

粘度法研究胶态分散凝胶交联过程*

纪淑玲 彭 勃 林梅钦 李明远 吴肇亮

(石油大学化学学部 北京 102200)

摘 要 通过粘度测定方法,研究了部分水解聚丙烯酰胺(HPAM)/柠檬酸铝(AlCit)交联过程中粘度变化的特性.聚合物浓度高的 HPAM/AlCit 体系粘度随反应时间的延长而上升,其体系粘度最终高于相同聚合物浓度的 HPAM 溶液粘度.聚合物浓度低的 HPAM/AlCit 体系粘度随反应时间的延长而下降,其体系粘度低于相同聚合物浓度的 HPAM 溶液粘度. HPAM/AlCit 交联体系的聚合物浓度低于临界浓度时,交联反应后形成稀胶态分散凝胶(TCDG).在实验条件下,临界浓度在 150~300mg/L 之间.当聚合物浓度于临界浓度和 700mg/L 之间时,形成浓胶态分散凝胶(CCDG);当聚合物浓度高于 700mg/L 时,HPAM/AlCit 交联体系形成整体凝胶.

关键词 部分水解聚丙烯酰胺,交联体系,粘度,临界浓度

部分水解聚丙烯酰胺(HPAM)/柠檬酸铝(AlCit)交联体系的交联过程是相当复杂的过程.其形成的凝胶可以是整体凝胶(Bulk gel),也可以是胶态分散凝胶(Colloidal dispersion gel, CDG)^[1].从外观上可以看出,整体凝胶是没有流动性,有一定形状的凝胶.而 CDG 是可流动,没有一定形状的凝胶体系.彭勃等证实,CDG 是粒径为 200~600nm 的凝胶球形颗粒在水中分散的体系^[2].事实上在这两种凝胶之间还存在一种过渡形态的凝胶.它即具有流动性、又具有整体性,没有一定形状^[3].因此,HPAM/AlCit 交联体系的粘度,在交联过程中体系的粘度变化情况,以及整体凝胶与 CDG 的分界线成为研究者所关心的问题.关于不同浓度聚合物水溶液粘度与凝胶形态关系的研究已有不少报道^[4,5],本文注重研究低浓度聚合物水溶液形成 CDG 的条件.本文用奥氏粘度计考察了 HPAM/AlCit 交联体系的粘度及反应过程中的粘度变化规律.

1 实验部分

1.1 实验试剂和仪器

1.1.1 试剂 部分水解聚丙烯酰胺,大庆助剂厂生产,相对分子质量为 $1.1 \times 10^7 \sim 1.4 \times 10^7$,水解度为 25.8%. NaCl,分析纯,北京化工厂出品.交联剂柠檬酸铝,由本实验室自行合成.

1.1.2 测量仪器 电子天平,恒温水浴,奥氏粘度计(毛细管径 0.6mm),秒表.

1.2 HPAM 溶液与交联体系的制备

1.2.1 HPAM 溶液的制备 称量一定量 HPAM 母液于容量瓶中,加入适量蒸馏水,振荡并放置一天左右,使 HPAM 母液充分溶解;加入适量 NaCl 母液,最后加入适量蒸馏水稀释至刻度,得到盐浓度为 2000mg/L,聚合物浓度达到要求的 HPAM 溶液.在粘度测量温度下恒温.

1.2.2 交联体系的制备 称量一定量 HPAM 母液于容量瓶中,加入适量蒸馏水,振荡并放置一天左右,以使 HPAM 母液充分溶解,在粘度测量温度下恒温;加入适量 NaCl 母液,再加入一定量交联剂母液,加入适量蒸馏水稀释至刻度,满足盐浓度为 2000mg/L,HPAM 与 Al(AlCit)质量比为 20:1,即可得聚合物浓度达到要求的 HPAM/AlCit 交联体系.所添加的各液体均已恒温. HPAM/AlCit 交联体系的浓度以聚合物浓度表示.

1.3 实验步骤

在 40.0℃ 恒温水浴中,用蒸馏水测定实验用奥氏粘度计的水常数.

在 40.0℃ 恒温水浴中,用移液管移取恒温半小时以上的 10mL HPAM 溶液或交联体系,分别注入洗净烘干的二个奥氏粘度计,同时进行粘度测定.实验初始阶段每小时测定一次,5~6h 后每隔 3~4h 测定一次.

2 结果与讨论

各种浓度的 HPAM/AlCit 交联体系粘度随反应时间变化的测定结果见图 1 所示. 各种浓度的 HPAM 溶液粘度随放置时间变化的测定结果见图 2 所示. 由图 1、2 看出, 不论 HPAM 溶液, 还是 HPAM/AlCit 交联体系, 其粘度均随聚合物的浓度增加而提高. 由图 1 看出, 聚合物浓度大于或等于 500mg/L 的 HPAM/AlCit 体系粘度随反应时间的延长而增大. 聚合物浓度较低交联体系粘度变化较小, 由于此图纵坐标分度较粗, 看不出粘度随反应时间的变化规律. 由图 2 看出各种浓度的 HPAM 溶液粘度不随放置时间发生变化.

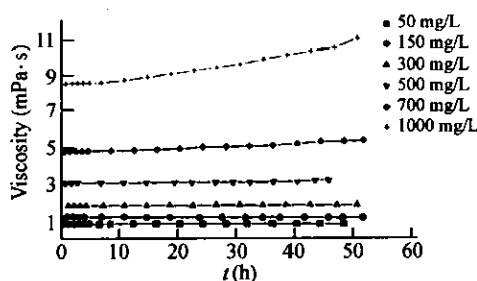


Fig. 1 Viscosity of hydrolyzed polyarylamide (HPAM)/aluminum citrate (AlCit) cross-linking system (40°C)

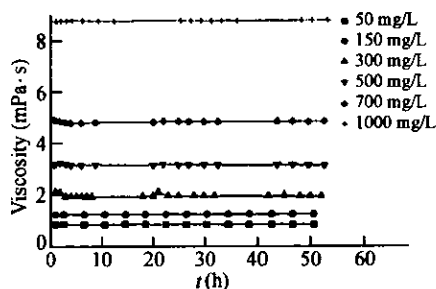


Fig. 2 Viscosity of HPAM solution (40°C)

图 3 至图 8 为分别将相同聚合物浓度的 HPAM/AlCit 交联体系与 HPAM 溶液的粘度变化规律进行对比. 这些图的粘度坐标分度适当, 可以看出低浓度交联体系的粘度变化规律.

图 3、4 看出, 在实验的时间范围内, 聚合物浓度小于或等于 150mg/L 的 HPAM/AlCit 体系粘度随反应时间的延长而减小, 且小于相应聚合物浓度的 HPAM 溶液粘度. 由图 5 看出, 聚合物浓度为 300mg/L 的交联体系粘度先下降, 稳定一段后粘度又有所上升. 在实验时间内交联体系的粘度均小于相应聚合物浓度的 HPAM 溶液.

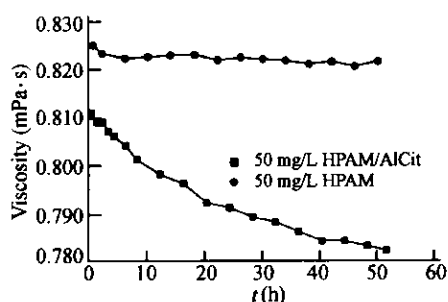


Fig. 3 Viscosity of HPAM solution (50mg/L) and HPAM/AlCit cross-linking system (40°C)

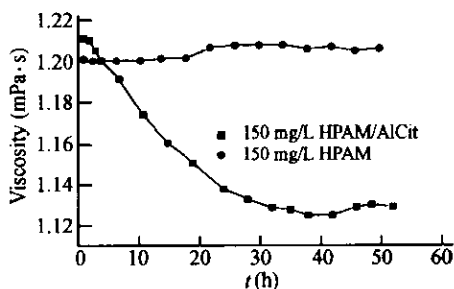


Fig. 4 Viscosity of HPAM solution (150mg/L) and HPAM/AlCit cross-linking system (40°C)

由图 6、7、8 看出, 聚合物浓度大于或等于 500mg/L 的交联体系粘度随反应时间的延长而上升. 它们在反应开始时的粘度均小于相同聚合物浓度的 HPAM 溶液粘度, 而反应一段时间后交联体系的粘度均超过相同聚合物浓度的 HPAM 溶液粘度.

HPAM 分子在 2000mg/L NaCl 溶液的条件下呈较松散的无规线团的形态存在, 它具有较强的增粘作用. 当加入交联剂柠檬酸铝, 增加离子强度紧缩无规线团时, 或发生分子内为主的交联反应形成凝胶颗粒时, 体系的粘度均会减小. 故前者使反应开始时交联体系的粘度均小于相同聚合物浓度的 HPAM 溶液粘度. 而后者使低浓度聚合物的交联体系在形成分子内交联为主的胶态分散凝胶 (CDG) 时粘度降低. 如聚合物浓度小于或等于 150mg/L 交联体系在图 3、4 中所表现出的情况. 当聚合物浓度增加时发生分子间交联反应的几率增加, 故随反应时间的延长交联体系的粘度增加. 当然, 还存在一种中间情况, 在聚合物浓度不太大时, 开始进行交联反应时先形成凝胶颗粒, 体系粘度下降, 由于凝胶颗粒较多, 进一步的交联反应发生在凝胶颗粒之间, 使体系的粘度增加. 如聚合物

浓度为 300mg/L 的交联体系在图 5 中表现的情况.至于聚合物浓度在 500mg/L 以上的交联体系中有无凝胶粒子形成,在本文实验中尚不能判断,可以肯定这些体系中是以发生分子间交联为主的.

为了进一步考虑交联反应基本停止时的情况,在这些交联体系反应 8~9 天后,再测定它们的粘度,结果如表 1 所列.表 1 表明聚合物浓度为

300mg/L 以上的交联体系最终形成了整体凝胶(Bulk gel,体系已不能流动)或可流动的浓 CDG 体系(可吸上移液管,但无法吸至粘度计的毛细管以上).因此,HPAM/AlCit 交联体系可以分为三类,它们的外形和流动性如表 2 所列,实验表明,这三类凝胶均有较好的稳定性,放置两年左右稀 CDG 体系和整体凝胶有所变化,稀 CDG 体系发生轻度絮凝,整体凝胶发生脱水收缩.

Table 1 Viscosity of HPAM/AlCit cross-linking system for different HPAM concentrations (NaCl concentration 2000mg/L, T 40℃)

HPAM concentration (mg/L)	Time (d)	Shape	Flowing ability	Integrity	Viscosity (m Pa s)	Classification
50	6	-	+	-	0.779	Thin CDG
150	8	-	+	-	1.127	Thin CDG
300	9	-	+	+		Concentrated CDG
500	8	-	+	+		Concentrated CDG
700	9	+	-	+		Bulk Gel
1000	9	+	-	+		Bulk Gel

+) Yes, -) No

Table 2 Classification of HPAM/AlCit cross-linking system

HPAM concentration (mg/L)	Shape	Flowing ability	Integrity	Stability	Classification
< Critical concentration	-	+	-	Flocculation	Thin CDG
Critical conce. - 700mg/L	-	+	+	Stable	Concentrated CDG
> 700mg/L	+	-	+	Syneresis	Bulk gel

+) Yes, -) No

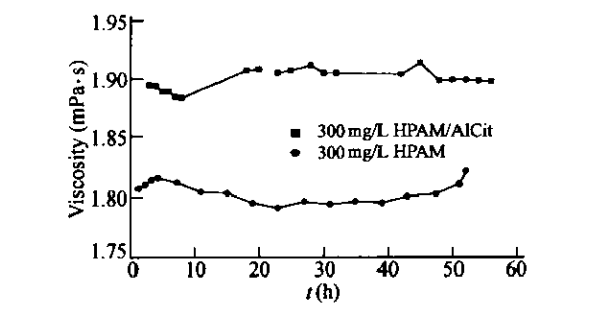


Fig.5 Viscosity of HPAM solution (300mg/L) and HPAM/AlCit cross-linking system (40℃)

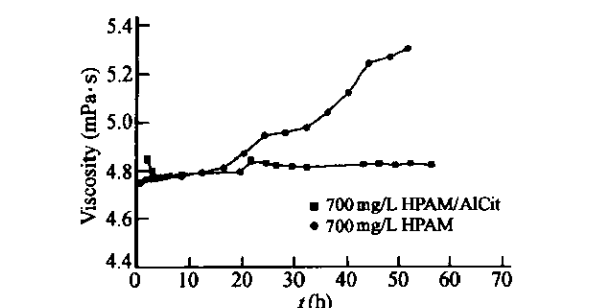


Fig.7 Viscosity of HPAM solution (700mg/L) and HPAM/AlCit cross-linking system (40℃)

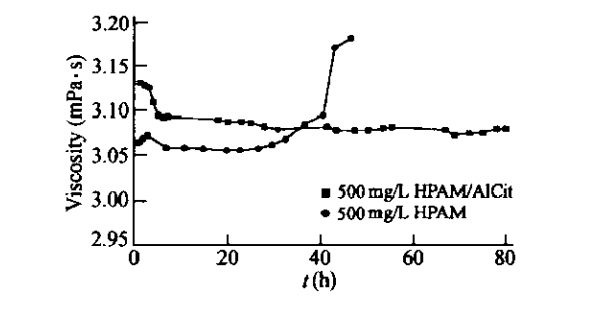


Fig.6 Viscosity of HPAM solution (500mg/L) and HPAM/AlCit cross-linking system (40℃)

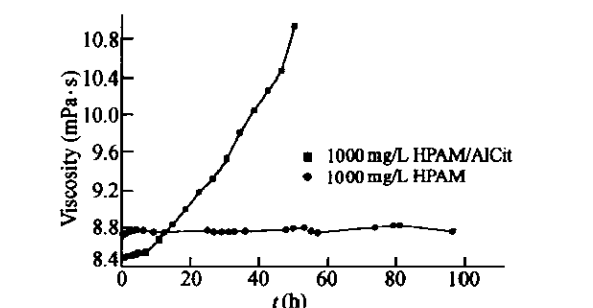


Fig.8 Viscosity of HPAM solution (1000mg/L) and HPAM/AlCit cross-linking system (40℃)

由以上分析可以看出,当 HPAM 浓度大于 700mg/L 时,HPAM/AlCit 体系形成整体凝胶;当 HPAM 浓度低于 700mg/L 时,HPAM/AlCit 体系形成 CDG. 根据 CDG 的流动性和整体性又可分为稀 CDG 和浓 CDG,其分界浓度可称为临界浓度. 实验表明聚合物临界浓度在 150~300mg/L 之间. 当 HPAM/AlCit 体系中聚合物浓度大于临界浓度时,形成浓 CDG(CCDG),体系粘度随反应进行而增大,最终粘度值较相应的 HPAM 溶液粘

度值高,表现为分子间交联的特征. 所谓浓 CDG,其凝胶颗粒已被分子间交联所制约,或粒子浓度已大至使凝胶颗粒挤在一起,它们不能自由运动;当 HPAM/AlCit 体系中聚合物浓度小于临界浓度时,形成稀 CDG(TCDG),体系粘度随反应时间延长下降,且较相应 HPAM 溶液粘度值低,表现为分子内交联的特征. 在稀 CDG 体系中,凝胶颗粒彼此距离较大,互相影响较小,可自由运动.

REFERENCES

- 1 Mack J C, Smith J E. SPE/DOE 27780, 1994:527~539
- 2 Peng Bo(彭勃), Li Mingyuan(李明远), Ji Shuling(纪淑玲), Wu Zhaoliang(吴肇亮). Oilfield Chemistry(油田化学), 1998, 15(4):358~361, 353
- 3 Lin Meiqian(林梅钦), Li Jiange(李建刚), Kang Yan(康燕), Ji Shuling(纪淑玲), Wu Zhaoliang(吴肇亮). Oilfield Chemistry(油田化学), 1998, 15(2):160~163
- 4 Mingzhu Wu, Rongshi Cheng, Renyuan Qian. J Polymer Science, Part B: Polymer Physics, 1995, 33:1731~1735
- 5 Mingzhu Wu, Rongshi Cheng, Chi Wu, Renyuan Qian. J Polymer Science, Part B: Polymer Physics, 1997, 35:2421~2427

STUDY ON GELATION OF POLYACRYLAMIDE/ ALUMINUM CITRATE COLLOIDAL DISPERSION GEL BY MEASUREMENT OF VISCOSITY

Ji Shuling, Peng Bo, LIN Meiqin, LI Mingyuan, WU Zhaoliang

(Department of Chemical Engineering, University of Petroleum, Beijing 102200)

Abstract Viscosity of partially hydrolyzed polyacrylamide (HPAM)/aluminum citrate (AlCit) colloidal dispersion gel has been measured in gelation of the system. The result showed that the viscosity of HPAM/AlCit cross-linking system increased with reaction time when the concentration of HPAM is higher, and the final viscosity of the system is higher than the viscosity of HPAM solution with same concentration of HPAM. The viscosity of HPAM/AlCit cross-linking system is decreased with reaction time when the concentration of HPAM is lower, and the final viscosity of the system is lower than the viscosity of HPAM solution with same concentration of HPAM. When the concentration of HPAM lower than critical concentration the HPAM/AlCit cross-linking system formed thin colloidal dispersion gel (TCDG). Under the experimental condition, the critical concentration of HPAM is between 150 and 300 mg/L. When the concentration of HPAM is between the critical concentration and 700 mg/L the HPAM/AlCit cross-linking system formed concentrated colloidal dispersion gel (CCDG). When the concentration of HPAM is higher than 700mg/L the HPAM/AlCit cross-linking system formed bulk gel.

Key words Partially hydrolyzed polyacrylamide, Cross-linking system, Viscosity, Critical concentration