

文章编号:1673-5005(2007)06-0102-05

稳定剪切条件下聚合物冻胶的交联动力学研究

刘 巍¹, 陈 凯¹, 崔 亚¹, 赵福麟¹, 杨瑞智²

(1. 中国石油大学 石油工程学院, 山东 东营 257061; 2. 胜利教育管理中心, 山东 东营 257000)

摘要:采用 HAAKE RS150 流变仪, 测试分析了稳定剪切条件($1 \sim 20 \text{ s}^{-1}$)下部分水解聚丙烯酰胺与铬离子的交联过程中表观粘度随时间的变化规律, 得到稳定剪切条件下的交联动力学方程。研究表明, 稳定剪切下成冻体系的交联反应可分为诱导、成冻、限制粒径和稳定 4 个阶段, 当剪切速率增大或聚合物、交联剂浓度降低时, 可能不出现明显的粒径限制阶段; 初始交联时间与剪切速率、部分水解聚丙烯酰胺中的羧基浓度、铬离子浓度、氢离子浓度有关; 稳定剪切下交联反应的表现活化能为 $60.56 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。与静态条件下的交联反应相比, 稳定剪切条件下交联反应速率受聚合物中羧基的影响更大, 交联反应表现活化能降低。

关键词:交联反应; 动力学; 剪切流动; 聚丙烯酰胺; 铬离子

中图分类号:TE 39 **文献标识码:**A

Cross-linking kinetics of gelation of polymer gel under steady shear flow

LIU Wei¹, CHEN Kai¹, CUI Ya¹, ZHAO Fu-lin¹, YANG Rui-zhi²

(1. College of Petroleum Engineering in China University of Petroleum, Dongying 257061, Shandong Province, China;

2. Shengli Education Management Center, Dongying 257000, Shandong Province, China)

Abstract: Under steady shear conditions ($1 \sim 20 \text{ s}^{-1}$), the apparent viscosity variation with time was investigated during the cross-linking reactions between HPAM and Cr^{3+} ions by rheology instrument (HAAKE RS150). The kinetic equation of cross-linking reaction under steady shear flow condition was developed. The experimental results show that gelation process under steady shear flow condition can be divided into four stages by change of apparent viscosity: induction stage, gelation stage, size-limited stage and stable stage. When shear rate increases or the concentration of polymer and cross-linker decreases, obvious size-limited stage can not arise. The gelling time depends on the shear rates, carboxyl concentration on polyacrylamide, Cr^{3+} concentration and hydrogen ion concentration. The apparent activation energy of cross-linking reaction is $60.56 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ under steady shear flow condition. Compared with the static cross-linking reaction, the carboxyl groups on polymer have more effects on cross-linking reaction under steady shear flow, and the apparent activation energy decreases.

Key words: cross-linking reaction; kinetics; shear flow; polyacrylamide; chromium ion

由水溶性聚合物和交联剂形成的冻胶体系在油田调剖堵水工艺中起着重要作用^[1]。交联反应动力学的研究方法包括瓶试法^[2]、粘度法^[3]、紫外-可见吸光光度法^[4]、流变学法^[5]、核磁共振法^[6]等, 这些方法都是在干扰交联反应的条件下进行的。对于油田实际应用来说, 交联反应是一个动态的过程, 成冻时间与室内静态条件下测得的成冻时间明显不同。Chauveteau 等^[7]对聚丙烯酰胺/乳酸锆体系在固定剪切速率条件下的交联反应进行了研究, 提出了剪切交联理论。朱怀江等^[8]采用振荡器研究了

流动条件对聚合物-酚醛交联体系成冻的影响, 认为动态交联过程存在临界交联速度和临界交联时间。笔者利用流变仪研究稳定剪切条件下高浓度聚丙烯酰胺与三价铬离子交联剂的交联反应动力学。

1 实验

1.1 仪器与药品

HAAKE RS150 流变仪, 德国 Haake 公司生产; Z41 转子, 转子高度 55 mm, 半径 20 mm, 转子与外筒的间隙为 3.0 mm。

收稿日期: 2007-06-08

作者简介: 刘巍(1970-), 男(汉族), 辽宁锦县人, 博士研究生, 从事油田化学的研究和开发工作。

DF500(部分水解聚丙烯酰胺),淄博东方聚合物公司生产,相对分子质量 3.85×10^6 ,水解度 12%; CrCl_3 (AR),上海化学试剂公司生产; NaCl (CR),山东莱阳双双化工厂生产; NaOH (AR) 和 HCl (AR)。

1.2 实验方法

配制一定浓度的 DF500 聚合物溶液,调整体系的 pH 值,加入一定量的 CrCl_3 溶液,测定体系的 pH 值;迅速将成冻体系倒入流变仪的外筒中,在温度为 30°C 及固定剪切速率条件下测定体系表观粘度随时间的变化,体系粘度达到稳定后停止反应。

2 结果分析

2.1 稳定剪切条件下成冻反应过程

部分水解聚丙烯酰胺与铬多核羟桥络离子的交联反应分两步进行^[9]。首先聚合物中的羧基与铬多核羟桥络离子缓慢结合在一起,这个过程中两个聚合物分子之间基本不形成交联,体系粘度变化不大;接着结合在一个羧基上的铬多核羟桥络离子再与另一个聚合物分子上的羧基配位成键,从整体上看,大量聚合物分子交联在一起,体系粘度大幅度增加。因此,从体系粘度变化可以区分这两个阶段。但稳定剪切条件下,交联体系的粘度变化与静态条件下的明显不同。图 1 是 30°C , pH 值为 5.48, 1 s^{-1} 剪切作用下, $10\text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ DF500 与 $50\text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ Cr^{3+} 交联反应过程中的粘度变化曲线。

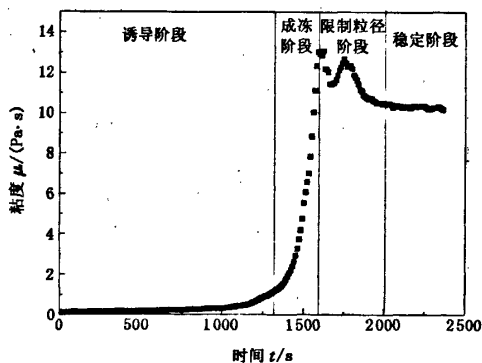


图1 DF500 与 CrCl_3 剪切关联反应过程的粘度变化

从图 1 可以看出,稳定剪切条件下聚丙烯酰胺与铬离子的交联反应可分成 4 个阶段:第一个阶段中,聚合物分子中的羧基与铬多核羟桥络离子开始结合在一起,但没有形成空间网状结构,体系粘度缓慢增加,因此这个阶段可称为诱导阶段;第二个阶段中,聚合物分子间通过铬的多核羟桥络离子交联在

一起,聚合物冻胶的网状结构开始形成,体系粘度大幅度上升,这个阶段可称为成冻阶段;第三个阶段中,由于剪切作用,已形成的聚合物冻胶的网络结构被剪切破坏,形成小的冻胶块,这一过程与形成网状结构的过程是两个竞争的过程,粘度变化无序,这个阶段称为粒径限制阶段;第四个阶段中,小的冻胶块逐渐形成,粘度逐渐趋于稳定,此外由于冻胶内部交联作用逐渐增强,可能导致体系粘度缓慢降低,这个阶段称为稳定阶段。因此剪切下聚合物冻胶的交联反应由诱导、成冻、粒径限制和稳定 4 个阶段组成,这与 Chauveteau^[7] 的实验结果一致。然而,在聚合物冻胶静态成冻过程中,粘度变化一般经历 3 个阶段^[10-11]:诱导阶段、反应加速阶段、反应稳定阶段,不存在粒径限制阶段,并且从理论上说整个交联反应过程中体系粘度应持续增加。所以稳定剪切成冻过程和静态成冻过程中的粘度变化有较大差异,这两种反应过程的差异可能是由剪切作用及剪切作用的强度造成的。

研究稳定剪切条件下聚丙烯酰胺与 CrCl_3 的交联反应动力学,即聚丙烯酰胺中的羧基与铬离子开始形成交联网状结构的平均速率随反应物浓度的变化,主要针对图 1 中的诱导阶段和成冻阶段。

用体系粘度变化研究交联反应动力学是很困难的,因为粘度随时间的变化不是一个定值。为此需要定义一个基本概念——初始交联时间(t_g)。初始交联时间是指在剪切成冻过程粘度变化曲线上,对粘度迅速上升阶段粘度变化最大的点作切线,该切线与体系初始粘度变化线的交点对应的时间。用初始交联时间可以区分诱导阶段和成冻阶段,初始交联时间可以看作是成冻体系在剪切作用下开始交联形成网状结构的平均时间,初始交联时间越大则体系的交联反应越慢。初始交联时间的倒数具有速率的单位,可以认为是体系开始形成交联结构的平均速率。

2.2 剪切速率对冻胶体系成冻的影响

在稳定剪切条件下,剪切作用及剪切强度对成冻体系的交联反应有较大影响,因此首先研究了剪切速率对成冻体系交联过程的影响。图 2 是 30°C , pH 值为 5.48, $10\text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ DF500 与 $50\text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ Cr^{3+} 在不同剪切速率下成冻过程的粘度变化曲线。

从图 2 可以看出,在不同的剪切速率下,相同冻胶体系的成冻动力学是不同的。对于实验中所用的成冻体系来说,当剪切速率为 3 s^{-1} 和 5 s^{-1} 时,体系粘度变化存在 4 个阶段,但当剪切速率大于 10 s^{-1}

后,体系粘度变化不存在明显的限制粒径阶段,体系粘度缓慢上升后逐渐趋于稳定。用初始交联时间的概念对图1和图2进行分析,结果表明,当剪切速率 γ 为1,3,5,10,15,20 s^{-1} 时,相应的成冻时间 t_g 分别为1405,1160,886,822,649,543 s。

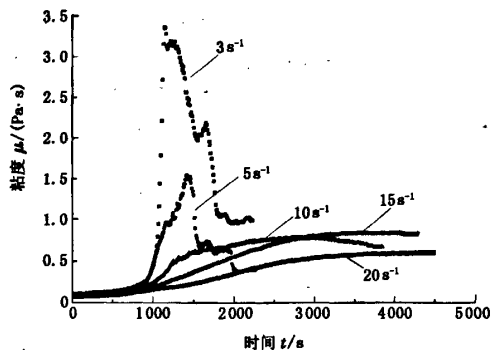


图2 剪切速率对DF500和 Cr^{3+} 成冻过程的影响

对数据进行拟合,可以得到

$$1/t_g \propto \gamma^{0.31} \quad (1)$$

从式(1)可以看出,对于相同的成冻体系来说,初始交联时间随剪切速率的增大而减小,剪切速率对成冻体系的性能有较大影响。

在动态剪切条件下,剪切对冻胶体系的交联反应产生两方面的影响:一是剪切导致聚合物与交联剂分子的碰撞频率增加,加速交联反应的进行;二是剪切破坏了整体冻胶形成过程中的三维网状结构,减缓了交联反应的速度。成冻时间是描述体系开始交联的时间,此时第一方面影响是主要的,因此在实验条件下(1~20 s^{-1}),剪切速率越大,初始交联时间越短,剪切有利于交联反应的进行。

2.3 聚合物浓度对冻胶体系成冻的影响

图3是30 $^{\circ}\text{C}$, pH值为5.48时,不同质量浓度的DF500聚合物与50 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ Cr^{3+} 在3 s^{-1} 剪切下成冻过程的粘度变化曲线。

从图中可以看出,随聚合物浓度的增加,初始交联时间减小;聚合物质量浓度降低到7 $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,粒径限制阶段没有明显出现。分析表明,当羧基摩尔浓度为1.72,1.55,1.38,1.21 $\times 10^{-3}$ $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,相应的聚合物初始交联时间分别为1160,1700,1650,3425 s。

对以上的数据进行拟合,可以得到

$$1/t_g \propto [-\text{COO}^-]^{2.90} \quad (2)$$

增加成冻体系中聚合物浓度,实际上增加了可参与交联反应的羧基的浓度,使得羧基与交联剂铬离子的碰撞频率增加,因此交联反应速率增加,初始交联

时间减小。

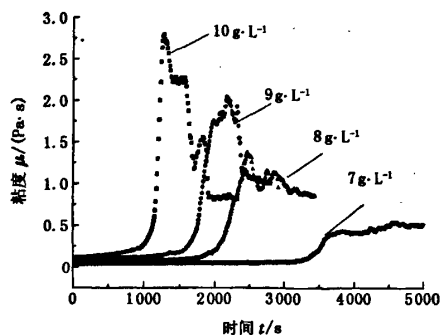


图3 聚合物浓度对DF500和 Cr^{3+} 体系成冻的影响

2.4 交联剂浓度对冻胶体系成冻的影响

图4是30 $^{\circ}\text{C}$, pH值为5.48,3 s^{-1} 剪切作用下,10 $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ DF500聚合物与不同质量浓度的 Cr^{3+} 在3 s^{-1} 剪切下成冻过程的粘度变化曲线。

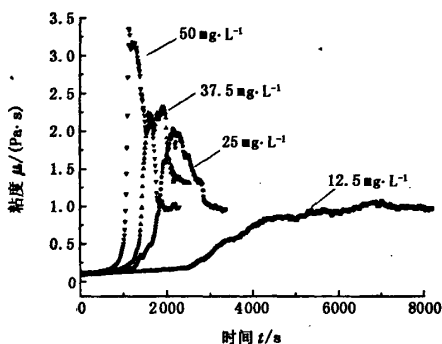


图4 交联剂浓度对DF500和 Cr^{3+} 体系成冻的影响

实验中为保证各体系的pH值相同,需要在反应前调整体系的pH值。从图中可以看出,随交联剂浓度的增加,成冻时间减小;当交联剂质量浓度低至12.5 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,没有出现明显的粒径限制阶段。分析表明,当 Cr^{3+} 的摩尔浓度为0.24,0.48,0.72和0.96 $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,相应的初始交联时间分别为2708,1678,1333,1160 s。

对以上的数据进行拟合,可以得到

$$t_g \propto [\text{Cr}^{3+}]^{-0.62} \quad (3)$$

2.5 pH值对冻胶体系成冻的影响

图5是30 $^{\circ}\text{C}$ 时不同pH值的10 $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ DF500与50 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ Cr^{3+} 体系在3 s^{-1} 剪切下成冻过程的粘度变化曲线。

根据初始交联时间的概念进行拟合得到

$$1/t_g \propto [\text{H}^+]^{-0.68} \quad (4)$$

从式(4)中可以看出,在实验范围内氢离子浓度越大,初始交联时间越长,交联反应速率越低。当氢离

子浓度大时,聚合物分子中的羧基电离较少,而聚丙烯酰胺分子主要通过羧酸根负离子与铬多核羟桥络离子形成配位键,所以氢离子浓度大时,可参与交联的羧酸根离子少,交联反应速率低。

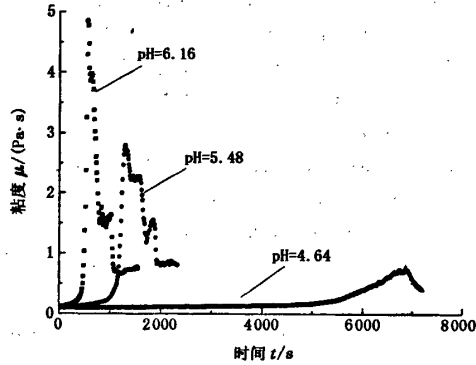


图 5 pH 值对 DF500 和 Cr³⁺ 体系成冻过程的影响

根据式(1)~(4),可以得到用初始交联时间倒数表示的稳定剪切条件下聚丙烯酰胺与铬离子的交联反应方程为

$$1/t_g \propto \gamma^{0.31} [Cr^{3+}]^{0.62} [-COO^-]^{2.90} [H^+]^{-0.68} \quad (5)$$

其中, t_g 代表初始交联时间; γ 代表剪切速率; $[Cr^{3+}]$, $[-COO^-]$, $[H^+]$ 分别代表成冻体系中铬离子、羧基和氢离子的浓度。方程中没有表示出反应速率常数,实际上,反应速率是用体系浓度变化来表示的,所以剪切速率对交联反应速率的影响应归为反应速率常数中,但剪切速率对稳定剪切条件下的交联反应有较大影响,所以在式(5)中将剪切速率单独作为一项。

2.6 温度对冻胶体系成冻的影响

图 6 为不同温度条件下,10 g · L⁻¹ DF500 与 50 mg · L⁻¹ Cr³⁺ 体系在 3 s⁻¹ 剪切下成冻过程的粘度变化曲线。

从图 6 可以看到,温度越高,初始交联时间越短,30℃和40℃条件下的初始交联时间分别为

1 160 s 和 538 s。

若用初始交联时间的倒数表示交联反应速率,当交联反应中反应物的初始浓度相同时,可以根据 Arrhenius 公式得到^[12]

$$\ln(t_{g2}/t_{g1}) = \frac{E_a}{R}(1/T_2 - 1/T_1) \quad (6)$$

式中, t_{g1} , t_{g2} 为初始交联时间, s; E_a 为表观活化能, kJ · mol⁻¹; R 为通用气体常数, 8.314 J · mol⁻¹ · K⁻¹; T_1 , T_2 为反应温度, K。

由此可以计算出交联反应的表观活化能为 60.56 kJ · mol⁻¹。一般来说,静态条件下聚丙烯酰胺与铬多核羟桥络离子的交联反应活化能在 70 ~ 80 kJ · mol⁻¹。活化能的大小代表了反应的难易程度,因此对于相同的成冻体系来说,稳定剪切条件下的交联反应比静态条件下的反应更容易进行。

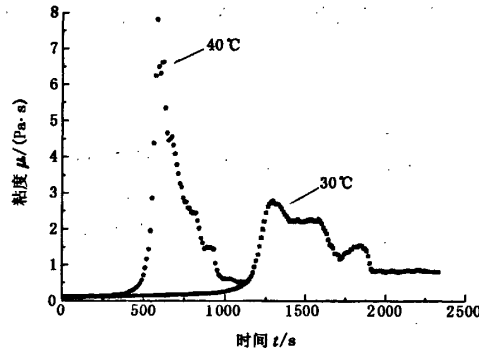


图 6 温度对 DF500 和 Cr³⁺ 交联反应的影响

因为流变仪的外筒是敞口容器,实验温度升高过多会使体系中的水分大量挥发,导致结果不准确,因此没有进行更高温度的实验研究。

2.7 与静态条件下交联反应的对比

国内外学者对部分水解聚丙烯酰胺与铬离子类交联剂体系的静态成冻反应都有较多的研究,表 1 给出了部分研究成果的对比。

表 1 国内外学者对聚丙烯酰胺与铬交联剂交联反应动力学研究结果

研究者	交联剂	聚合物	盐	pH 值	T/℃	反应级数		
						Cr ³⁺	-COO ⁻	H ⁺
Montanari ^[13]	Cr(NO) ₃	PAM ^①	NaClO ₄	4.2~4.9	20	+1	+0.8	-0.8
Jain ^[9]	Cr(Ac) ₃	HPAM ^②	KCl	4.0~5.5	25	+1.01	+0.84	-0.39
李克华 ^[14]	Cr(NO) ₃	HPAM ^③	KNO ₃	4.0~5.5	25	+1.22	+0.53	-0.90
笔者	CrCl ₃	HPAM ^④	NaCl	4.64~6.16	30	+0.62	+2.90	-0.68

注:①相对分子质量 6 × 10⁶,水解度为 7.5%;②Alcoflood 935,水解度为 10%;③相对分子质量 4.2 × 10⁶,水解度 8.8%;④相对分子质量 3.85 × 10⁶,水解度 12%。

从结果比较中可以看出,在动态剪切条件下交联反应速率受羧基浓度的影响比静态交联条件下的

影响大。

在静态条件下的成冻过程中,聚合物分子在溶液中呈无规则线团分布,分子中大部分羧基被线团包裹而不参与交联反应,但在剪切交联过程中,由于受到剪切力的作用,聚合物分子沿流动方向取向,呈伸展的构象,暴露在溶液中可被交联的羧基数量相比于静态放置的聚合物溶液中的大大增加,因此剪切交联反应速率受聚合物浓度的影响比静态交联反应的要大。

3 结 论

(1) 稳定剪切条件下的交联反应过程可分为诱导、成冻、粒径限制和稳定4个阶段,当剪切速率增大或聚合物、交联剂浓度降低时,可能不出现明显的粒径限制阶段。

(2) 初始交联时间除受羧基、铬离子、氢离子浓度影响外,还受剪切速率的影响。剪切速率越大,初始交联时间越短。

(3) 通过改变体系交联反应温度,得到稳定剪切条件下交联反应的表现活化能为 $60.56 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,比静态条件下交联反应的活化能小。

(4) 与静态条件下交联反应速率相比,剪切交联反应速率受聚合物浓度影响更大。

参考文献:

- [1] 赵福麟. 采油用剂[M]. 东营:石油大学出版社, 1997:38-42.
- [2] SYDANSK R D. A new conformance-improvement-treatment chromium(III) gel technology[R]. SPE 17329, 1988.
- [3] WANG Guang-xin, CHEN Zhi-hong, CHEN Zhong-qi, et al. Rate equation of gelation of chromium(III)-polyacrylamide sol[J]. Chinese Journal of Chemistry, 1995, 13(2):97-104.
- [4] ALLAIN C, SALOM L. Gelation of semidilute polymer solutions by ion complexation; critical behavior of the rheological properties versus cross-link concentration[J]. Macromolecules, 1990, 23:981-987.
- [5] PRUDHOMME R K, UHI J T. Kinetics of polymer/metal-ion gelation[R]. SPE 12640, 1984.
- [6] ROMERO-ZERON L, MANALO F, KANTZAS A. Characterization of crosslinked gel kinetics and gel strength using NMR[R]. SPE 86548, 2004.
- [7] CHAUVETEAU G, TABARY R, RENARD M, et al. Controlling in-situ gelation of polyacrylamides by zirconium for water shutoff[R]. SPE 50752, 1999.
- [8] 朱怀江,刘玉章,樊中海,等. 动态过程对聚合物酚醛交联体系成胶机理的影响[J]. 石油勘探与开发, 2002, 29(6):84-86.
ZHU Hui-jiang, LIU Yu-zhang, FAN Zhong-hai, et al. The impact of dynamic process on the gelation mechanism of a HPAM-phenol-aldehyde system[J]. Petroleum Exploration and Development, 2002, 29(6):84-86.
- [9] JAIN R, MCCOOL C S, GREEN D W, et al. Reaction kinetics of the uptake of chromium(III) acetate by polyacrylamide[R]. SPE 89399, 2004.
- [10] 黎钢,郝立根,杨芳,等. 聚丙烯酰胺/酚醛树脂的凝胶反应动力学探讨[J]. 应用化学, 2003, 20(4):391-393.
LI Gang, HAO Li-gen, YANG Fang, et al. On the gelation kinetics of polyacrylamide with water soluble phenol-formaldehyde resin[J]. Chinese Journal of Applied Chemistry, 2003, 20(4):391-393.
- [11] 韩明,李宇乡,刘翔鹏. 黄胞胶在铬离子存在下的成冻反应[J]. 油气采收率技术, 1994, 1(2):13-17.
HAN Ming, LI Yu-xiang, LIU Xiang-e. Gelation reaction of xanthan gum with chromium ion[J]. Petroleum Geology and Recovery Efficiency, 1994, 1(2):13-17.
- [12] 傅献彩,沈文霞,姚天扬. 物理化学[M]. 4版. 北京:高等教育出版社, 1990:754-755.
- [13] MONTANARI L, SCOTT R, LOCKHART T P. Kinetics and mechanism of the reaction of hydrated chromium(III) with partially hydrolyzed polyacrylamide[J]. Macromolecules, 1994, 27:3341-3348.
- [14] 李克华,王任芳,赵福麟,等. 铬离子与聚丙烯酰胺交联反应动力学研究[J]. 石油学报(石油加工), 2001, 17(6):50-55.
LI Ke-hua, WANG Ren-fang, ZHAO Fu-lin, et al. Study on the reaction kinetics of Cr^{3+} with polyacrylamide[J]. Acta Perrolei Sinica (Petroleum Processing Section), 2001, 17(6):50-55.

(编辑 刘为清)