

黄原胶以三价铬交联的水凝胶的脱水行为*

韩 明 施良和 叶美玲

(中国科学院化学研究所 北京 100080)

MULLER Guy

(*Polymères, Biopolymères, Membranes, Fac. des Sciences, Université
de Rouen, 76134 Mont St-Aignan France*)

摘 要 对黄原胶/三价铬水凝胶在 70, 80 和 90℃ 下的脱水行为进行了研究。脱水与凝胶的交联密度即参与交联反应的三价铬的含量有密切联系。突发脱水之后的过程可以用一级反应动力学描述, 反应速度常数随三价铬的浓度和温度的增高而增大, 活化能为 34.5 kcal/mol。一价盐 (NaCl) 的含量对脱水过程没有影响。

关键词 黄原胶, 凝胶, 脱水, 脱水动力学

水凝胶是指由亲水聚合物构成的三维网络结构和溶剂水组成的呈溶胀状态的高分子材料。它兼具有液体和固体的性质, 因而引起了人们越来越大的兴趣, 并在食品、化妆品、石油等许多方面得以应用。

使用水凝胶常遇到的一个问题是, 在放置一定时间后发生脱水, 即凝胶体积收缩, 溶剂水从中分离出来, 从而产生凝胶和溶剂两相^[1]。脱水使凝胶的性质发生显著变化, 并可能严重影响凝胶的使用效果。

黄原胶/三价铬水凝胶近年来被广泛地应用于石油工业上的调整注水井吸水剖面的工艺措施中^[2], 以提高水驱油的效率。对于这种凝胶, 在交联反应机理、交胶反应动力学、凝胶的粘弹性, 重新交联反应等方面已经有许多研究报道^[3-6]。然而, 脱水仍然是影响它的使用的一个十分严重的问题。Gales 等人^[7]曾对黄原胶/三价铬水凝胶在 3% KCl 溶液中长期放置后的溶胀和脱水状况进行了研究。

以往对于脱水现象为数不多的研究^[7-9]仅仅考察了凝胶脱水后最终的状态, 而至今未见对脱水过程的研究报道。本工作对整个脱水过程进行了考察, 探讨了产生脱水现象的原因, 并对脱水过程做了动力学描述。我们选择了近年来在石油工业上应用的黄原胶/三价铬体系作为研究对象, 研究结果对实际应用具有指导意义。

1 实验部分

1.1 原料

黄原胶为美国 Kelco 公司产品, 固体粉末, 重均分子量为 4.4×10^6 g/mol (KMX-6 激光小角光散仪测得)。三价铬来源于 $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 化学纯。

* 1993-12-17 收稿

1.2 水凝胶的制备

将黄原胶固体粉末溶于氯化钠水溶液中(4g/l),溶液中含有 0.4g/l 叠氮钠以防腐。另配制 2g/l 的三价铬水溶液。将黄原胶溶液,氯化钠溶液和三价铬溶液按计量在搅拌下混合,之后置入用橡胶垫密封的玻璃瓶中。按文中提及的各种试剂的用量,凝胶在 70℃ 下可在 2 h 之内形成。

1.3 脱水程度的测定

在恒定的温度下放置一定时间后,用事先称重的尼龙筛网将凝胶和溶剂分离开,称重得此时刻的凝胶重量(W_t),另凝胶和溶剂水的总重量($W_t + W_s$)可称重得到。那么,凝胶在某个时刻的重量百分数 [gel] 即为:

$$[\text{gel}] = \frac{W_t}{W_t + W_s} \times 100\% \quad (1)$$

1.4 交联密度的测定

测定交联密度(即单位体积凝胶中参与交联反应的铬的量)分为两步:首先,将凝胶放入一定量的溶剂(配制聚合物溶液的溶剂)中进行透析,凝胶内部未参与交联的 Cr^{3+} 便会进入到溶剂中,透析在室温下进行五天,以保证凝胶内部和外部的 Cr^{3+} 达到平衡,此时存在下列平衡:

$$\text{在凝胶内部: } \text{Cr}^{3+}(\text{凝胶, 交联}) = \text{Cr}^{3+}(\text{凝胶, 自由}) \quad (2)$$

$$\text{在凝胶与水之间: } \text{Cr}^{3+}(\text{凝胶, 自由}) = \text{Cr}^{3+}(\text{水}) \quad (3)$$

然后,用 Perkin Elmer 2380 原子吸收仪测定溶剂中的 Cr^{3+} 含量。认为凝胶内部和外部的 Cr^{3+} 的活度相等,那么交联密度 ρ 即可计算得到:

$$\rho = \frac{W_{cr} - (w_s W_t + w_g W_g)}{V_g} \quad (4)$$

其中, W_{cr} 为体系中所含的 Cr^{3+} 的总重量, W_g 和 W_t 为凝胶和溶剂的重量, w_g 和 w_s 为 Cr^{3+} 在凝胶和溶剂中的重量分数(原子吸收), V_g 为凝胶的体积。

2 结果与讨论

2.1 水凝胶的脱水过程

图 1 表示黄原胶/三价铬水凝胶形成之后随时间的变化过程。整个曲线可分为三个区域: 1. 稳定的凝胶 (I), 在此范围内, 凝胶的状态稳定; 2. 突发脱水 (II), 凝胶不能保持原有的状态, 急剧收缩, 水从中溢出, 产生了一个不含聚合物的水相, 这个时刻被定义为脱水时间 t_d ; 3. 凝胶持续收缩 (III), 但缓慢而有规律。整个变化过程事实上与凝胶内部结构即交联密度随时间的变化有关。

Stockmayer 和 Flory 曾对凝胶的形成过程做过描述^[10,11], 指出当交联指数(体系中每个大分子平均参与交联的基团的数目)大于 1 时, 凝胶便形成了。然而, 对黄原胶/三价铬体系来

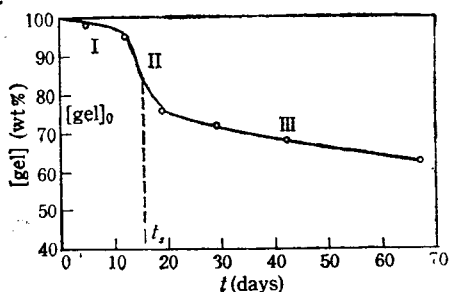


Fig. 1 Variation of gel fraction as a function of time.

[Xanthan]=2g/l, [Cr]=0.1g/l,
[NaCl]=0.5M, 70℃

讲,达到交联点形成凝胶之后,内部的反应仍在进行,如过量的三价铬离子仍会与黄原胶上的羧基作用,且已经与黄原胶结合的铬离子仍会与更多的黄原胶上的羧基配位.这些作用可能使凝胶的交联点增多,导致脱水现象.

2.2 交联密度

水凝胶一般含 90 % 以上的水,实际上聚合物网络处于一种溶胀状态.脱水现象还可以解释为凝胶从一种较高的溶胀状态转变为较低的溶胀状态.根据聚合物网络理论^[12,13],凝胶的溶胀程度取决于两种自由能: ΔG_{mix} (高分子和溶剂的混合自由能)和 ΔG_{el} (交联网络的弹性自由能).处于溶胀平衡时,凝胶内部与外部的溶剂的化学势(μ_1 和 μ_1^0)相等,即:

$$\mu_1 - \mu_1^0 = \frac{\partial(\Delta G)}{\partial n_1} = \frac{\partial}{\partial n_1} (\Delta G_{mix} + \Delta G_{el}) = 0 \tag{5}$$

经整理得到^[14]:

$$\rho_c = \frac{V_0 N_A}{V_1} \frac{\ln(1 - \phi_2) + \phi_2 + X_1}{\phi_2^{1/3} - 1/3\phi_2} \tag{6}$$

其中, ρ_c 为有效交联密度, V_0 为交联聚合物未溶胀时的体积, N_A 为阿佛加德罗常数, V_1 为溶剂的摩尔体积分数, ϕ_2 为聚合物的体积分数, X_1 为聚合物/溶剂相互作用参数.由式(6)得出交联密度与聚合物网络溶胀性质 (ϕ_2) 的关系,在某种意义上讲,交联密度限制着凝胶的溶胀程度.然而, ρ_c 不易由实验的方法验证,本工作用三价铬离子在凝胶中的密度表示交联的程度,如实验部分所述,交联密度是指参与交联反应的铬离子在凝胶中的密度.

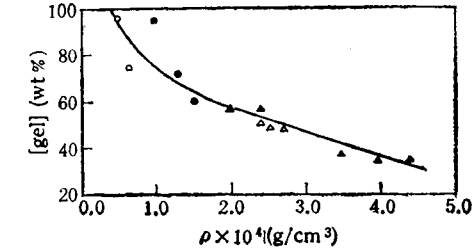


Fig. 2 Gel fraction vs chromium densities of gels.
[Xanthan] = 2g/l, [NaCl] = 0.5M,
[Cr]: ○ 0.05, ● 0.10, △ 0.15, ▲ 0.20g/l

图 2 表示黄原胶/三价铬水凝胶的 重量百分数与交联密度 ρ 的关系.发生脱水的临界交联密度 ρ_{cr} 为 $4 \times 10^{-5} \text{g/cm}^3$.随着 ρ 增大, [gel] 减小,脱水严重.我们同时还可以解释图 1 中表现的典型的脱水过程,早期的凝胶未达到临界交联密度,因而未发生脱水,甚至可能进一步溶胀(如果另加溶剂的话),而随着时间的增长,交联反应继续进行,交联密度增大到一定程度(ρ_{cr})的时候(t_c),即出现脱水现象.表 1 表示,初始三价铬浓度高

Tab. 1 Theonset of syneresis at different Cr(III) concentrations and temperatures*

$T(^{\circ}\text{C})$ $t_c(\text{days})$ [Cr](g/l)		70	80	90
0.05		55	19	2
0.10		16	10	1.5
0.15		8	2	1
0.20		8	2	1

* [Xanthan] = 2g/l, [NaCl] = 0.5mol/l

或温度升高时,发生脱水较快 (τ 值较小),这与前面阐述的观点是一致的。

2.3 脱水动力学

突发脱水之后,脱水变得缓慢,这一过程可以用一级反应动力学描述:

$$\frac{d[\text{gel}]}{dt} = -k[\text{gel}]$$

(7)

积分得:

$$\ln[\text{gel}] = k\tau + \ln[\text{gel}]_0$$

(8)

其中 k 为反应速度常数, τ 为时间, $[\text{gel}]$ 为瞬时凝胶的重量分数, $[\text{gel}]_0$ 为时间趋于零时的凝胶重量分数。

以 $\ln[\text{gel}]$ 以作图得到直线关系(图 3),根据直线的截距和斜率可得到有关参数 (k 和 $[\text{gel}]_0$)。

$[\text{gel}]_0$ 反映凝胶固有的脱水状态,它不受温度影响,只与三价铬的浓度有关(见图 4),其关系符合下面的经验公式:

$$[\text{gel}]_0(\text{wt}\%) = 105 - 250[\text{Cr}](\text{g/l})$$

(9)

误差为 $\pm 2\%$ 。图 4 还表明,三价铬的浓度低时, $[\text{gel}]_0$ 较大,即脱水程度较低。

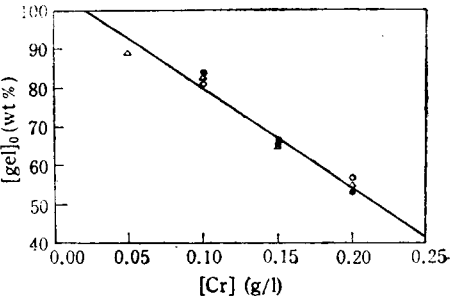
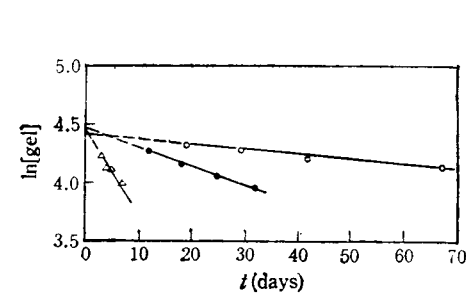


Fig. 3 $\ln [\text{gel}]$ vs time at different temperatures.
[Xanthan]=2g/l, [Cr]=0.1g/l,
[NaCl]=0.5M, ○ 70℃, ● 80℃, △ 90℃

Fig. 4 Correlation between $[\text{gel}]_0$ and Cr concentration at different temperatures.
[Xanthan]=2g/l, [Cr]=0.1g/l,
○ 70℃, ● 80℃, △ 90℃

2.4 温度对脱水的影响

我们考察了 70、80、90℃ 下的凝胶持续收缩的过程,并计算得到不同三价铬浓度和温

Tab. 2 Apparent first-order rate constants of syneresis at different Cr(III) concentrations and temperatures*

$k \times 10^3 (\text{day}^{-1})$ [Cr](g/l)	T(℃)		
	70	80	90
0.10	3.88	14.7	57.7
0.15	4.30	18.7	86.4
0.20	7.97	25.8	111

* [Xanthan]=2g/l,[NaCl]=0.5mol/l

度下的脱水反应常数(见表 2)。

温度升高, k 值增大, 根据 Arrhenius 关系式, 以 $\ln k$ 对 $1/T$ 进行线性拟合, 得到表观活化能: $\Delta E = 34.5 \pm 1.0 \text{ kcal/mol}$ 。

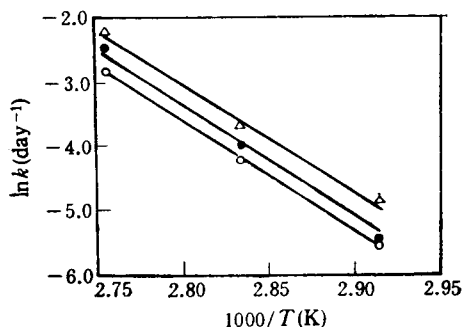


Fig. 5 Linear dependence of $\ln k$ on $1/T$ for different Cr concentrations. $[\text{Xanthan}] = 2 \text{ g/l}$, $[\text{NaCl}] = 0.5 \text{ M}$, $[\text{Cr}]$: $\circ$ 0.1, $\bullet$ 0.15, $\triangle$ 0.2 g/l

2.5 矿化度对脱水的影响

文献报道表明^[15], 黄原胶在溶液中存在无规线团结构和半刚性棒状结构的热可逆变化, 矿化度和温度对这种结构变化起着重要作用。结构变化温度 (T_m) 随着一价盐 (NaCl) 的摩尔浓度的增大而增高^[15]:

$$T_m = 125 + 43 \lg [\text{Na}^+] \quad (10)$$

那么根据式(10)可计算得到 70°C 下, 保持黄原胶棒状结构所需的氯化钠的浓度为 0.05 mol/l 。图 6 表明, 在 70°C 下, 氯化钠浓度高于等于 0.05 mol/l 时, 即黄原胶分子在水溶液中呈半刚性棒状结构时, 黄原胶溶液的性质稳定, 而氯化钠浓度较低 (0.005 mol/l), 即黄原胶在水溶液中呈无规线团时, 其水溶液的稳定性不好, 粘度随时间而下降。这与以往对黄原胶水溶液性质的研究结果是一致的^[15], 表明矿化度在提高黄原胶水溶液的稳定性上的作用。

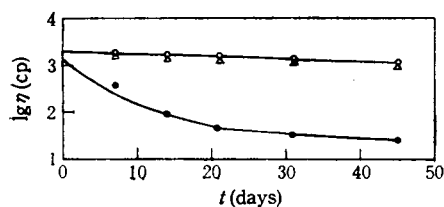


Fig. 6 Variation of viscosity for xanthan solution as a function of time.

$[\text{Xanthan}] = 2 \text{ g/l}$, 70°C
 $[\text{NaCl}]$: $\circ$ 0.5, $\triangle$ 0.05, $\bullet$ 0.005 mol/l

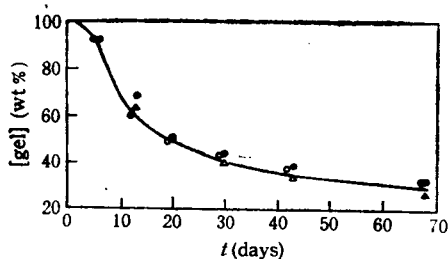


Fig. 7 Variation of gel fraction as a function of time.

$[\text{Xanthan}] = 2 \text{ g/l}$, $[\text{Cr}] = 0.2 \text{ g/l}$
 $[\text{NaCl}]$: $\circ$ 0.5, $\triangle$ 0.05, $\bullet$ 0.005 mol/l 70°C

然而, 黄原胶/三价铬水凝胶稳定性却没有表现出对矿化度的依赖性。图 7 的实验结果表明, 在如图 6 中相同的三种氯化钠浓度下, 黄原胶/三价铬水凝胶表现出的脱水过程是极为相近的。由此可以认为氯化钠的浓度对水凝胶的稳定性没有影响, 换一句话说, 对黄原胶/三价铬水凝胶不必外加盐以控制其稳定性。

参 考 文 献

- [1] Young T S, Hunt J A, Green D W, et al. *Soc Petrol Engrs Reservoir Eng*, 1989, 8: 348
- [2] Avery M R, Burkholder L A, Gruenfelder M A. SPE 14114, Proceedings of the SPE International Meeting, Beijing, China, March 17–20, 1986
- [3] Shu P. in *Oil-Field Chemistry: Enhanced Recovery and Production Stimulation*, ACS Symp., Series 396, ACS Press, Washington DC, 1989, 137

- [4] Hejri S, Green D W, Willhite G P. SPE 19634, Proceedings of the 64th Annual Technical Conference and Exhibition of SPE, San Antonio, TX, Oct. 8—11, 1989
- [5] Lund T, Smidsrod O, Stokke BT, et al. *Carbohydr Polym*, 1988, 8: 245
- [6] Liang J, Tsan J S, Hill A D, et al. SPE 18506, Proceedings of the SPE International Symposium on Oilfield Chemistry, Houston, TX, Feb. 8—10, 1989
- [7] Gales J R, Young T S, Willhite G P, et al. SPE/DOE 17328, SPE/DOS Enhanced Oil Recovery Symposium, Tulsa, OK April 17—20, 1988
- [8] Pezron E, Leibler L, Ricard A, et al. *Macromolecules*, 1988, 21: 1126
- [9] DiGiacomo P M, Schramm C M. SPE 11787, Proceedings of the International Symposium on Oil-field and Geothermal Chemistry, Denver, CO, June 1—3, 1983
- [10] Stockmayer W H. *J Chem Phys*, 1943, 11:45
- [11] Flory P J. *Am Chem Soc*, 1941, 63:3083
- [12] Flory P J. in *Principles of Polymer Chemistry*, Cornell U. Press, Ithaca, New York, 1953
- [13] Hermans J J. *J Polym Sci*, 1962, 59: 191
- [14] Elias H G. in *Macromolecules. 1 Structure and Properties*, 2nd Ed, Plenum Press, New York, 1984
- [15] Milas M, Rinaudo M. *Carbohydr Res*, 1979, 76:189

SYNERESIS BEHAVIOR OF XANTHAN/Cr(III) HYDROGELS

HAN Ming, SHI Lianghe, YE Meiling

(*Institute of Chemistry, Academia Sinica, Beijing 100080*)

MULLER Guy

(*Polymères, Biopolymères, Membranes, Fac. des Sciences, Université de Rouen, 76134 Mont St-Aignan, France*)

Abstract Studies on syneresis behavior of Xanthan/Cr(III) hydrogels have been conducted at 70, 80 and 90°C. The onset of syneresis appeared at a critical Cr(III) density in a gel and the syneresis became serious when the Cr(III) density increased. The process of syneresis can be described by means of apparent first-order reaction and the rate constant increased with increasing the temperature and the initial Cr(III) concentration. The apparent activation energy was about 34.5 kcal/mol. Moreover, the syneresis did not depend on the concentration of monovalent salt (NaCl).

Key words Xanthan, Gel, Syneresis, Kinetics of syneresis