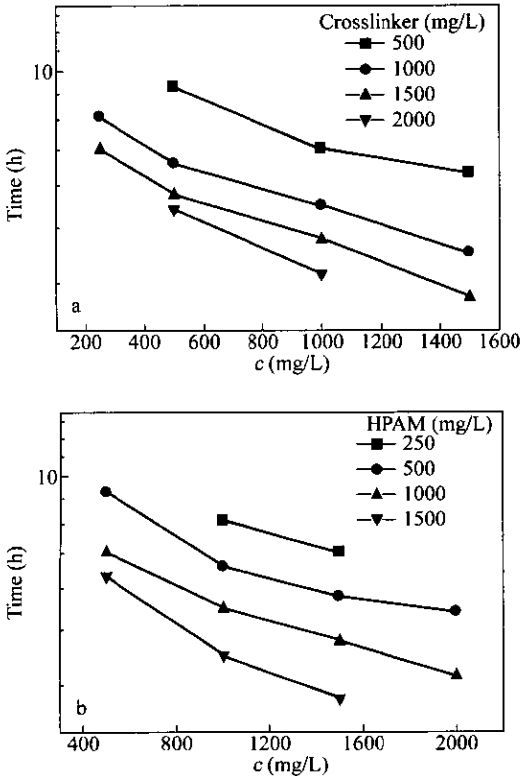


Fig. 4 Gel point for gel systems, depending on HPAM (a) and crosslinker (b) concentrations

在凝胶点的体系称为临界凝胶,此时有公式 $G' = G'' = G\omega^n$,对于理想的临界凝胶, n 的理论值为 $1/2$,实际凝胶具有不同的分形结构,动态模量斜率 n 值的变化反映交联网结构强度的变化^[3], n 值越小,说明在凝胶点附近的临界凝胶强度越强.各种体系的比较参见表 3.

由表可见,增加聚合物的浓度或增加交联剂的浓度都可使凝胶的强度上升.

2.7 弱凝胶的流变学模型

未交联高分子亚浓溶液体系是一类具备较弱非牛顿性的流体,随着交联过程的进行,非牛顿性即剪切变稀行为更为显著,尤其是零切粘度(即在低切速率下的粘度)增长很快.达到凝胶点时,高分子的体系表现出固体特征,在剪切下表现出屈服应力.所以很需要有一个流变数学模型,能将整个交联过程反映在模型参数中.我们发现随着交

联过程的进行,稳态剪切表观粘度超过复数粘度,因此, Cox-Merz 法则 ($\eta(\dot{\gamma}) = |\eta^*(\omega)|_{\omega=\dot{\gamma}}$) 不再遵守.比较图 5(a)和图 5(b)中的数据,可以说明这一点.

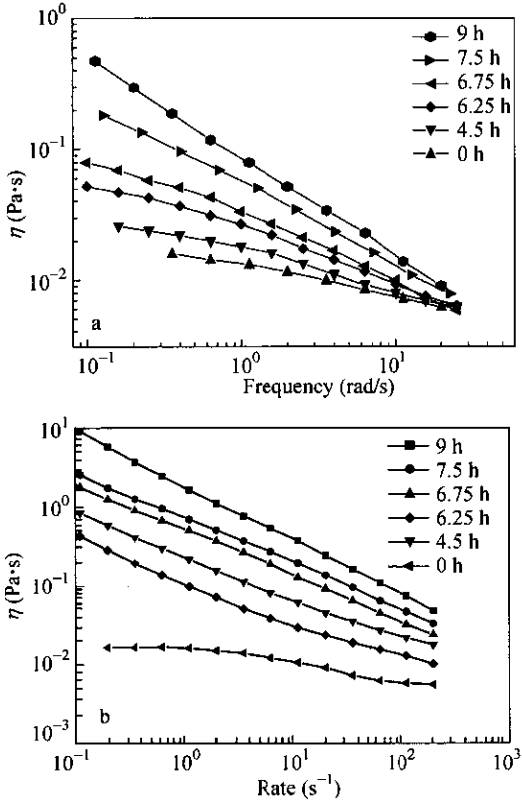


Fig. 5 Complex dynamic viscosity in small amplitude oscillation (a) and apparent viscosity in steady flow (b) for system (1000/500) in gelation process

对于粘度剪切变稀行为,往往用广义牛顿流体描述.在众多的广义牛顿流体模型中,对于 HPAM 溶液体系,符合较好的模型是 Cross 模型^[15].Cross 一般地考虑了流体中结构形成与破散的动态平衡过程,提出下列形式的方程

$$\eta = \eta_{\infty} + \frac{\eta_0 - \eta_{\infty}}{1 + (\lambda \dot{\gamma})^m}$$

考虑到在交联过程中产生了超分子集团,以至于达到整体交联的凝胶点,因此必须把凝胶网的固体特点引入流变学方程,由此在原有 Cross 模型基础上改进得到如下模型.

对于线性粘弹性的复数粘度,有

$$\eta^* = \frac{\tau_y^*}{\omega} + \frac{\eta_0^* - \eta_{\infty}^*}{1 + (\lambda^* \omega)^m}$$

对于稳态剪切的表观粘度,则有

$$\eta = \frac{\tau_y}{\dot{\gamma}} + \frac{\eta_0 - \eta_{\infty}}{1 + (\lambda \dot{\gamma})^m}$$

式中 τ_y^* 、 τ_y 分别为动态和稳态的屈服应力, λ^* 、 λ 分别为松弛时间, m^* 、 m 分别为非牛顿性指数. 曲线拟合的结果, 计算复数粘度和稳态粘度的曲线得到相关参数.

表 4 是用非线性对数回归方法进行上述实验

Table 3 Gel time and the slope of log plot of G' and G'' versus frequency for critical gels of various crosslinking systems

HPAM (mg/L)	250	250	250	500	500	500	500	1000	1000	1000	1000	1500	1500	1500
Crosslinker (mg/L)	500	1000	1500	500	1000	1500	2000	500	1000	1500	2000	500	1000	1500
Gel point (h)	—	7.9	6.7	9.2	6.2	5.3	4.9	6.7	5.0	4.2	3.5	5.9	3.9	3.1
Slope n	—	0.52	0.50	0.55	0.50	0.45	0.43	0.49	0.44	0.38	0.32	0.48	0.37	0.30

Table 4 The parameters of the viscosity models for system (1000/500)

Time (h)	τ (Pa)	τ^* (Pa)	$\eta_0 - \eta_\infty$ (Pa·s)	$\eta_0^* - \eta_\infty^*$ (Pa·s)	λ	λ^*	m	m^*
0	0	0	0.022	0.025	0.094	0.756	0.443	0.420
4.5	0.001	0	0.212	0.036	0.223	0.991	0.455	0.529
6.25	0.002	0	0.041	0.082	0.168	3.526	0.011	0.572
6.75	0.001	0.002	2.455	0.090	2.417	2.609	0.022	0.643
7.5	0.011	0.012	0.301	0.152	1.153	3.673	0.043	0.671
9	0.809	0.034	2.894	0.232	2.859	3.849	0.631	0.737

由表 4 可见,对于复数粘度,曲线拟合的相关性很好,相关系数超过 0.999. 在反应初期,屈服应力几乎为零,随着交联反应的进行,零切粘度逐渐上升,松弛时间增大,反映非牛顿性的幂指数也稍有增大,接近凝胶点时(6.7 h),屈服应力出现并增长,其他参数变化较小.

在大形变剪切中,情况就比较复杂,从低剪切速率向高剪切速率扫描得到的粘度曲线难以达到稳态,重复性不好,因此我们采用从高速率向低速

率扫描,以得到表观粘度的曲线.由表可见,其参数的变化也有类似复数粘度的特点,但是相关性较差.总体来讲,HPAM 的浓体系和凝胶的非线性流变性较为复杂,这是同高分子在大形变中构象变化的同时发生氢键物理交联相联系的.在大形变中,有较多的分子间物理交联造成粘度和弹性的上升,在非线性粘弹性方面的详细结果将另文讨论.

REFERENCES

1 Vossoughi S. Journal of Petroleum Science and Engineering, 2000, 26: 199 ~ 209

2 Luo Wenli(罗文利), Wu Zhaoliang(吴肇亮), Niu Yabin(牛亚斌). Oilfield Chemistry(油田化学), 1999, (2): 188 ~ 193

3 Larson R G. The Structure and Rheology of Complex Fluids. New York: Oxford University Press, 1999. 238 ~ 243

4 de Gennes P G. Scaling Concepts in Polymer Physics. Ithaca and London: Cornell University Press, 1979. 128 ~ 136

5 Winter H H, Chambon F. Journal of Rheology, 1986, 30: 367 ~ 382

6 Chambon F, Petrovic Z, MacKnight W J, Winter H H. Macromolecules, 1986, 19: 2146 ~ 2149

7 Winter H H, Morganeli P, Chambon F. Macromolecules, 1988, 21: 532 ~ 535

8 Moradi-Araghi A. Journal of Petroleum Science and Engineering, 2000, 26: 1 ~ 10

9 Bryant S L, Bartosek M, Lockhart T P. Journal of Petroleum Science and Engineering, 1997, 17: 197 ~ 209

10 Shi Jihuai(时冀淮), Wei Xiaoming(尉小明). Advances in Fine Petrochemicals(精细石油化工进展), 2003, (7): 45 ~ 48

11 Moradi-Araghi A. SPE Advanced Technology Series, 1993, 1(1): 140 ~ 145

12 Pogodina N V, Winter H H. Macromolecules, 1998, 31(23): 8164 ~ 8172

13 Li L, Aoki Y. Macromolecules, 1997, 30(25): 7835 ~ 7841

14 Horst R H, Winter H H. Macromolecules, 2000, 33(20): 7538 ~ 7543

15 Cross M M. Journal of Colloid Science, 1965, 20: 417 ~ 427

THE RHEOLOGICAL ANALYSIS OF GELATION KINETICS FOR PARTIAL HYDROLYZED POLYACRYLAMIDE WEAK GEL

ZHANG Kunling¹, LI Zhenquan², LIU Kun², CAO Xulong², XU Yuanze¹

(¹ Key Laboratory of Molecular Engineering of Polymers of Ministry of Education,

Department of Macromolecular Science, Fudan University, Shanghai 200433)

(² Geological Scientific Research Institute Shengli Oilfield, SINOPEC, Dongying 257015)

Abstract The gelation rheology approach was employed to study the weak gel formation of partial hydrolyzed polyacrylamide (HPAM)/phenol/formaldehyde/resorcinol at various concentrations of HPAM and crosslinker under the conditions of the reservoir temperature and salinity. By analyzing the group conversion versus the conversion of the cross-linked macromolecules, it was revealed that near the gel point the gelation process was at the early stage of the reaction kinetics, which simplified the study of crosslinking kinetics. Comprehensive data of kinetic process were obtained as a result of the study of the linear viscoelasticity and nonlinear rheological behaviors. It is found that the effect of concentrations of HPAM and crosslinker to the gelation and gel intensity is similar, which reflects the common kinetic characteristics of the crosslinking reaction. After an induced period the complex viscosity rises as an exponential function of time, which is the characteristics of first-order reactions. The critical HPAM concentration for gel formation is around 250 mg/L. In addition, rheological models of complex viscosity and apparent viscosity in steady shear were introduced to describe the gelation process.

Key words Partial hydrolyzed polyacrylamide, Weak gel, Gelation, Rheology, Kinetics