



ساخت کامپوزیت هیدروژل بر پایه پلی آکریل آمید و اثر کائولینیت بر خواص آن در شرایط مخزن

فرهاد سلیمی^۱، محسن وفايي سفتی^{*}، مهدی رزاقی کاشانی^۲، مجید رفیع پورا^۱

تهران، دانشگاه تربیت مدرس، دانشکده مهندسی شیمی، ۱- گروه مهندسی شیمی، ۲- گروه مهندسی پلیمر، صندوق پستی ۱۴۱۱۵-۱۴۳

دریافت: ۸۷/۸/۱۲، پذیرش: ۸۷/۲/۱۵

چکیده

در این پژوهش، کامپوزیت ژل (پایه پلی آکریل آمید با شبکه ساز استات کروم (III)) با استفاده از روش حلال (آب مقطر و آب سازند) و نانوذرات رس تهیه شد. به کمک آزمایش های XRD، فاصله بین لایه ای برای ذرات رس کائولینیت در کامپوزیت ژل ارزیابی شد. اصلاح کائولینیت با استفاده از دی متیل سولفوکسید باعث شد که فاصله بین لایه ای از 7.21 \AA به 10.82 \AA افزایش یابد. نتایج نشان می دهد که برای نمونه های ساخته شده با خاک رس اصلاح نشده علاوه بر پیک خاک رس خالص پیکی پهن در $2\theta = 8^\circ$ وجود دارد که نشان دهنده نفوذ پلیمر در بین لایه های خاک رس است. در نمونه ساخته شده با خاک رس اصلاح شده هیچ افزایشی در فاصله بین لایه ای مشاهده نشد. افزودن ۱۵ درصد خاک رس (اصلاح شده و نشده) باعث کاهش ۲۰ درصدی چروکیدگی شد. زمان ژل شدن برای کامپوزیت های ساخته شده با هر دو نوع خاک رس با ازدیاد غلظت آن شروع به افزایش کرد و این افزایش برای نمونه تهیه شده با خاک رس اصلاح نشده بیشتر بود. گرانیوی ژل در نمونه های ساخته شده با خاک رس اصلاح شده با ازدیاد غلظت آن شروع به افزایش کرد و در غلظت ۱۵ درصد خاک رس گرانیوی به بیشترین مقدار رسید، اما برای خاک رس اصلاح نشده بیشینه گرانیوی در غلظت ۳۰ درصد مشاهده شد.

واژه های کلیدی

کامپوزیت، خاک رس اصلاح شده، پلی آکریل آمید، کائولینیت، روش حلال

* مسئول مکاتبات، پیام نگار:

vafaiesm@modares.ac.ir

Preparation of Composite Hydrogel Based on Polyacrylamide and the Effect of Kaolinite on Its Properties in the Reservoir Conditions

F. Salimi¹, M. Vafaie^{*1}, M. Razzaghi Kashani², M. Rafipoor¹

Faculty of Engineering, Department of Chemical Engineering

1. Chemical Engineering Group, 2. Polymer Engineering Group; Tarbiat Modares University, P.O. Box: 14115-143, Tehran, Iran

Received 2 November 2008, accepted 5 May 2009

Abstract

A gel composite (based on polyacrylamide and crosslinker Cr(III) acetate) was prepared by solvent method (distillate and water formation) and nanoclay particle (kaolinite). Using XRD tests, d_{001} was evaluated for kaolinite nanoparticles in gel composite. Kaolinite modification using dimethyl-sulfoxide led to increase interlamellar spacing from 7.21 to 10.82 Å. Based on the results obtained for samples prepared from unmodified clay besides the pure clay, there is a wide peak at $2\theta = 8^\circ$; which is a representative of polymer diffusion between the clay layers. For the sample prepared from modified clay, no increase in interlamellar space was observed. Addition of 15% clay (modified and unmodified) caused the syneresis to reduce by 20%. The gelation time for composites prepared from both types of clays increased due to increases in clay concentration, which this increase for the sample prepared from unmodified clay was greater. The viscosity of gel for samples prepared from modified clay increased due to increased clay concentration, which reached its maximum for 15% clay concentration. However for unmodified clay the maximum value of viscosity was observed for 30% clay concentration.

Key Words

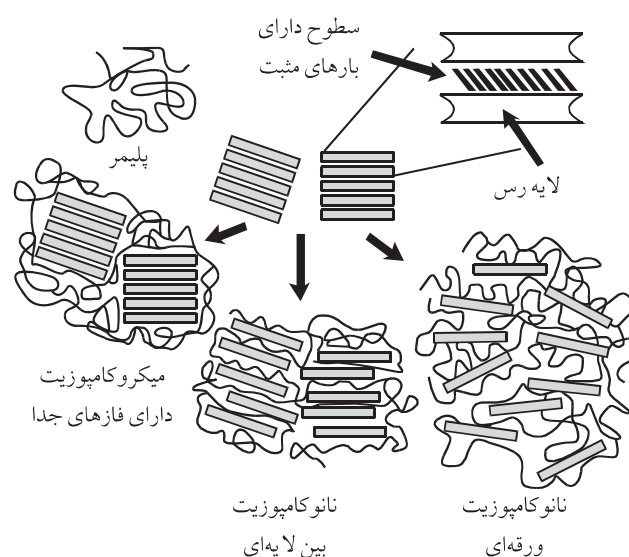
composite, modified clay, polyacrylamide, kaolinite, solvent method

(* To whom correspondence should be addressed.

E-mail: vafaiesm@modares.ac.ir

مقدمه

ژل های پلیمری از واکنش بین یک محلول پلیمری و شبکه ساز تهیه می شوند. امروزه به طور گسترده ای از این مواد در صنایع مختلف از جمله نفت و گاز استفاده می شود. از مهم ترین کاربردهای ژل پلیمر در صنعت نفت، کنترل آب اضافی تولیدی به وسیله اصلاح پروفیل یا بستن مسیرهای با تراوایی زیاد و حاوی آب است [۸-۱]. این ژل ها در مقابل آب سازند آسیب پذیر هستند، زیرا آب سازند به دلیل دارا بودن مقدار زیادی یون های تک و دو ظرفیتی باعث کاهش استحکام و تخریب ساختار این مواد می شود [۹]. به همین دلیل، امروزه با افزودن خاک رس به ساختار پلیمر (کامپوزیت ها) خواص استحکامی و گرمایی آن را بهبود می بخشد. نانوکامپوزیت ها از نفوذ شاخه های پلیمر در میان لایه های خاک رس به وجود می آیند. لایه های رس داخل شبکه پلیمر به دو شکل بین لایه ای و ورقه ای پخش می شوند که این دو ساز و کار بر حسب توزیع لایه های خاک رس در میان پلیمر ایجاد می شوند. در شکل ۱ ساز و کارهای مختلف شکل گیری ساختارهای پلیمر - خاک رس نشان داده شده است. با توجه به شکل ۱ سه ساختار مختلف هنگام افزودن خاک رس به پلیمر مشاهده می شود که در دو مورد ساختار نانوست و در یک مورد ساختار میکروست. با توجه به شکل ۱ در ساختار میکرو، هیچ تغییری در لایه های رس ایجاد نشده و در حقیقت هیچ برهم کنشی بین خاک رس و پلیمر رخ نداده است. در ساختار نانو، اگر لایه ها به طور جزئی از هم باز شده و پلیمر بین لایه ها نفوذ کند، ساختار بین لایه ای می شود. ولی اگر لایه های خاک رس به شکل همگن داخل زمینه پلیمر پخش شوند، ساختار از نوع ورقه ای است. یکی از انواع خاک های رس



شکل ۱- ساز و کارهای مختلف شکل گیری ساختارهای پلیمر - خاک رس [۱۰].

مورد استفاده در تولید کامپوزیت، سیلیکات های لایه ای هستند. سیلیکات های لایه ای بخشی از خانواده بزرگ فیلوسیلیکات ها هستند. به طور معمول سیلیکات های لایه ای شامل صفحه های دوبعدی چهاروجهی هستند. صفحات چهاروجهی از کنار هم قرار گرفتن صفحه های هشت وجهی و با سهم شدن اتم های هیدروژن، به یک دیگر وصل می شوند. معمولاً دو نوع سیلیکات لایه ای با نام های ۱:۱ و ۲:۱ وجود دارد. در سیلیکات لایه ای ۱:۱ صفحه چهاروجهی به صفحه ای هشت وجهی وصل می شود (مانند کاتولینیت)، اما در نوع سیلیکات لایه ای ۲:۱ صفحه هشت وجهی و دو صفحه چهاروجهی قرار می گیرد (مانند مونت موریلونیت) [۱۰].

آماده سازی و بررسی خواص ژل های کامپوزیت ها و نانوکامپوزیت های سنتز شده با روش پلیمر شدن رادیکال آزاد یا ژل شدن مونومرها در مجاورت خاک های رس در حالت های با شبکه ساز آلی یا بدون آن مورد بررسی های مختلف قرار گرفته است [۲۳-۱۱]. اما، تنها تعداد گزارش های محدودی در باره آماده سازی نانوکامپوزیت های ژل تهیه شده با شبکه ساز فلزی در مجاورت خاک رس موجود هستند [۲۶-۲۴].

به تازگی علایی و همکاران نانوکامپوزیت پلیمر - خاک رس مونت موریلونیت را با روش حلال و شبکه ساز استات کروم تهیه کرده اند. از پلی آکریل آمید و پلی آکریل آمید سولفات استفاده شده و آزمون های تشکیل ژل و اثر مقدار خاک رس و غلظت نمک بر تورم بررسی شده است. نتایج بررسی رفتار تشکیل ژل با استفاده از رئومتر دینامیکی نشان می دهد که مدول کشسانی برای نانوکامپوزیت شامل پلی آکریل آمید با افزایش غلظت خاک رس شروع به کاهش کرده است. برای پلی آکریل آمید سولفات تا غلظت ۱۰۰۰ ppm مدول کشسانی کاهش یافته، ولی با افزایش بیشتر غلظت خاک رس شروع به افزایش کرده است. مقدار تورم برای هر دو پلیمر با افزایش غلظت خاک رس در آب شروع به کاهش کرده است [۲۵، ۲۴].

در این پژوهش با استفاده از روش حلال، کامپوزیت های پلی آکریل آمید آب کافت شده - خاک رس (کاتولینیت اصلاح شده و نشده) تهیه شدند. از استات کروم به عنوان شبکه ساز در ساخت نمونه ها و برای اصلاح کاتولینیت از دی متیل سولفوکسید استفاده شد. در ادامه با استفاده از آزمون های XRD ساختار نمونه های ساخته شده بررسی شد. خواص و تورم نمونه های ساخته شده ارزیابی شد. هم چنین، خواص گرانیروی نمونه ها با استفاده از رئومتر نوع استوانه های هم مرکز ارزیابی شد. از آن جا که دمای اغلب مخازن ایران در حدود ۹۰°C است، این دما به عنوان مبنای آزمایش ها قرار گرفت. در چند کار قبلی که در این بخش به برخی از آنها اشاره شد، برای بهبود خواص ژل از مونت موریلونیت استفاده شده بود. مونت موریلونیت

همین دلیل اصلاح این خاک رس اهمیت ویژه ای دارد. در این پژوهش، کائولینیت به روش زیر اصلاح شد [۲۶]:
 ۱g از خاک رس خالص شده به بالن ته گرد ۲۵۰ mL منتقل شد. سپس، ۱۰۰ mL دی متیل سولفوکسید (محلول ۹۵ درصد حجمی DMSO در آب) به آن اضافه شد. محلول در دمای ۶۰°C به مدت ۱۹۲ h هم زده شد. سپس، با دور ۴۰۰۰ rpm سانتریفوژ شد. محصول حاصل از سانتریفوژ (کمپلکس DMSO-کائولینیت) در دمای ۴۰°C به مدت ۱۲۰ h خشک شد، تا دی متیل سولفوکسید اضافی تبخیر شود.

تهیه کامپوزیت

ژلانت کامپوزیت به روش زیر تهیه شد [۲۷]:
 ابتدا محلول ۲ درصد از خاک رس در آب تهیه شد به طوری که برای متورم شدن رس و همگن شدن سامانه، عمل اختلاط تا ۲۴h ادامه یافت (در این مرحله برای تهیه تعلیق پایدار از کائولینیت اصلاح نشده در آب حدود ۱ تا ۲ mL سود استفاده شد). محلول خاک رس آماده شده در مرحله پیش به محلول پلیمر اضافه شد. غلظت بهینه پلیمر برای همه نمونه ها با استفاده از آزمون بطری (این روش اولین مرتبه توسط آقای sydansk استفاده شد) ۱۷۰۰۰ ppm و برای عامل شبکه ساز در بازه ۲۰۰۰ تا ۲۵۰۰ ppm به دست آمد. محلول به مدت ۲۴h در مخلوط کن با دور زیاد قرار گرفت (غلظت های خاک رس موجود در ژلانت مقادیر ۳، ۹، ۱۵ و ۳۰ درصد وزنی پلیمر انتخاب شدند). در این مرحله محلول آب شیر یا آب سازند و شبکه ساز تهیه شد و برای حدود ۱۰ min با هم مخلوط شدند. در نهایت، مواد آماده شده در مراحل قبل به مدت ۱۰ min با هم مخلوط شدند تا ژلانت کامپوزیت آماده شود. در شکل ۲ طرحی از روند ساخت کامپوزیت آمده است.

نتایج و بحث

در ابتدا ساختار نمونه ها به کمک آزمون های XRD بررسی شدند. در ادامه اثر غلظت خاک رس و اصلاح کائولینیت روی خواص مختلف خاک رس از جمله چروکیدگی و در نهایت خواص رئولوژیکی ارزیابی شد.

آزمون پراش پرتو X (XRD)

آزمون پراش پرتو X، برای بررسی ساختار خاک رس در کامپوزیت به کار گرفته شد. نمونه های خشک و پودر شده کامپوزیت های پلیمر و ژل با استفاده از دستگاه پراش پرتو X با ولتاژ ۴۰ kV و جریان ۴۰ mA ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$) در محدوده ۲θ برابر ۰/۵-۲۰° بررسی شدند.

محصولی خارجی است و در داخل کشور تولید نمی شود. از برتری های کار انجام شده این است که خاک رس استفاده شده در این کار از داخل کشور و از معدن سمیرم تهیه شد که می تواند به عنوان عاملی در کاهش هزینه ها مد نظر قرار گیرد.

تجربی

مواد و دستگاه ها

در این پژوهش، از پلی آکریل آمید با درجه آب کافت ۳۰ درصد، ۶۵ درصد مقدار فعال و وزن متوسط مولکولی ۱۳ میلیون دالتون استفاده شد. این پلیمر از پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران تهیه شد. استات کروم (III) به عنوان شبکه ساز فلزی و خاک رس کائولینیت با فاصله بین لایه ای (d₀₀₁) برابر با ۷/۲۱ Å تهیه شده از معدن سمیرم، مورد استفاده قرار گرفت. آب سازند استفاده شده در این کار از مخزن آسماری اهواز تهیه شد که ترکیب درصد آن در جدول ۱ نشان داده شده است.
 دستگاه پراش پرتو X مدل Xpert ساخت Philips و رئومتر QC Rheolab محصول شرکت Anton Paar به کار گرفته شد.

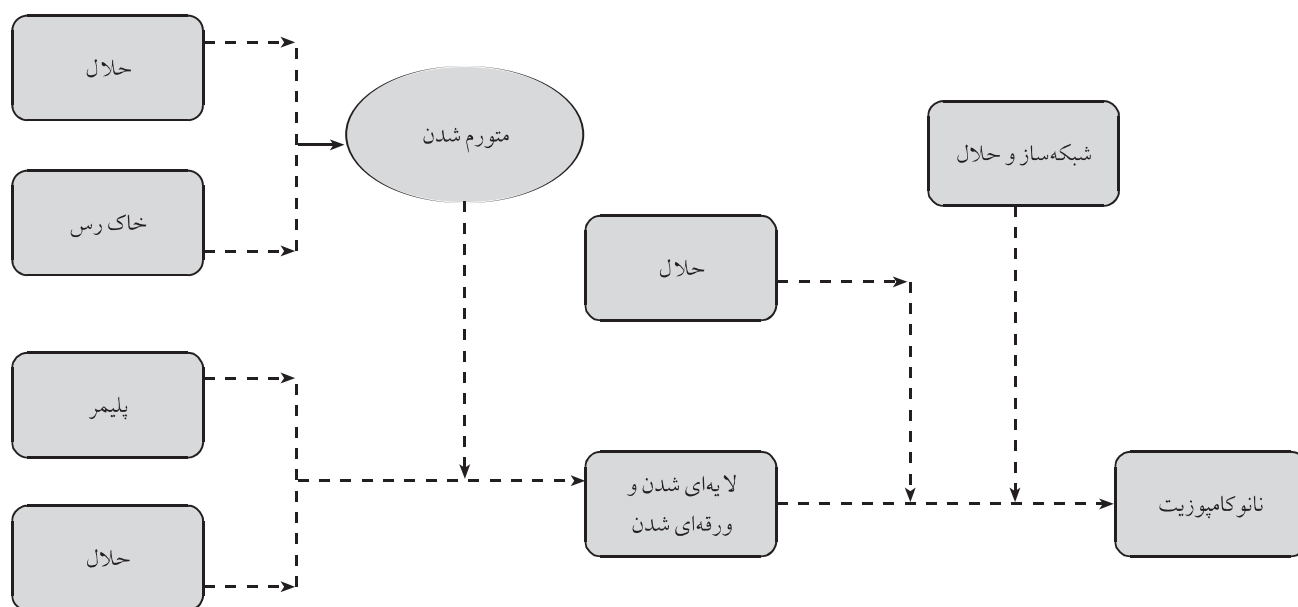
روش ها

اصلاح کائولینیت

به دلیل نیروی قوی بین لایه ای کائولینیت، پراکنش این مواد در محیط آبی بسیار سخت است و در محیط آبی به سادگی رسوب می کنند. به

جدول ۱- ترکیب آب سازند (چگالی در دمای ۳۰°C برابر ۱/۴۵ mg/L است و pH برابر ۶/۸).

ترکیب	مقدار (mg/L)
سدیم	۵۴۲۰۰
کلسیم	۸۸۰۰
منیزیم	۱۷۰۰
سولفات	۱۴۴۰
کلرید	۱۰۵۶۱۵
کربنات	۰
بی کربنات	۳۹۰
هیدروکسید	۰
جمع کل	۱۷۰۵۰۰

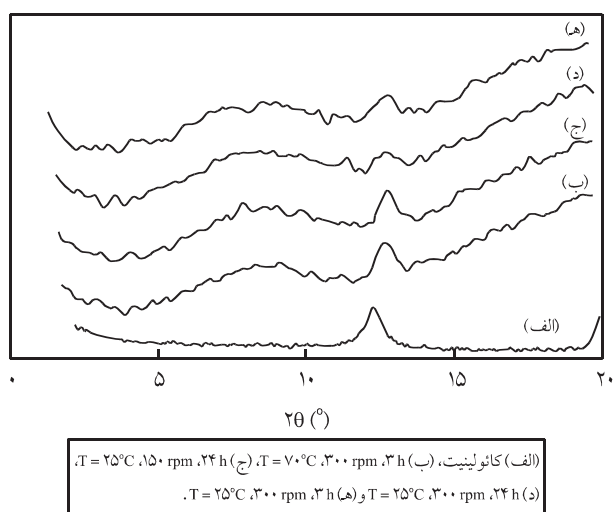


شکل ۲- مراحل آماده سازی نانوکامپوزیت با استفاده از روش حلال.

که این پدیده زیاد بودن سهم موادی را نشان می دهد که در این زاویه قرار دارند، در ادامه این پیک در زاویه ۱۱ با روند نزولی کندی به اتمام می رسد. پیک دیگری که شدیدتر از پیک قبلی است در 2θ حدود $12/645$ درجه ظاهر می شود، این پیک مربوط به لایه‌هایی است که در شبکه پلیمر بدون تغییر باقی مانده‌اند. در حقیقت نفوذ پلیمر بین این لایه‌ها انجام نگرفته است. همان طور که در شکل ۳ دیده می شود، قوی ترین پیک برای کامپوزیت‌ها در حدود پیک کاتولینیت خالص است که نشان دهنده نیروی بسیار قوی بین لایه‌ای در کاتولینیت خالص است. بنابراین، با توجه به نیروی بین لایه‌ای بسیار قوی در کاتولینیت‌ها و احتمال رسوب آنها در آب برای تهیه تعلیقی پایدار و هم چنین باز کردن لایه‌های خاک رس از هم، عمل اصلاح روی این مواد انجام شد. شکل ۴ نتایج حاصل از XRD را برای دو نوع کاتولینیت نشان می دهد. نتایج نشان می دهد که فاصله بین لایه‌ای با عمل اصلاح افزایش یافته است که دلیل آن واکنش بین لایه‌های سیلیکا و گروه‌های دی متیل سولفوکسید است. در این حالت فاصله بین لایه‌ای (d_{001}) از حالت اولیه $7/21$ به $10/82\text{\AA}$ افزایش یافته است. هم چنین، برای کاتولینیت اصلاح شده دو پیک دیده می شود که اولین پیک (از سمت چپ) مربوط به حالت نفوذ و واکنش گروه دی متیل سولفوکسید با سطح سیلیکاست و پیک دوم مربوط به کاتولینیت‌هایی است که عملیات اصلاح روی آنها انجام نشده است [۲۸].

در شکل ۵ نتایج مربوط به ساخت نمونه کامپوزیتی ساخته شده با کاتولینیت اصلاح شده نشان داده شده است. با توجه به شکل، فاصله

در شکل ۳ اثر زمان هم زدن، دور هم زن و دما روی مخلوط پلیمر و کاتولینیت نشان داده شده است. برای نمونه‌های تهیه شده غلظت پلیمر 17000 ppm و غلظت خاک رس 15 درصد در نظر گرفته شد. با توجه به شکل برای همه موارد پیکی پهن در 2θ حدود 8 درجه دیده می شود که نشان دهنده باز شدن لایه‌های کاتولینیت و نفوذ شاخه‌های پلیمر بین لایه‌هاست. پهن بودن پیک نشان می دهد، محدوده وسیعی از فاصله بین لایه‌ای وجود دارد که متوسط این فاصله در حدود 8 درجه است. این پیک از زاویه حدود 5 درجه به طور ناگهانی شروع به افزایش کرده

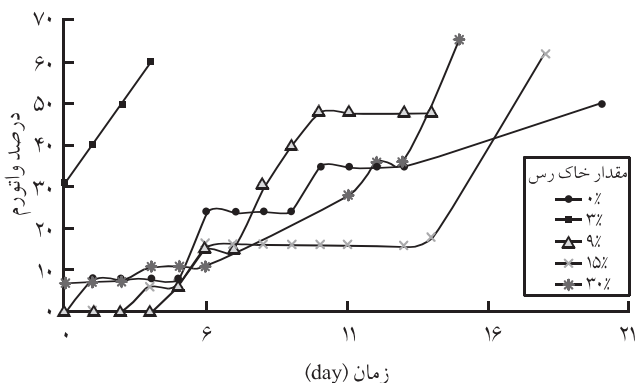


شکل ۳- نمودار پراش پرتو X برای کامپوزیت با غلظت 17000 ppm از پلیمر و 6 درصد کاتولینیت اصلاح نشده.

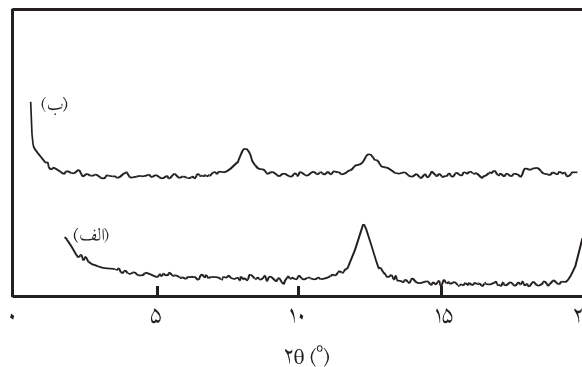
که در آن m_0 وزن اولیه ژل و m وزن ژل در هر زمان است. نمونه‌های تهیه شده برای بررسی چروکیدگی حاوی ۲۵ درصد وزنی آب سازند بودند و در دمای 90°C نگه‌داری شدند. برای جلوگیری از تبخیر نمونه‌ها و جلوگیری از به وجود آمدن خطا روی نمونه‌ها مقدار ۲ g پارافین اضافه شد.

ابتدا اثر غلظت‌های مختلف کاتولینیت اصلاح شده روی درصد واتورم کامپوزیت بررسی شد (شکل ۶). با توجه به شکل ۶ در غلظت‌های کم خاک رس (کمتر از ۳ درصد)، وجود رس باعث افزایش پدیده واتورم شده است. اما با افزایش خاک رس تا ۹ درصد، چروکیدگی برای مدت ۵ روز حدود صفر درصد باقی می‌ماند، در حالی که مقدار چروکیدگی برای ژل بدون خاک رس حدود ۱۰ درصد است. اما، با گذشت زمان مقدار واتورم افزایش یافته است. با افزایش غلظت رس تا ۱۵ درصد پس از گذشت ۱۴ روز چروکیدگی کمتر از ۲۰ درصد است که این مقدار برای ژل نزدیک ۴۰ درصد است. به نظر می‌رسد، این موضوع به دلیل خاصیت سدکنندگی خاک‌های رس است و دسترسی یون‌های دو ظرفیتی (منیزیم و کلسیم) به موقعیت‌های منفی را به تأخیر می‌اندازند. با افزایش بیشتر غلظت خاک رس تا ۳۰ درصد به دلیل تجمع آن در زمینه پلیمر روند تغییر چروکیدگی خیلی شبیه ژل می‌شود. همان‌طور که در بخش پیشین توضیح داده شد، ساختار کامپوزیت در حالت استفاده از خاک رس اصلاح شده از نوع میکروست، چون پلیمر بین لایه‌های خاک رس نفوذ نکرده است. بنابراین به دلیل داشتن ساختار میکرو، بهبود خواص تنها در غلظت‌های زیاد خاک رس مشاهده شد.

ارزیابی نتایج مقدار واتورم نمونه‌های ساخته شده با کاتولینیت اصلاح نشده (شکل ۷) نشان می‌دهد که تنها در غلظت‌های زیاد خاک رس (بیش از ۱۵ درصد) کاهش پدیده واتورم به دست می‌آید. در این حالت سرعت واتورم خیلی نزدیک حالت قبل است، به طوری که برای



شکل ۶- اثر مقدار خاک رس اصلاح شده بر واتورم (۱۷۰۰۰ ppm) پلیمر، ۲۴۳۷ ppm شبکه ساز و دمای 90°C .



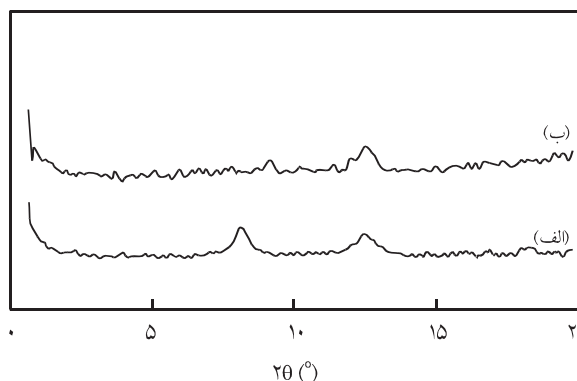
شکل ۴ - نمودار پراش پرتو X برای کاتولینیت: (الف) اصلاح شده و (ب) اصلاح نشده.

بین لایه‌ای از $10/82\text{\AA}$ برای خاک رس اصلاح شده به مقدار 971\AA برای کامپوزیت کاهش یافته است که نشان می‌دهد، برهم کنش مناسب بین خاک رس و پلیمر رخ نداده است. به نظر می‌رسد، در این حالت DMSO به شکل مانعی برای نفوذ شاخه‌های پلیمر عمل کرده و حتی باعث شده که مقداری از خاک‌های رس اصلاح شده به حالت اولیه خود برگردند. کاهش شدت پیک اول برای کامپوزیت از سمت راست و افزایش شدت پیک سمت چپ این مطلب را اثبات می‌کند.

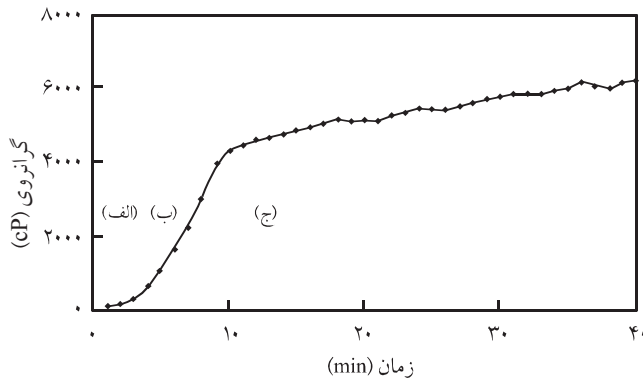
آزمون واتورم

برای بررسی چروکیدگی نمونه‌ها، وزن مخلوط اولیه اندازه‌گیری شد و در زمان‌های مختلف، آب مخلوط جدا و ژل باقی‌مانده توزین شد. در نهایت با استفاده از معادله (۱) درصد واتورم محاسبه شد:

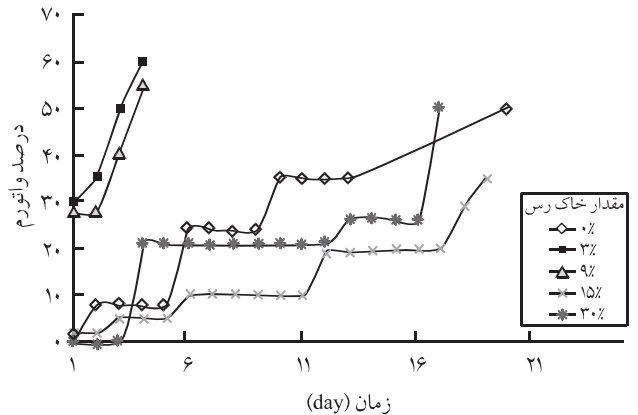
$$\text{درصد واتورم} = \frac{m_0 - m}{m_0} \times 100 \quad (1)$$



شکل ۵ - XRD: (الف) کاتولینیت اصلاح شده و (ب) کامپوزیت (۱۷۰۰۰ ppm) پلیمر، ۱۹۵۰ ppm شبکه ساز، ۱۵ درصد خاک رس و دمای 25°C .



شکل ۸ - تغییرات گرانروی ژل با زمان (۱۷۰۰۰ ppm پلیمر، ۱۹۵۰ ppm شبکه ساز، سرعت برش ۱۰ Vs و دمای ۷۰°C).



شکل ۷ - اثر مقدار خاک رس اصلاح نشده بر واتورم (۱۷۰۰۰ ppm پلیمر، ۲۴۳۷ ppm شبکه ساز و دمای ۹۰°C).

بررسی خواص ژلانت

تغییرات گرانروی با زمان برای محلول ژلانت شامل سه ناحیه است که این سه ناحیه در شکل ۸ نشان داده شده است. این سه ناحیه را می توان به ترتیب زیر معرفی کرد:

الف - دوره انگیزش: تغییر در گرانروی در این ناحیه نشان دهنده شروع واکنش است و ساختار سامانه شروع به تغییر کرده است. اما، افزایش گرانروی زیاد نیست که نشان دهنده این موضوع است که اتصالات عرضی به طور کامل شکل نگرفته اند و هنوز هیچ رشدی در اندازه مولکول مشاهده نشده است.

ب - دوره تسریع افزایش گرانروی: در این مرحله افزایش شدیدی در گرانروی به دلیل سرعت زیاد واکنش شبکه ساز با پلیمر ایجاد می شود. ج - دوره اختتام: در این مرحله سرعت واکنش شروع به کاهش کرده و افزایش گرانروی محدود می شود. بنابراین، در این مرحله ساختار شبکه ای به محکم ترین حالت می رسد [۲۹].

در این بخش برای جلوگیری از تبخیر نمونه ها، آزمون در دمای ۷۰°C انجام شد. پارامتر دما روی زمان ژل شدن اثر می گذارد و افزایش این پدیده باعث تسریع پدیده ژل شدن می شود [۷].

در شکل های ۹ و ۱۰ اثر مقدار خاک رس (سرعت برش ثابت ۱۰ Vs و غلظت ۱۹۵۰ ppm شبکه ساز) بر گرانروی برای محلول ژلانت بررسی شده است. نتایج نشان می دهد که افزایش غلظت خاک رس روی هر سه ناحیه اثر می گذارد، به طوری که باعث افزایش دوره انگیزش و کاهش سرعت واکنش در ناحیه دوم می شود و در نتیجه زمان ژل شدن افزایش و گرانروی نهایی کاهش می یابد.

با توجه به شکل ۹ اثر کاتولینیت اصلاح شده روی گرانروی ها زیاد نیست. البته در غلظت های زیاد خاک رس (۳۰ درصد) تفاوت به سمت

غلظت ۱۵ درصد خاک رس چروکیدگی پس از گذشت ۱۵ روز کمتر از ۲۰ درصد است، در حالی که این مقدار برای ژل بدون خاک رس حدود ۴۰ درصد است. اما، در این حالت زمان به تأخیر افتادن واتورم از حالت قبل بیشتر است.

برای غلظت ۳۰ درصد خاک رس، چروکیدگی پس از گذشت ۱۵ روز حدود ۲۵ درصد است، در حالی که این مقدار برای ژل بدون خاک رس حدود ۴۰ درصد است. افزون بر این، در غلظت مزبور (۳۰ درصد) افزایش ناگهانی چروکیدگی خیلی سریع تر از ژل بدون خاک رس است که پراکنش نامناسب خاک رس و تجمع آن در شبکه پلیمر را می توان دلیلی برای این موضوع بیان کرد. به نظر می رسد که در کاتولینیت اصلاح شده وجود شاخه های دی متیل سولفوکسید روی سطح و بین لایه های خاک رس باعث می شود که در غلظت های زیاد خاک رس عمل پراکنش به خوبی انجام نشود و بهبود خواص به دست نیاید. در حالی که در حالت خاک رس اصلاح نشده به دلیل عدم وجود ممانعت فضایی، لایه ها به خوبی در زمینه پلیمر پخش می شود و در غلظت های زیاد خاک رس هم بهبودی مشاهده می شود. همان طور که مشاهده شد، استفاده از خاک های رس اصلاح شده و نشده (غلظت ۱۵ درصد) باعث کاهش پدیده واتورم شد.

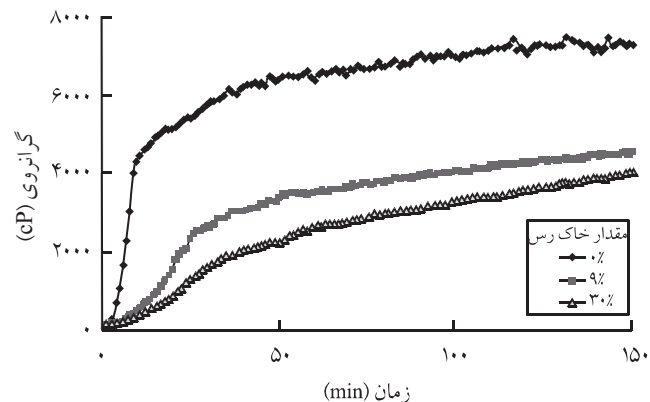
آزمون های رئولوژیکی

برای انجام آزمون های رئولوژیکی، رئومتر دو استوانه ای هم مرکز که مجهز به اسپیندل CC27 بود، به کار گرفته شد. پس از آماده سازی سامانه ژل مورد نظر، در حدود ۲۰ mL از محلول درون استوانه مربوط به رئومتر ریخته و گرانروی نمونه اندازه گیری شد.

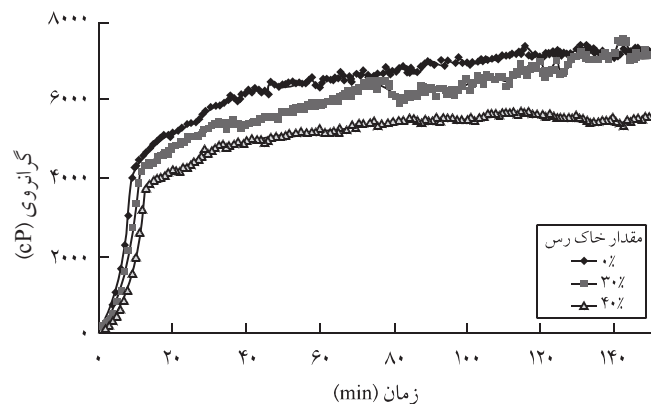
کاهش گرانروی مشاهده می شود.

بررسی خواص ژل

در این بخش ژل های یک روزه (به مدت ۲۴ h در دمای 90°C قرار گرفتند) با درصد مختلف خاک رس زیر سرعت برش ثابت قرار گرفتند تا مقدار گرانروی آنها اندازه گیری شود. همان طور که در شکل ۱۱ مشاهده می شود، در حالت افزودن خاک رس اصلاح شده با افزایش غلظت خاک رس (بیش از ۳ درصد) گرانروی شروع به افزایش کرده و در غلظت ۱۵ درصد به مقدار بیشینه می رسد که می توان این غلظت را به عنوان غلظت بهینه خاک رس معرفی کرد. دلیل کاهش گرانروی در غلظت های زیاد آن (۳۰ درصد) تجمع آن در ساختار پلیمر است که از ایجاد ساختاری همگن جلوگیری می کند. در کاتولینیت اصلاح نشده تنها در دو غلظت ۱۵ و ۳۰ درصد خاک رس آزمایش انجام شد و مقدار گرانروی در غلظت ۳۰ درصد بیشینه است (شکل ۱۱). بر خلاف حالت قبل در این جا به نظر می رسد، نفوذ شاخه های پلیمر بین لایه های خاک رس و هم چنین وجود پیوند بین شاخه های پلیمر و سطوح خاک رس باعث افزایش گرانروی در کامپوزیت می شود، در نتیجه حتی در غلظت های زیاد خاک رس افزایش گرانروی مشاهده می شود. نکته دیگر این که از مقایسه نمودارهای شکل ۱۱ برای غلظت ۱۵ درصد خاک رس مشاهده می شود که گرانروی برای کامپوزیت ساخته شده با خاک رس اصلاح شده خیلی بیشتر است (بیش از 1500 cP) که نشان دهنده ساختاری مستحکم تر برای کامپوزیت در این حالت است. به نظر می رسد پیوندهای بین شاخه های پلیمر و گروه های DMSO خیلی قوی تر از پیوند بین شاخه های پلیمر و سطح است و این پیوندهای قوی

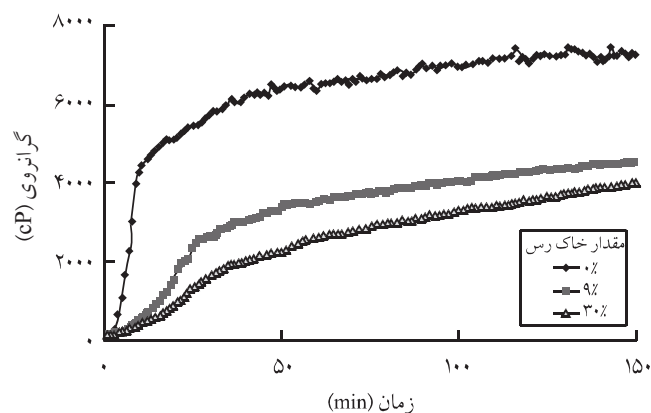


شکل ۱۱ - تغییرات گرانروی کامپوزیت بر حسب درصد خاک رس برای کامپوزیت های شامل کاتولینیت اصلاح شده و نشده (سرعت برش ثابت 10 s^{-1} ، غلظت شبکه ساز 2437 ppm و دمای محیط).



شکل ۹ - اثر مقدار کاتولینیت اصلاح شده بر گرانروی ژلانت کامپوزیت (کامپوزیت 17000 ppm پلیمر، سرعت برش ثابت 10 s^{-1} ، 1950 ppm شبکه ساز و دمای 70°C).

زیاد شدن میل می کند. در این حالت با توجه به نتایج به دست آمده از پراش پرتو X به نظر می رسد که وجود شاخه های دی متیل سولفوکسید در بین و روی لایه های خاک رس به عنوان مانعی برای نفوذ پلیمر بین لایه ها و پراکنش آنها عمل کرده و از رسیدن به مخلوطی همگن جلوگیری می کند. در نتیجه کاهش چندانی در گرانروی مشاهده نمی شود. اما، درباره کاتولینیت اصلاح نشده تفاوت ها به طور قابل ملاحظه ای بسیار زیاد است (شکل ۱۰). در این حالت نفوذ پلیمر بین لایه های خاک رس باعث پراکنش مناسب لایه ها شده و خاک رس باعث سدکنندگی می شود. این کاهش گرانروی حتی با افزایش غلظت خاک رس از بین نرفته است و در غلظت های زیاد خاک رس هم چنان



شکل ۱۰ - اثر مقدار کاتولینیت اصلاح نشده بر گرانروی ژلانت کامپوزیت (کامپوزیت 17000 ppm پلیمر، سرعت برش ثابت 10 s^{-1} ، 1950 ppm شبکه ساز و دمای 70°C).

بود. اما در غلظت‌های زیاد خاک رس (۳۰ درصد) هیچ کاهش در واتورم مشاهده نشد. برای نمونه‌های ساخته شده با کاتولینیت اصلاح شده کاهش واتورم در غلظت‌های زیاد خاک رس (بیش از ۱۵ درصد) مشاهده شد و این کاهش در غلظت ۱۵ درصد بیشترین مقدار بود. با افزایش غلظت خاک رس (کاتولینیت اصلاح شده و نشده) زمان ژل شدن افزایش و گرانیوی نهایی کاهش یافت. این تفاوت‌ها برای حالت استفاده از کاتولینیت اصلاح نشده بیشتر از کاتولینیت اصلاح شده بود. در ژل‌های ساخته شده با کاتولینیت اصلاح شده با افزایش غلظت خاک رس گرانیوی کامپوزیت شروع به افزایش کرد و در غلظت ۱۵ درصد به مقدار بیشینه رسید. در ژل‌های ساخته شده با کاتولینیت اصلاح نشده با افزایش غلظت خاک رس گرانیوی کامپوزیت افزایش یافت و در غلظت ۳۰ درصد به بیشترین مقدار رسید.

با توجه به نتایج به دست آمده، بهبود خواص برای ژل در حالت اضافه کردن خاک رس (اصلاح شده و نشده) مشاهده شد. اما، تغییر چندانی بین این دو نوع کامپوزیت خاک رس مشاهده نشد. بنابراین، بهتر آن است که خاک رس را به شکل اصلاح نشده در ساخت کامپوزیت استفاده کرد تا در هزینه و زمان مورد نیاز برای اصلاح آن صرفه جویی شود.

مراجع

- Wang W., Liu Y., and Gu Y., Application of a Novel Polymer System in Chemical Enhanced Oil Recovery (EOR), *Colloid Polym. Sci.*, **281**, 1046-1054, 2003.
- Moradi-Araghi A., Beardmore D.H., and Stahli G.A. *The Application of Gels in Enhanced Oil Recovery: Theory, Polymers and Crosslinker Systems; Water-Soluble Polymers for Petroleum Recovery*, Stahl G.A. and Schultz D.N. (Eds.), Plenum, New York, 299-312, 1988.
- Borling D., Chun K., Hughes T., and Sydansk R., Pushing Out the Oil with Conformance Control, *Oilfield Rev.*, **6**, 48-55, 1994.
- Seright R., A Review of Gel Placement Concept, *NM Tech PRRC*, 96-21, 1999.
- Wang D.M., Cheng J.H., Yang Q.Y., Gong W.C., Li Q., and Chen F.M., Viscous-elastic Polymer can Increase Microscale Displacement Efficiency in Cores, SPE 63227, The 2000 Society of Petroleum Engineers Annual Technical Conference and Exhibition, Texas, 1-4, October 2000.
- Gallino G., Molinari M., and Lockhart T.P., Rheological Studies of the Gelation Kinetics of Chromium(III)-Polyacrylamide Solutions, *Macromol. Symp.*, **45**, 137-144, 1991.
- Sydansk R.D., A New Conformance-Improvement-Treatment Chromium (III) Gel Technology, SPE/ODE17329, April 1988.
- Willhite P. and Green D.W., Application of Gelled Polymer for Water Control, SPE Conference, Tehran, Iran, 114, June 2002.
- Dawe, R.A., and Zhang Y., Mechanistic Study of the Selective action of Oil and Water Penetrating into a Gel Emplaced in a Porous Medium, *J. Pet. Sci. Eng.*, **12**, 113-125, 1994.
- Changchun Zeng M.S., *Synthesis, Structure and Properties of Polymer Nanocomposites*, Dissertation, The Ohio State University, 2004
- Okay O. and Oppermann W., Polyacrylamide-Clay Nanocomposite Hydrogels: Rheological and Light Scattering Characterization, *Macromolecules*, **40**, 3378-3387, 2007.
- Haraguchi K., Takehisa T., and Fan S., Effects of Clay Content on the Properties of Nanocomposite Hydrogels Composed of Poly(N-isopropylacrylamide) and Clay, *Macromolecules*, **35**, 10162-10171, 2002.
- Ma J., Xu Y., Fan B., and Liang B., Preparation and Characterization of Sodium Carboxymethylcellulose/Poly(N-isopropylacrylamide)/Clay Semi-IPN Nanocomposite Hydrogels, *Eur.*

باعث ایجاد ساختاری فشرده و قوی‌تر برای کامپوزیت خاک رس اصلاح شده می‌شود و در نتیجه گرانیوی افزایش می‌یابد.

نتیجه گیری

در این پژوهش، کامپوزیت ژل (پایه پلی آکریل آمید با شبکه ساز استات کروم (III)) با استفاده از روش حلال (آب مقطر و آب سازند) و خاک رس تهیه شد. به منظور بهبود خواص ژل از کاتولینیت اصلاح شده و نشده استفاده شد. نتایج نشان داد، در حالت استفاده از خاک رس اصلاح نشده برای زمان‌های هم‌زدن مختلف و دوره‌های هم‌زن مختلف پیک پهنی در XRD مشاهده شد که متوسط آن در زاویه حدود ۸ درجه قرار داشت. عمل اصلاح کاتولینیت باعث شد که فاصله بین لایه‌ای از ۷/۲۱ به ۱۰/۸۲ Å افزایش یابد. در حالت استفاده از کاتولینیت اصلاح شده در ساخت نمونه‌ها هیچ افزایش فاصله بین مولکولی مشاهده نشد. در آزمون‌های واتورم در حالت استفاده از کاتولینیت اصلاح شده (غلظت ۱۵ درصد خاک رس) در واتورم پس از ۱۴ روز کمتر از ۲۰ درصد بود، در حالی که این مقدار برای نمونه بدون خاک رس حدود ۴۰ درصد

- Polym. J.*, **43**, 2221-2228, 2007.
14. Haraguchi K., and Takehisa T., Nanocomposite Hydrogels: a Unique Organic-Inorganic Network Structure with Extraordinary Mechanical, Optical, and Swelling/Deswelling Properties, *Adv. Mater.*, **14**, 1120-1124, 2002.
 15. Liu Y., Zhu M., Liu X., Zhang W., Sun B., Chen Y., and Adler H., High Clay Content Nanocomposite Hydrogels with Surprising Mechanical Strength and Interesting Deswelling Kinetics, *Polymer*, **47**, 1-5, 2006.
 16. Lee W.F. and Lee S.C., Effect of the Intercalation Agent content of Montmorillonite on the Swelling Behavior and Drug Release Behavior of Nanocomposite Hydrogels, *J. Appl. Polym. Sci.*, **94**, 74-82, 2004.
 17. Lee W.F. and Fu Y.T., Effect of Montmorillonite on the Swelling Behavior and Drug-Release Behavior of Nanocomposite Hydrogels, *J. Appl. Polym. Sci.*, **89**, 3652-3660, 2003.
 18. Weian Z., Wei L., and Yue F., Synthesis and Properties of a Novel Hydrogel Nanocomposites, *Mater. Lett.*, **59**, 2876-2880, 2005.
 19. Lee W.F. and Chen S.C., Effect of Hydrotalcite on the Physical Properties and Drug-Release Behavior of Nanocomposite Hydrogels based on Poly(acrylic acid-co-poly(ethylene glycol) methyl ether acrylate) gels, *J. Appl. Polym. Sci.*, **94**, 692-699, 2004.
 20. Zhang J., Chen H., and Wang A., Study on Superabsorbent Composite. III. Swelling Behaviors of Polyacrylamide/Attapuligite Composite based on Acidified Attapuligite and Organo-Attapuligite, *Eur. Polym. J.*, **41**, 2434-2442, 2005.
 21. Lee W. and Chen Y., Effect of Intercalated Reactive Mica on Water Absorbency for Poly(sodium acrylate) Composite Superabsorbents, *Eur. Polym. J.*, **41**, 1605-1612, 2005.
 22. Wu J., Wei Y., Lin J., and Lin S., Study on Starch-g-Acrylamide/Mineral Powder Superabsorbent Composite, *Polymer*, **44**, 6513-6520, 2003.
 23. Zhang J.P., Chen H., and Wang A.Q., Study on Superabsorbent Composite-VII. Effects of Organification of Attapuligite on Swelling Behaviors of Poly(acrylic acid-co-acrylamide)/Sodium Humate/Organoattapuligite Composite, *Polym. Adv. Technol.*, **17**, 379-385, 2006.
 24. Aalaie J. and Rahmatpour A., Preparation and Swelling Behavior of Partially Hydrolyzed Polyacrylamide Nanocomposite Hydrogels in Electrolyte Solution, *J. Macromol. Sci. Phys.*, **47**, 98-108, 2008.
 25. Aalaie J., Vasheghani-Farahani E., Rahmatpour A., and Sem-sarzadeh M.A., Effect of Montmorillonite on Gelation and Swelling Behavior of Sulfonated Polyacrylamide Nanocomposite Hydrogels in Electrolyte Solutions, *Eur. Polym. J.*, **44**, 2024-2031, 2008.
 26. Gardolinski J.E, Ramos L.P., Souza G., and Wypych F., Intercalation of Benzamide into Kaolinite, *J. Colloid. Interface Sci.*, **221**, 284-290, 2000.
 27. Zolfaghari R., Katbab A.A., Nabavizadeh J., Yousefzadeh T.R., and Hossein Nejad M., Preparation and Characterization of Nanocomposite Hydrogels based on Polyacrylamide for Enhanced Oil Recovery Applications, *J. Appl. Polym. Sci.*, **100**, 2096-2103, 2006.
 28. Essawy H.A., Poly(methyl methacrylate)-Kaolinite Nanocomposites Prepared by Interfacial Polymerization with Redox Initiator System, *Colloid. Polym. Sci.*, **286**, 795-803, 2008.
 29. Wang G.X., Wang Z.H., and Chen Z.Q., Rate Equation of Gelation of Chromium(III)-Polyacrylamide Sol, *Chinese, J. Chem.*, **13**, 97-101, 1995.

