

聚丙烯酰胺与 Cr(Ⅲ)低聚物交联机理的研究*

韩 冬 徐稳杰** 韦 莉

(中国石油勘探开发研究院采收率所 北京 100083)

温美娟

(北京科技大学应用科学学院化学系 北京 100083)

摘 要 采用分离 Cr(Ⅲ)低聚物,分别考察其与聚丙烯酰胺反应活性的方法,研究了 Cr(Ⅲ)低聚物与部分水解的聚丙烯酰胺交联机理.用离子交换色谱法分离 Cr(Ⅲ)低聚物得到纯的单体、二聚体和三聚体,经紫外、氧化还原滴定和离子色谱法确定了它们的结构,分别用它们与部分水解的聚丙烯酰胺交联反应.在 pH = 6 ~ 12, 聚合物浓度在 300 ~ 1000 mg/L,交联剂 Cr(Ⅲ)浓度在 2 ~ 25 mg/L 的范围,对成胶因素进行对比研究.实验结果发现二聚体成胶的 pH 范围宽,用量少,三聚体次之,单体最差.说明 Cr(Ⅲ)低聚物是成胶反应的决定步骤,二聚体的反应活性最高.从而完善地阐述了 Cr(Ⅲ)离子与聚丙烯酰胺交联反应的机理.

关键词 流变学测量法, Cr(Ⅲ)低聚物, 部分水解的聚丙烯酰胺, 交联, 机理

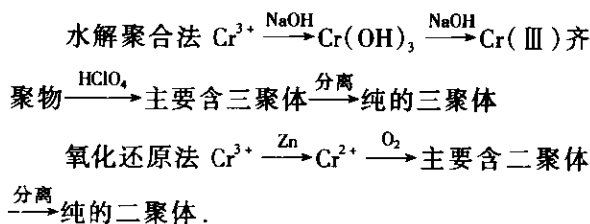
Cr(Ⅲ)离子是许多聚合物凝胶用于油田调剖堵水作业的交联剂^[1,2].经典地制备凝胶的手段是将单体 Cr^{3+} 盐直接加到聚合物中,因此认为交联反应过程起交联剂作用的是单体 Cr^{3+} .由于 Cr(Ⅲ)离子有较高的电荷和直径比,在碱性溶液中容易失去质子发生水解,生成多核的低聚物^[3,4].目前文献报道的平衡滤膜分析法^[5]、调节 pH 值法^[6,7]、UV 光谱法和 ESR 光谱法^[8]研究一般都认为参与成胶反应的是 Cr(Ⅲ)低聚物,其中有更进一步的结果^[6]认为二聚体是反应的活性中心体,也有人^[5]认为三聚体是最活性物质.这些方法主要是从动力学方面分析反应速率得出的结论,而且大部分是建立在混合溶液的基础上去推导,结论也不一致,具体的机理描述并不完善.本文通过离子交换色谱法分离 Cr(Ⅲ)低聚物得到纯的单体、二聚体和三聚体,分别用它们与部分水解的聚丙烯酰胺交联反应,在 pH = 6 ~ 12, 聚合物浓度在 300 ~ 1000 mg/L,交联剂 Cr(Ⅲ)浓度在 2 ~ 25 mg/L 的范围,用流变仪测定了成胶反应的强度和速度.研究结果表明, Cr(Ⅲ)低聚物是成胶反应的主要物质,而且二聚体是反应的最活性物质.从而在实验上比较完善地阐述了 Cr(Ⅲ)离子与聚丙烯酰胺交联反应的机理.

1 实验部分

1.1 样品制备

1.1.1 部分水解聚丙烯酰胺(HPAM) 牌号 MO-4000,分子量 12×10^6 ,水解度 20%,固含量 90%.用 Na^+ 浓度为 5000 mg/L 的 NaCl 溶液溶解制备 HPAM 的储备液.

1.1.2 交联剂制备 用水解聚合法^[9]制备三聚体,即用 2 mol/L NaOH 加入到 Cr^{3+} 溶液调 pH > 12 时,生成低聚物沉淀后用 2 mol/L HClO_4 酸解至 p = H1.5 ~ 2.5 得主要含绿色三聚体的样品.用氧化还原法^[10]制备二聚体,即 Cr^{3+} 溶液在 N_2 保护下用 Zn 还原后,通纯氧 30 min 生成含兰色二聚体较多的样品.以上两种样品再经 Sephadex SP C-25 离子交换树脂分离分别得到纯的二、三聚体.其具体的反应路线分别示于图 1:



三种物质结构如下:

1.2 Cr(Ⅲ)低聚物结构表征

使用上海第三分析仪器厂 UV-754 分光光度

计进行一定波长范围内峰的检测,得到紫外可见光谱图,从图上选择出两个特征吸收峰处的摩尔吸光系数,为定性提供参考依据.采用 METTLER TOLEDO 345 pH Meter 测定氧化还原法前后的 pH 值,经公式计算推算 Cr(Ⅲ)低聚物结构式.离子色谱法分析 Cr(Ⅲ)低聚物采用 HP1100 高效液相色谱仪,HPG1315A 型二极管阵列检测器,数据采集及处理采用 HP Chemstation Rev. A.05.02 工作站,从而得到色谱分离图,利用试样图中各峰的保留值与标样的保留值进行对照,对物质进行定性.

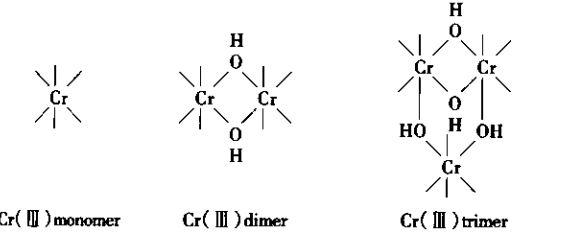


Fig.1 Chemical structures of some compounds

1.3 流变学测试

将上述方法制得的 Cr(Ⅲ)低聚物的一定浓度的溶液与一定浓度的 HPAM 混合均匀,然后以 HCl 或 NaOH 调节 pH 值至要求高,在 40℃ 恒温箱中加热制备成凝胶.为了防止单体、二聚体和三聚体生成更高的低聚物,制备时将酸性状态下的 Cr(Ⅲ)低聚物稀释后再加到 HPAM 中,最后调节 pH 值.采用 Bohlin(British)公司 CS-50 流变仪在温度为 30℃ 时测定粘度.

2 结果与讨论

2.1 Cr(Ⅲ)低聚物的确定

Table 2 Hydroxide ions per chromium atom for the species						
Samp	Cr (mol)	Init free H ⁺ (mol)	Added OH ⁻ (mol)	Used in titration H ⁺ (mol)	OH/Cr atom	OH/Cr average values
Dimer	0.123	0.052	1.000	0.579	1	1
	0.486	0.21	2.000	0.332	1	
Trimer	0.145	0.048	1.000	0.567	1.345	1.35
	0.487	0.159	2.000	0.554	1.357	

2.1.3 离子色谱法 将分离后并用上述方法确定了结构为单体、二聚体及三聚体的物质作为已知物,用离子色谱法对它们纯度和保留时间进行测定,在相同的色谱条件下将三种纯物质的保留时间与试样混合液的保留时间进行对照,混合试样的每一峰的保留时间与已知物的保留时间一致,并且分离后各组分纯度均在 99% 以上,从而为定性提供了一种较可靠的手段.图 2 为 Cr(Ⅲ)

2.1.1 紫外可见吸收光谱 将分离后得到的不同低聚物,测定紫外可见吸收光谱.通过对一定波长范围的研究,两个特征吸收峰处的摩尔吸光系数之比为低聚物鉴定和对纯度的检测提供了简便的方法.经原子吸收法测定浓度,计算出单体、二聚体及三聚体的两个最大波长处的摩尔吸光系数之比见表 1,与文献[9]一致.

Table 1 Visible spectra of chromium (III) oligomers				
		Monomer	Dimer	Trimer
Measured values	$\epsilon(\lambda_{max})$	15.5(408 nm)	20.4(417 nm)	30.5(425 nm)
	$\epsilon(\lambda_{max})$	13.2(575 nm)	17.3(582 nm)	19.2(584 nm)
	$\epsilon_{max}/\epsilon_{max}$	1.17	1.18	1.59
Documentary values	$\epsilon_{max}/\epsilon_{max}$	1.17 ± 0.01	1.18 ± 0.01	1.60 ± 0.01

Wavelength in nm, ϵ in $L \cdot cm^{-1} \cdot mol^{-1}$

2.1.2 氧化还原滴定 通过氧化还原法确定每种分离物中每个铬原子结合的氢氧根数,数据见表 2.由表中数据看出,二聚体数据的平均值接近 1,三聚体数据的平均值是 1.35,非常接近 4/3,因此认为与各自分子式组成一致.其方法是向纯的二聚体及三聚体溶液中依次加 NaOH 碱化,30% H₂O₂ 氧化,HCl 酸化至 pH4.2,低聚物氧化还原、酸碱中和总反应及 OH/Cr 计算式如下:

$$(2/x)Cr_x(OH)^{3x-y} + 3H_2O_2 + (8 - 2y/x)OH^- = Cr_2O_7^{2-} + 7H_2O$$

$$OH/Cr = \frac{4C + H_1 + H_2 - B}{C}$$

式中,C 为铬物质的量;B 为加入碱物质的量;H₁ 为滴定消耗酸物质的量;H₂ 为开始溶液中所含自由氢离子的物质的量.

低聚物溶液色谱分离图谱.

通过上述方法基本确定了各种低聚物的结构.

2.2 Cr(Ⅲ)低聚物交联体系的研究

Cr(Ⅲ)低聚物交联剂的差别除上述的一些性能指标外,主要由其交联效果决定.试验考察不同的交联条件对不同的 Cr(Ⅲ)低聚物交联效果的影响.

2.2.1 Cr(Ⅲ)低聚物与 HPAM 的作用 采用不

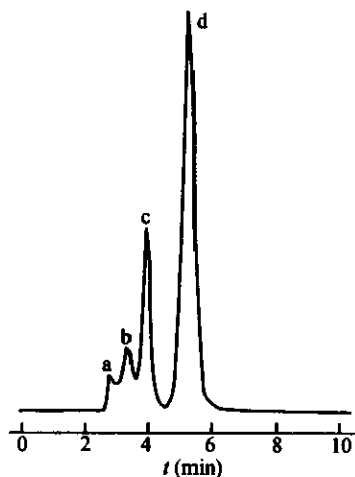


Fig.2 Chromatogram of the purified Cr(Ⅲ) oligomers
a)Unknown; b)Monomer; c)Dimer; d)Trimer

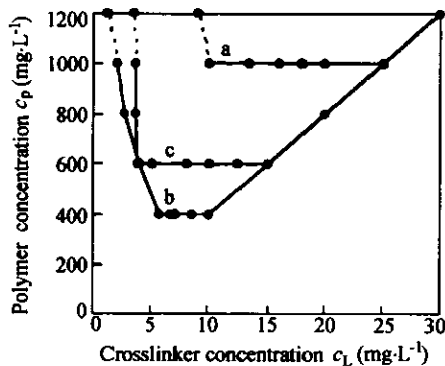


Fig.3 Effects of polymer and crosslinker at different concentrations on the gelation
a) Monomer; b) Dimer; c) Trimer

同的 Cr(Ⅲ)低聚物与 HPAM 溶液作用,以考察反应速度及能力,结果见图 3.由图看出,二聚体与 HPAM 能形成凝胶的范围宽,需要的聚合物浓度低,三聚体次之,单体最差.由此表明,二聚体的活性最高,是与 HPAM 发生交联反应的活性中心.

2.2.2 pH 值对不同 Cr(Ⅲ)低聚物的影响

Cr(Ⅲ)/HPAM 凝胶的制备与 pH 值大小关系很大^[11].故试验选 pH 值 6~12,在 40℃下进行交联试验,考察其对不同的 Cr(Ⅲ)低聚物成胶的影响,结果见表 3.可见,在酸性介质及强碱性环境中,三种物质均不能得到凝胶,而在碱性适中的条件下才可生成凝胶.其中二聚体成胶的 pH 值范围最广,三聚体次之,单体的成胶范围很窄.而且单体形成的胶体不稳定.

Table 3 Effect of pH on the gelation

pH	6	8.6	9.0	9.5	10.4	11.3	11.7
Monomer	-	-	-	-	+ **	-	-
Dimer	-	+ *	+	+	+	+	-
Trimer	-	-	-	+	+	+	-

+ Gelation (apparent viscosity > 100 mPa·s); - No gelation;
* Stable gel in 5; ** In 1 day, others over 1 week

Cr(Ⅲ)与 HPAM 成胶反应表明,Cr(Ⅲ)低聚物较 Cr(Ⅲ)单体有较高的交联反应活性,其中 Cr(Ⅲ)二聚体适应的 pH 为 8.6~11.3,在该范围内得到稳定的凝胶.并且,二聚体与 HPAM 反应消耗化学剂量少,是 HPAM 与 Cr(Ⅲ)交联反应的活性中心.三聚体也能直接参与成胶作用,但活性较弱.因此,Cr(Ⅲ)与 HPAM 的主要交联中心是二聚体.

REFERENCES

- Kolnes J. Polymer gels. In: Skjaveland S M, Kleppe J E, eds. Recent Advances in Improved Oil Recovery Methods for North Sea Sandstone Reservoirs. Norway: Norwegian Petroleum Directorate, Stavanger, 1992. 287 ~ 304
- Felber B J, Danber D J. SPEJ, 1977, 17(6): 391 ~ 397
- Colton R. Coordination Chemistry Reviews, 1985, 62: 85 ~ 130
- Guo Shunqin (郭顺勤). Chromic and Manganic Properties and Applications (铬锰的性质及应用). Beijing (北京): High Education Press (高等教育出版社), 1982. 79 ~ 82
- Dona C L, Green D W, Willhite G P. J Appl Polym Sci, 1997, 64(7): 1381 ~ 1391
- Shu P. Oilfield chemistry. In: Enhanced Recover and Production Stimulation, ACS Symp Series 396. Washington D C: ACS Press, 1989. 137 ~ 144
- Burrafato G, Carminati S, Bonaccorsi F, Lockhart T P. Macromolecules, 1990, 23(8): 2402 ~ 2406
- Montanari L, Scotti R, Lockhart T P. Macromolecules, 1994, 27(12): 3341 ~ 3348
- Stunzi H, Marty W. Inorg Chem, 1983, 22(15): 2145 ~ 2150
- Thompson M E, Connick R E. Inorg Chem, 1981, 20(7): 2279 ~ 2285
- Lockhart T P, Albonico P, Burrafato G. J Appl Polym Sci, 1991, 43: 1527 ~ 1532

A STUDY ON THE MECHANISM OF THE GELATION REACTION OF CHROMIUM(Ⅲ) OLIGOMERS WITH POLYACRYLAMIDE

HAN Dong, XU Wenjie, WEI Li

(EOR Department, Research Institute of Petroleum Exploration and Development, Beijing 100083)

WEN Meijuan

(Department of Chemistry, School of Applied Science, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083)

Abstract The mechanism of the gelation reaction of chromium(Ⅲ) oligomers with partially hydrolyzed polyacrylamide was investigated with rheological measurements. The oligomers are prepared in relatively pure form using ion exchange liquid chromatography, characterized by UV-visible spectra, oxidation-reduction and ion exchange liquid chromatography, allowed to react with polymer. When pH value is in the range of 6 ~ 12, polymer concentration in the range of 300 ~ 1000 and Cr(Ⅲ) concentrations in the range of 2 ~ 25 mg/L, the effects of some components on the gelation are investigated. The results show that the advantages of the dimer are low cost and wide pH ranges, suggesting that the formation of Cr oligomer is the rate-determining step in the gelation reaction and the simple binuclear Croligomer is the most reactive species for crosslinking. Thus the detailed mechanism is understood fully.

Key words Rheological measurements, Hydrolyzed polyacrylamide, Chromium(Ⅲ) oligomers, Crosslinking, Mechanism