

key words

Rheology
Hydrogel
Polymer
Xanthan gum
Nanoparticles

Rheological Properties Evaluation of Hydrogels based on Xanthan Polymer in the Presence of Nanoparticles

Raziyeh Dashtjani-Farahani¹, Arezou Jafari^{1*}, Mohsen Vafaie-Sefti^{1**}, Naser Asadzadeh¹, Mahsa Baghban-Salehi²

¹Faculty of Chemical Engineering, Tarbiat Modares University, Tehran, Iran.
²Petroleum Engineering Department, Chemistry & Chemical Engineering Research Center of Iran, Tehran, Iran.

Abstract

Research Subject: Nowadays, the hydrogel injection is used to control water production in the reservoir. In this study, an attempt has been made to investigate the rheological properties of xanthan-based hydrogels, considering Iran's reservoirs and due to the existence of environmental problems in the field of synthetic polymers.

Research Approach: The viscoelastic properties of hydrogels, including the elastic and viscous modulus, have been studied in relation to temperature, time and deformation rate for the gelant solution. Also, the effect of the composition of hydrogels, including the polymer concentration, the weight ratio of the crosslinking agent, and the weight percentage of silica nanoparticles was considered in the study of rheological properties. Additionally, gelation time has been studied as one of the most important determining parameters of hydrogel during injection in porous medium.

Main Results: The results showed that with the passage of time and with increasing temperature, the expansion of the bond between xanthan polymer molecules and the cross-linking agent increases the elastic modulus. Moreover, the rheological strain test of the xanthan-based hydrogel illustrated that the viscoelastic properties in both samples A (base sample: polymer concentration 5000 ppm, weight ratio of crosslinking agent 0.15 with 0.05 wt. % of nanosilica) and B (control sample: polymer concentration 6500 ppm, weight ratio of crosslinking agent 0.18 with 0.03 wt. % of nanosilica) has a constant value up to 10% strain and in this region, the elastic modulus in both hydrogel samples is 40 times the viscous modulus. Therefore, the conducted rheological tests indicate that the elastic property of hydrogels based on xanthan polymer in the presence of silica nanoparticles and regardless of the type of their composition is dominant over the viscous property, and this indicates an increase in the strength of hydrogels for applied operations in the reservoir conditions. Thereby, due to having a higher polymer concentration and weight ratio of the cross-linking agent, sample B can withstand more strain than sample A without breaking. Finally, increasing the polymer concentration by altering its structure proved that the final strain of the hydrogel increased by 57% and it is strong against external forces.

*To whom correspondence should be addressed:
ajafari@modares.ac.ir

ارزیابی خواص رئولوژیکی هیدروژل‌های بر پایه پلیمر زانتان در حضور نانوذره

راضیه دستجانی فراهانی^۱، آرزو جعفری^{۱*}، محسن وفائی سفتی^{۱*}، ناصر اسدزاده^۱،
مهسا باغبان صالحی^۲

^۱دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه تربیت مدرس، تهران، ایران.
^۲گروه مهندسی نفت، پژوهشگاه شیمی و مهندسی شیمی ایران، تهران، ایران

چکیده

موضوع تحقیق: امروزه برای عملیات کنترل تولید آب در مخزن از تزریق هیدروژل استفاده می‌شود. از این‌رو، در این مطالعه سعی شده است که با توجه به مخازن ایران و به علت وجود مشکلات زیست‌محیطی در زمینه پلیمرهای سنتزی، ویژگی رئولوژیکی هیدروژل‌های بر پایه زانتان بررسی شود.

روش تحقیق: خواص گرانش‌کشسان هیدروژل‌ها شامل مدول کشسانی و گرانش نسبت به دما، زمان و نرخ تغییر شکل برای محلول ژلانت مورد مطالعه قرار گرفته است. همچنین تأثیر ترکیبات هیدروژل‌ها شامل غلظت پلیمر، نسبت وزنی عامل شبکه‌کننده و درصد وزنی نانوذرات سیلیکا در بررسی خواص رئولوژیکی مد نظر قرار گرفته است. علاوه بر این، زمان ژل شدن به عنوان یکی از مهم‌ترین پارامترهای تعیین‌کننده هیدروژل در طول تزریق در محیط متخلخل بررسی شده است.

نتایج اصلی: نتایج نشان دادند که با گذشت زمان و با افزایش دما، گسترش پیوند بین مولکول‌های پلیمر زانتان و عامل شبکه‌کننده سبب افزایش مدول کشسانی می‌شود. علاوه بر این، آزمون رئولوژیکی کرنش هیدروژل بر پایه زانتان نشان داد که ویژگی گرانش‌کشسان در هر دو نمونه A (نمونه مبنای غلظت پلیمر ۵۰۰ ppm، نسبت وزنی عامل شبکه‌کننده ۰/۱۵ همراه با ۰/۰۵ درصد وزنی نانوسیلیکا) و B (نمونه شاهد: غلظت پلیمر ۶۵۰۰ ppm، نسبت وزنی عامل شبکه‌کننده ۰/۱۸ همراه با ۰/۰۳ درصد وزنی نانوسیلیکا) تا کرنش ۱۰٪ مقدار ثابتی داشته و در این ناحیه، مدول کشسانی در هر دو نمونه هیدروژل ۴۰ برابر مدول گرانش آن‌ها است. بنابراین، آزمون‌های رئولوژیکی انجام گرفته حاکی از آن است که خاصیت کشسانی هیدروژل‌های مبتنی بر پلیمر طبیعی زانتان در حضور نانوذرات سیلیکا و صرف‌نظر از نوع ترکیبات آن‌ها بر خاصیت گرانش غالب بوده و این امر نشان‌دهنده افزایش استحکام هیدروژل‌ها برای عملیات کاربردی در شرایط مخزن است. بنابراین، نمونه B به دلیل دارا بودن غلظت پلیمر و نسبت وزنی عامل شبکه‌کننده بیشتر، نسبت به نمونه A کرنش بیشتری را بدون شکستن می‌تواند تحمل کند. در نهایت، افزایش غلظت پلیمر با تغییر ساختار آن ثابت کرد که کرنش نهایی هیدروژل حدود ۵۷ درصد افزایش پیدا کرده و در برابر نیروهای خارجی اعمال شده مستحکم است.

کلمات کلیدی

رئولوژی

هیدروژل

پلیمر

صمغ زانتان

نانوذره

*مسئول مکاتبات:

ajafari@modares.ac.ir

۱ مقدمه

مخازن نفتی به‌عنوان منابع اصلی انرژی در سراسر جهان مورد استفاده قرار می‌گیرند. با این حال، عملکرد این مخازن پس از گذشت زمان به‌دلیل کاهش فشار و کاهش نرخ تزریق آب به مخازن، کاهش می‌یابد. این موضوع ممکن است منجر به افزایش میزان آب تولیدی شود که باعث افزایش هزینه‌های تولید و کاهش بهره‌وری می‌شود. بنابراین، کنترل جریان آب تولیدی از مخازن نفتی بسیار مهم است. یکی از روش‌های مؤثر در کنترل جریان آب تولیدی به کار رود. با جذب آب، حجم هیدروژل‌ها و باعث کاهش نرخ تولید آب می‌شود. هیدروژل‌ها می‌توانند به‌عنوان عامل کنترل‌کننده فشار در مخازن نفتی نیز به کار روند. با جذب آب، حجم هیدروژل‌ها افزایش یافته و فشار در مخزن نیز افزایش می‌یابد که می‌تواند باعث کاهش نرخ تولید آب شود. هدف اصلی از تزریق مواد پلیمری به مخازن نفتی، انسداد جریان آب از کانال‌هایی با نفوذپذیری بالا بدون صدمه‌زدن به نواحی تولیدی نفت است [۲]. ژل پلیمرها توانایی قابل توجهی در کاهش نفوذپذیری آب نسبت به نفوذپذیری نفت در چاه‌های تولیدی و همچنین کنترل میزان سیال منشعب‌شده در عمق (Diverted fluid at depth) را دارند [۳]. هیدروژل‌های پلیمری به دلایلی اعم از قیمت مناسب، پمپاژ آسان و توانایی نفوذپذیری بالا در مخازن به‌عنوان یکی از مؤثرترین روش‌های شیمیایی استفاده می‌شود [۴]. امروزه یکی از برنامه‌های بازیافت نفت استفاده از پلیمرهای محلول در آب همراه با عوامل شبکه‌کننده (Crosslinking agent) مناسب به‌عنوان عامل هدایت جریان است. بدین ترتیب، محلولی به نام ژلانت که ترکیبی از پلیمر و عامل شبکه‌کننده است، در محل مورد نظر تزریق شده و پس از طی زمان مناسب، به‌عنوان عامل انسدادکننده یا قطع‌کننده جریان آب تولیدی از چاه یا مخزن نفتی عمل می‌کند. همچنین، این هیدروژل‌ها در چاه‌های تزریقی و در مناطقی که جابه‌جایی نفت بسیار دشوار است، جهت بازیافت نفت بیشتر تزریق می‌شوند [۵، ۶]. به‌عنوان مثال، یافته‌های مطالعه پایداری امولسیون بر سینتیک و استحکام ژل‌های پلی‌آکریل‌آمید (Polyacrylamide) / پلی‌اتیل‌ایمین (Polyethylene imine) در محیط‌های با دما و شوری بالا ثابت کرده است که امولسیون شدن منجر به کاهش استحکام ژل و همچنین کاهش سرعت ژل شدن آن‌ها می‌شود [۷]. همچنین، داده‌های رئولوژیکی ژل‌های متشکل از پلی‌وینیل‌الکل (Polyvinyl alcohol) و پلی‌وینیل‌پیرولیدون (Polyvinylpyrrolidone)

در حضور عامل شبکه‌کننده آلی با اثبات ماهیت گرانش‌کشسان سامانه‌های ژل توسعه‌یافته، نشان داده است که ترکیب بهینه ژل‌ها، منجر به پایداری بهتر و بیشتر در محیط متخلخل شده و در نتیجه عملکرد قابل توجهی را در فرآیند کنترل آب در میادین نفتی به دنبال خواهد داشت [۸]. علاوه بر این، رفتار ژل شدن سامانه‌های ژل پلیمری با پلیمرهایی از جمله پلی‌آکریل‌آمید نیمه‌آب‌کافت‌شده، اتصال‌دهنده‌های متقابل آلی مانند هگزآمین (Hexamine) و هیدروکینون (Hydroquinone) با ترکیب نانوذرات سیلیس و آلومینا برای کاربرد در فرایند انسداد جریان آب در مخازن نفتی بررسی شده است [۹]. نتایج مشخص کرده است که نانوذرات با وجود اینکه بر زمان ژل شدن (Gelation time) تأثیرگذار نیستند، اما به‌طور قابل توجهی بر پایداری ژل تأثیرگذار هستند.

به‌طور کلی تاکنون، بیشتر از پلیمرهای آکریل‌آمید، پلی‌وینیل‌الکل و کربوکسی‌متیل‌سلولز (Carboxymethylcellulose) در تهیه هیدروژل‌های تزریقی برای انسداد جریان آب تولیدی از مخازن نفتی استفاده شده است [۱۰، ۱۱]. هیدروژل‌های مبتنی بر پلی‌آکریل‌آمید در سال‌های اخیر به‌عنوان مواد بالقوه برای فرایندهای انسداد آب در مخازن نفتی توجه قابل توجهی را به خود جلب کرده‌اند. این هیدروژل‌ها دارای خواص منحصربه‌فردی مانند ظرفیت جذب آب بالا، سینتیک ژل شدن قابل تنظیم و سازگاری با شرایط میدان نفتی هستند. با این حال، بررسی ادبیات موجود چندین شکاف تحقیقاتی را نشان می‌دهد که باید قبل از کاربرد گسترده آن‌ها در صنعت نفت مورد توجه قرار گیرند. در حالی که مطالعات متعدد اثربخشی کوتاه مدت هیدروژل‌های مبتنی بر پلی‌آکریل‌آمید را در فرایندهای انسداد جریان آب نشان داده‌اند، تحقیقات جامع در مورد عملکرد بلندمدت آن‌ها وجود ندارد. پایداری و دوام این هیدروژل‌ها تحت قرار گرفتن طولانی‌مدت در شرایط مخزن نامشخص است. همچنین، تحقیقات بیشتری برای ارزیابی عملکرد آن‌ها در دوره‌های طولانی‌مدت و ارزیابی سازوکارهای تخریب بالقوه مورد نیاز است. مشخصه هیدروژل‌های مبتنی بر پلی‌آکریل‌آمید برای درک روابط ساختار-ویژگی آن‌ها و بهینه‌سازی عملکرد آن‌ها بسیار مهم است. با این حال، مطالعات موجود اغلب بر روش‌های مشخص‌سازی محدودی تکیه می‌کنند که نمی‌توانند درک جامعی از مورفولوژی (Morphology)، تخلخل و خواص مکانیکی شبکه ژل ارائه کنند. برای پر کردن این شکاف باید از روش‌های تحلیلی پیشرفته مانند میکروسکوپ الکترونی پویشی (Scanning electron microscopy (SEM)، طیف‌سنجی تشدید مغناطیسی هسته (Nuclear magnetic resonance spectroscopy ((NMR)) و تحلیل‌های رئولوژیکی (Rheological analyses) استفاده کرد. هیدروژل‌های

بررسی ارتقای خواص رئولوژیکی هیدروژل‌های مبتنی بر پلیمر طبیعی زانتان برای کاربرد در مخازن نفتی جهت کنترل جریان آب تولیدی است. بدین منظور، از ترکیبات مختلف شامل غلظت پلیمر، نسبت وزنی عامل شبکه‌کننده و درصد وزنی نانوذره برای مطالعه و ارزیابی خواص گرانش‌کشسان هیدروژل‌ها نسبت به دما، زمان و نرخ برش استفاده شده است.

۲ بخش تجربی

۲-۱ مواد مورد استفاده

لیست کامل مواد مورد استفاده و مشخصات آن‌ها در مطالعه حاضر، در جدول ۱ ارائه شده است.

۲-۲ روش تهیه هیدروژل‌ها

با توجه به اهمیت تشکیل محلول یکنواخت ژلانت، ابتدا محلول پلیمری با غلظت یک درصد وزنی از صمغ زانتان و محلول ۰/۴ درصد وزنی از نانوذرات سیلیکا تهیه شد. استفاده از نانوذرات سیلیکا در تهیه هیدروژل‌ها باعث افزایش کارایی و عملکرد آن‌ها می‌شود [۱۴]. نانوذرات سیلیکا به دلیل دارا بودن سطح بالای خود، قابلیت جذب و نگهداری حجم بالای آب را دارند [۱۵]. علاوه بر این، نانوذرات سیلیکا به دلیل پایدار بودن در شرایط حرارت و فشار بالا، مناسب برای استفاده در

مبتنی بر پلی‌آکریل‌آمید باید سازگاری با سیالات مخزنی مختلف که در تولید نفت با آن مواجه می‌شوند، از جمله نفت خام، آب نمک و افزودنی‌های شیمیایی را نشان دهند. با این حال، اکثر مطالعات بر عملکرد هیدروژل در سامانه‌های آب خالص تمرکز دارند و از تأثیر سیالات مخزن بر سینتیک ژل، رفتار تورم و خواص مکانیکی غفلت شده است. تحقیقات بیشتری برای ارزیابی سازگاری این هیدروژل‌ها با سیالات مخزن مختلف برای اطمینان از اثربخشی آن‌ها در کاربردهای عملی مورد نیاز است.

از طرفی دیگر، با توجه به عملکرد پلیمرهای طبیعی، اهمیت بررسی آن‌ها در فرایندهای انسداد جریان آب از مخازن نفتی مطالعات گسترده و دقیقی را می‌طلبد. هیدروژل‌های مبتنی بر پلیمر زانتان، یکی از انواع هیدروژل‌های طبیعی هستند که به دلیل خواص ویژه‌ای که دارند، در کنترل جریان آب تولیدی بسیار مؤثر بوده [۱۲] و در عملیات ازدیاد برداشت نفت از مخازن نیز با کاهش کشش بین سطحی سبب بهبود راندمان بازیافت نفت می‌شوند [۱۳]. هیدروژل‌های مبتنی بر پلیمر زانتان، قابلیت تغییر مقاومت و نفوذپذیری را در حضور آب دارند، که می‌تواند به عنوان روش مؤثر در کنترل جریان آب تولیدی به کار رود. پلیمرهای طبیعی، دارای خواص جذب آب بالا هستند.

جدول ۱. مشخصات مواد مورد استفاده در تهیه هیدروژل‌ها

Table 1. Characteristics of materials used in the preparation of hydrogels.

Application	Company	Material
Preparation of hydrogel	TITRACHEM (Iran)	Xanthan gum
Crosslinking agent	Carlo Erba (Italy)	Chromium(III) acetate
Additive	Merck (Germany)	Nanosilica (15nm)
Additive	Merck (Germany)	Citric acid
Sodium Nanosil Montmorillonite (80nm)	Zhejiang Fenghong Clay Chemical (Japan)	Additive
Preparation of hydrogel	Merck (Germany)	Hydroxyethyl cellulose
Normal solution	Merck (Germany)	Sodium hydroxide
50%wt solution in water	Titracheme	Polyethyleneimine
Solvent	Bahrzola (Iran)	Distilled water

مخازن نفت و گاز هستند [۱۶]. این خصوصیت باعث مقاومت به تغییرات شدید دما و فشار در مخزن مورد استفاده می‌شود. همچنین، استفاده از نانوذرات سیلیکا در تهیه هیدروژل‌ها برای انسداد جریان آب با کاهش نسبت استفاده از مواد شیمیایی، باعث حفاظت از منابع آب شیرین و کمک به حفظ محیط زیست می‌شود. از این‌رو، محلول زانتان به مدت ۴۸ ساعت با همزن مکانیکی و محلول نانوسیلیکا به مدت ۲۴ ساعت با همزن مغناطیسی هم‌زده شدند. سپس به‌منظور

این ویژگی باعث می‌شود که هیدروژل تولیدشده با استفاده از پلیمر طبیعی، بتواند حجم زیادی از آب را جذب کرده و در مخازن نفتی به عنوان گیرنده جرم آب عمل کند. همچنین، پلیمرهای طبیعی قابل تجزیه بوده و در محدوده‌ای از شرایط محیطی به سادگی تجزیه می‌شوند. این عامل باعث می‌شود که هیدروژل تولید شده با استفاده از پلیمر طبیعی بتواند به راحتی حذف شده و در صورت نیاز، مخازن نفتی را ترک کند. بنابراین هدف از مطالعه حاضر به‌طور خاص،

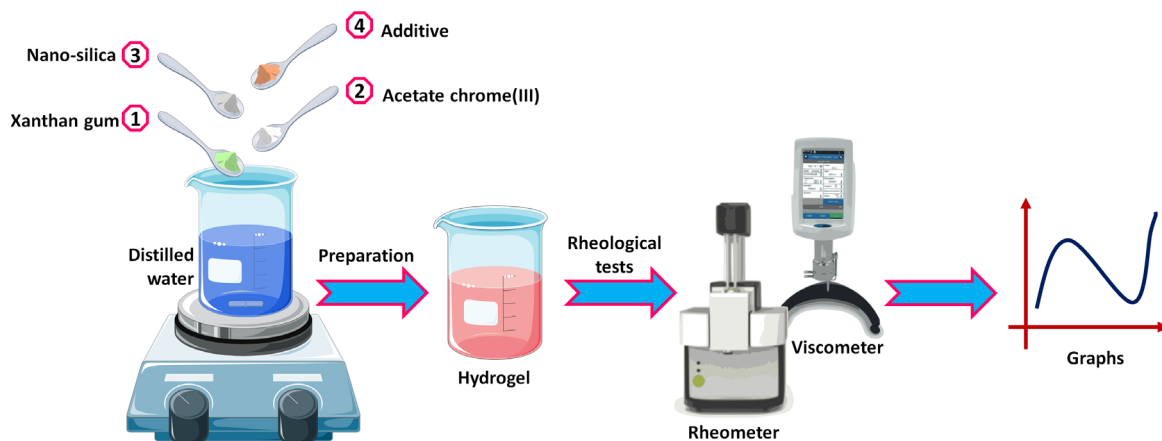
از مدول کشسانی و گرانیرو (Elastic and viscous moduli) برای محلول ژلانت بررسی شود. در واقع برای بررسی رئولوژی پلیمرهای شبکه‌شده دو روش کلی وجود دارد؛ که در روش محلول، ژلانت تحت جریان برشی واقع شده و میزان گرانیروی آن اندازه‌گیری می‌شود. برای اندازه‌گیری مدول‌های کشسانی و گرانیرو توسط دستگاه گرانیروسنج نوسانی، ژلانت را تحت جریان برشی متناوب با دامنه کوچک قرار داده و با توجه به نتایج، نوع ژل، رفتار و سازگاری آن در دما و زمان‌های مختلف تشکیل مشخص می‌شود. اما در روش دوم، خواص رئولوژیکی هیدروژل بررسی شده و تنش تسلیم آن توسط آزمون خزش (Creep test) محاسبه می‌شود. به کمک نمودارهای حاصل از آزمون‌های رئولوژی، پارامترهایی مثل گرانیروی، نقطه تسلیم، مدول‌های کشسانی و گرانیرو نمونه بدست آمده که با استفاده از آن‌ها رفتار رئولوژیکی ژلانت تحت تنش‌های مختلف مورد بررسی قرار می‌گیرد.

در این مطالعه خواص و ویژگی‌های رئولوژیکی ژلانت با استفاده از رئومتر دینامیکی صفحه - صفحه MCR501 (Anton-Paar) که قابلیت اندازه‌گیری دما (از ۱۵۰- تا ۱۰۰۰ درجه سلسیوس) در آزمون‌های رئولوژیکی (هم در حالت نوسانی و هم در حالت چرخشی) را دارد، اندازه‌گیری شده است. همچنین، تغییرات گرانیروی با تغییرات دما، زمان، تنش و تعیین زمان شبکه‌شدن عامل شبکه‌کننده، با استفاده از گرانیروسنج QC (Anton-Paar) که قابلیت مشخص کردن منحنی گرانیروی بر حسب زمان و همچنین تنش برشی بر حسب نرخ برش را در دمای معین دارد، بررسی شد. علاوه بر این، زمان بندش هیدروژل را نیز که یکی از مهم‌ترین عوامل تعیین‌کننده در طول تزریق و قرارگیری در محیط متخلخل محسوب می‌شود، می‌توان با استفاده از تقاطع نمودارهای مدول کشسانی و گرانیرو بر حسب زمان محاسبه کرد. در شکل ۱، طرح‌واره‌ای از مراحل

یکنواخت‌سازی، محلول زانتان در طول مدت ۲۴ ساعت به‌صورت ساکن قرار گرفته و محلول نانوذرات نیز به‌مدت ۱۵ دقیقه در معرض فراصوت میله‌ای (Probe) قرار گرفتند. در مرحله بعد، دو نمونه محلول ژلانت در غلظت‌های مختلف پلیمر، نسبت وزنی عامل شبکه‌کننده استات کروم (III) و افزودنی‌های دیگر توسط همزن مغناطیسی به مدت ۱۰ دقیقه تهیه شدند. نمونه A (غلظت پلیمر ۵۰۰۰ ppm، نسبت وزنی عامل شبکه‌کننده ۰/۱۵ همراه با ۰/۰۵ درصد وزنی نانوسیلیکا) به‌عنوان نمونه مبنا [۱۷] و نمونه B (غلظت پلیمر ۶۵۰۰ ppm، نسبت وزنی عامل شبکه‌کننده ۰/۱۸ همراه با ۰/۰۳ درصد وزنی نانوسیلیکا) به‌عنوان نمونه شاهد در این مطالعه انتخاب شده‌اند.

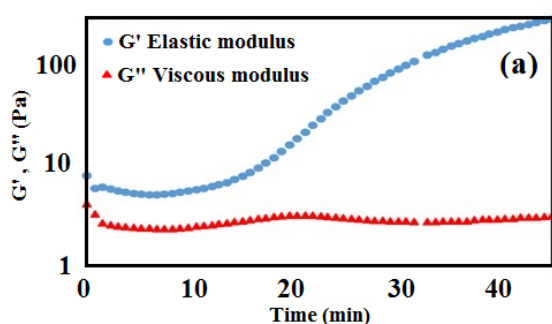
۳-۲ آزمایش‌های رئولوژیکی

در حقیقت، رئولوژی علم بررسی تغییر شکل مواد است که این تغییرات ناشی از اعمال تنش به آن‌ها است. مواد گرانیروکشسان مواد پلیمری هستند که هر دو رفتار گرانیرو و کشسانی را به‌صورت جدا یا همزمان در خود نشان می‌دهند. یکی از محدودیت‌های سامانه ژل، نفوذپذیری در محیط متخلخل است که قابل اصلاح و بهبود است. این محدودیت، محلول ژل را برای مدت زمان طولانی تحت برش قرار می‌دهد. از طرفی، با توجه به اینکه اثرات برش طولانی مدت در آزمون‌های ایستا قابل بررسی نیستند، بنابراین با استفاده از آزمون‌های رئولوژیکی می‌توان نرخ برش وارده بر سامانه ژل در طول فرایند تزریق و قرارگیری در محیط متخلخل را مورد بررسی قرار داد [۱۸]. با کمک آزمایش‌های رئولوژیکی می‌توان عملکرد و واکنش ماده را نسبت به دما، زمان و تغییر شکل آن نشان داد. همچنین استحکام و تغییر شکل هیدروژل‌های ساخته‌شده و پایداری آن‌ها را با تغییر شرایط محیطی به‌صورت تابعی از زمان و نرخ برش می‌توان اندازه‌گیری کرد. بنابراین باید خواص گرانیروکشسان هیدروژل‌ها اعم



شکل ۱ طرح‌واره‌ای از مراحل تهیه و انجام آزمایش‌های رئولوژیکی هیدروژل‌ها.
Figure 1. A schematic of the preparation and rheological tests of hydrogels.

همانند نمونه قبلی و به دلیل گسترش پیوندهای عرضی بین عامل شبکه‌کننده و پلیمر زانتان، بعد از گذشت حدود ۲۰ دقیقه در هیدروژل نمونه B نیز شاهد افزایش ناگهانی مدول کشسانی هستیم. شروع ناگهانی افزایش مدول کشسانی پس از ۳۵ دقیقه نشان دهنده تغییر در رفتار ماده است. مدول کشسانی که به عنوان مدول یانگ نیز شناخته می‌شود [۲۰]، معیاری برای سنجش سفتی یا مقاومت ماده در برابر تغییر شکل تحت تنش است. افزایش ناگهانی مدول کشسانی نشان‌دهنده این است که ماده به نقطه بحرانی رسیده است و شروع به سفت شدن می‌کند. این می‌تواند به دلیل واکنش‌های شیمیایی یا پیوندهای متقابل ناشی از پلیمر زانتان و استات کروم رخ دهد.

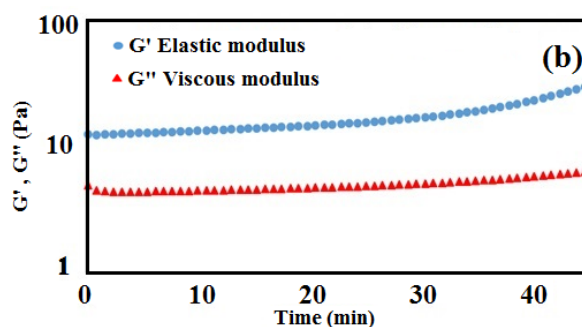


تهیه و انجام آزمون‌های رئولوژیکی هیدروژل‌ها ارائه شده است.

۳ نتایج و بحث

۳-۱ آزمون‌های رئولوژی ژلانت

مدول‌های کشسانی و گرانیرو نمونه‌های هیدروژل A (غلظت پلیمر ۵۰۰۰ ppm، نسبت عامل شبکه‌کننده ۰/۱۵ و درصد وزنی نانو ۰/۰۵) و B (غلظت پلیمر ۶۵۰۰ ppm، نسبت وزنی عامل شبکه‌کننده ۰/۱۸ و درصد وزنی نانو ۰/۰۳) به منظور تعیین زمان شروع واکنش تشکیل هیدروژل، در بسامد ثابت ۱ Hz تحت کرنش (Strain) ۱٪ و با قرارگرفتن در معرض رئومتر به مدت ۴۵ دقیقه اندازه‌گیری شده است. تغییرات مدول‌های کشسانی و گرانیرو هیدروژل‌های A و B به ترتیب در



شکل ۲ (a) تغییرات مدول کشسانی و گرانیرو هیدروژل A (غلظت پلیمر ۵۰۰۰ ppm - نسبت عامل شبکه‌کننده ۰/۱۵ و درصد وزنی نانو ۰/۰۵) و (b) هیدروژل B (غلظت پلیمر ۶۵۰۰ ppm - نسبت وزنی عامل شبکه‌کننده ۰/۱۸ و درصد وزنی نانو ۰/۰۳) در بسامد ۱ Hz.

Figure 2. (a) Changes in elastic and viscous modulus of hydrogel A (polymer concentration 5000 ppm - crosslinking agent to polymer ratio 0.15 and nano percentage 0.05) and (b) hydrogel B (polymer concentration 6500 ppm - crosslinking agent to polymer ratio 0.18 and nano percentage 0.03) at 1Hz frequency.

۳-۲ آزمون روبش دما

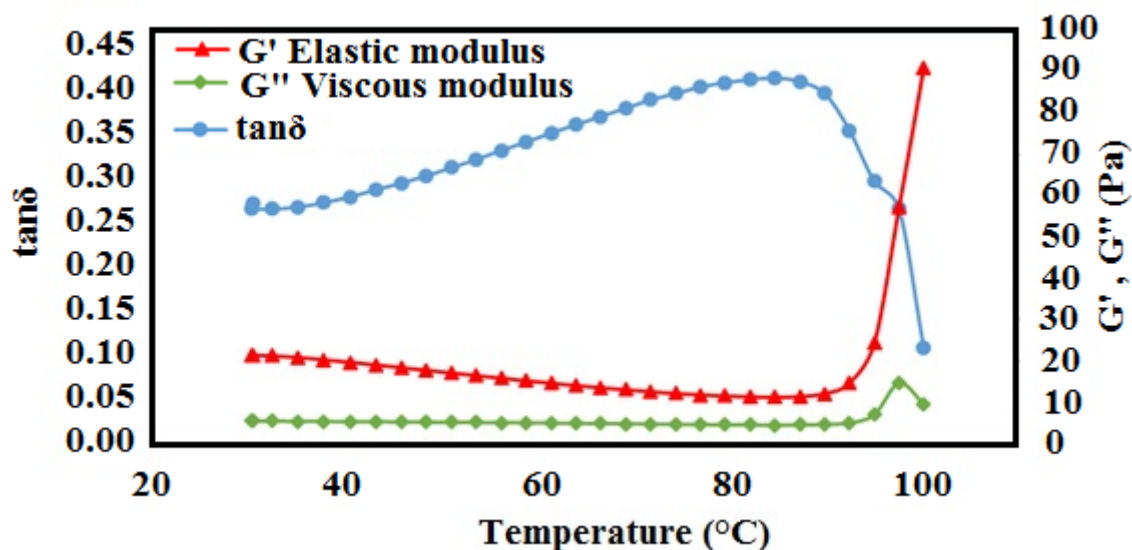
با توجه به اینکه زمان تشکیل هیدروژل با دما دارای رابطه مستقیم است و همچنین با در نظر گرفتن محدودیت‌های زمانی عملیات تزریق، محاسبه دمای شروع تشکیل ژل امری بسیار ضروری است. بنابراین برای بررسی این موضوع نیز، دمای نمونه A بلافاصله پس از تهیه توسط رئومتر از ۳۰ °C تا ۱۰۰ °C در بازه‌های ۲/۵ °C به‌طور پیوسته افزایش داده شد. با توجه به نتایج به‌دست‌آمده مطابق شکل ۳، مدول کشسانی هیدروژل مبتنی بر پایه زانتان تا دمای حدود ۹۰ °C روند کاهشی و سپس افزایشی را طی کرده است. کاهش مدول کشسانی در ابتدای واکنش ممکن است به دو دلیل رخ داده باشد. اولاً، برش وارده به ژلانت می‌تواند عاملی باشد که باعث کاهش مدول کشسانی شده است. در این حالت، نیروهای برشی به زنجیره‌های پلیمر وارد شده و باعث تغییر شکل آن‌ها می‌شود که منجر به کاهش مقاومت کشسانی آن‌ها می‌شود. ثانیاً، استات کروم (عامل شبکه‌کننده) در ابتدای واکنش سبب به هم‌زدن تجمع زنجیره‌های پلیمر می‌شود. این هم‌زدن باعث کاهش مقادیر مدول کشسانی آن‌ها می‌شود. علاوه‌براین، با افزایش دما، زنجیره‌های

شکل a۲ و b۲ در دمای ۶۰ °C نشان داده شده است. با توجه به نتایج به‌دست‌آمده، قبل از شروع زمان ژل‌شدن مقدار مدول گرانیرو بیشتر از مدول کشسانی بوده که پس از شروع این فرایند و طی برخورد این مدول‌ها با یکدیگر، مدول کشسانی به مقدار بسیار زیادی بالاتر از مدول گرانیرو است [۱۹]. علت عدم مشاهده زمان پیش از آغاز واکنش در شکل a۲ میزان کم زمان شروع واکنش در ابتدای آزمایش است که مدول گرانیرو مقدار کمی پایین‌تر از مدول کشسانی است. اما بعد از طی زمانی حدود ۱۵ دقیقه از شروع آزمایش، مدول کشسانی شروع به افزایش کرده و از مدول گرانیرو به‌صورت ناگهانی فاصله زیادی گرفته است. دلیل این مقدار افزایش، ایجاد پیوندهای عرضی در مولکول‌های صمغ زانتان و عامل شبکه‌کننده (استات کروم III) است که در نهایت منجر به ایجاد هیدروژلی مستحکم با خاصیت کشسانی شده است. همچنین با توجه به اینکه غلظت پلیمر و نسبت وزنی عامل شبکه‌کننده هیدروژل نمونه B نسبت به نمونه A بیشتر است، بنابراین زمان شروع واکنش آن بسیار سریع طی شده و به همین علت در ابتدای آزمون، مدول‌ها فاصله زیادی از یکدیگر داشته‌اند. اما

در نتیجه دستیابی به ساختار مناسب اتفاق می‌افتد. مدول کشسانی یکی از خصوصیات مهم مکانیکی مواد است که نشان‌دهنده انعطاف‌پذیری مواد در برابر تغییر شکل است و افزایش مدول کشسانی به معنی افزایش سختی و استحکام مواد است. بنابراین، نانوذرات سیلیکا با تشکیل پیوندهای بین مولکول‌های زانتان و استات کروم منجر به افزایش مدول کشسانی در دمای 90°C شده است. از طرفی با توجه به دارا بودن خصوصیت تحمل دمای بالای نانوذرات سیلیکا، در دمای 90°C ، این نانوذرات سبب قوی‌تر شدن پیوندهای بین مولکولی زانتان و استات کروم شده و در نتیجه ساختار مواد سخت‌تر و استحکام بیشتری پیدا می‌کند. بنابراین، نانوذرات سیلیکا با تشکیل پیوندهای بین مولکول‌های زانتان و استات کروم، سبب بهبود در خصوصیات مکانیکی

پلیمری در ساختار هیدروژل محکم‌تر شده و سبب حرکت آزادانه‌تر آن‌ها و کاهش سفتی شده که این امر نیز کاهش مدول کشسانی را در پی داشته است. از طرفی دیگر، با اتصال زنجیره‌های پلیمر به یکدیگر توسط عامل شبکه‌کننده، نقطه قابل‌توجه دیگری برای تغییر خواص فزودنی پدیده رخ می‌دهد. در این حالت، زنجیره‌های پلیمر به یکدیگر متصل شده و سبب افزایش ناگهانی مدول کشسانی ناشی از تغییر در ساختار داخلی یا رفتار متورمی آن‌ها می‌شود. به‌طور کلی، کاهش و سپس افزایش ناگهانی مدول کشسانی در این واکنش به دو عامل برش وارده به ژلانت و هم‌زدن تجمع زنجیره‌های پلیمر توسط استات کروم بستگی داشته است.

با توجه به اینکه پیوندهای هیدروژنی بسیار ضعیف



شکل ۳ تغییر مدول کشسانی و گرانش نمونه A (غلظت پلیمر ۵۰۰۰ ppm - نسبت عامل شبکه‌کننده به پلیمر ۱۵/۰ و درصد وزنی نانو ۰/۰۵) با افزایش دما.

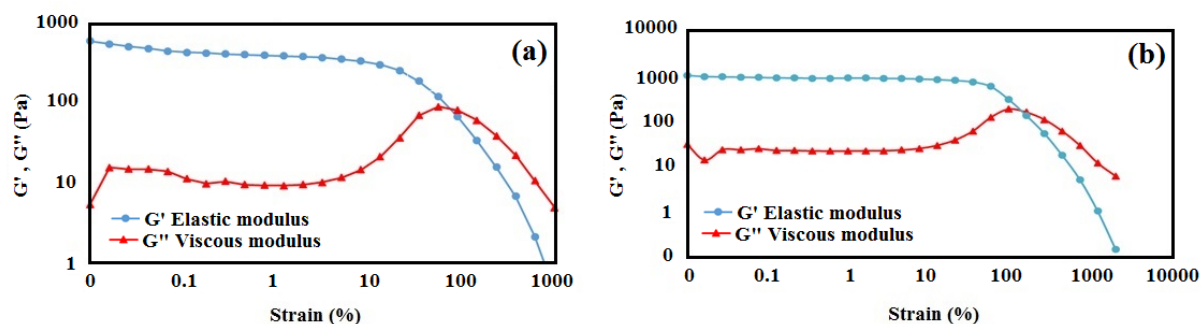
Figure 3. Change of elastic and viscous modulus of sample A (polymer concentration 5000ppm - ratio of crosslinking agent to polymer 0.15 and nano percentage 0.05) with increasing temperature.

مواد، به‌ویژه افزایش مدول کشسانی را در پی داشته است. همچنین قابل‌توجه است که در نمودار شکل ۳، برای مشاهده خصوصیات حرارتی و رفتار حرارتی مواد، تغییرات فشار به تغییرات دما با تانژانت سیگما نشان داده شده است.

۳-۳ آزمون روبش کرنش هیدروژل بر پایه زانتان

تعیین حداکثر میزان تغییر شکل هیدروژل بدون ایجاد شکست داخل محیط متخلخل، یکی از مهم‌ترین خواص آن‌ها است. از این‌رو، میزان روبش برحسب کرنش خواص گرانش‌کشسان دو نمونه هیدروژل A و B به کمک گرانش‌سنج و پس از نگه‌داری به مدت ۲۴ ساعت در دمای 60°C اندازه‌گیری شده است. به دلیل حساسیت دمایی صمغ زانتان و تغییر ساختار زانتان

هستند و با در نظر گرفتن این نکته که شاخه‌های پلیمری زانتان توسط این پیوندها به هم وصل شده‌اند، لذا موقع اعمال برش به سامانه به راحتی شکسته شده و تحت نرخ برشی کم، پیوند هیدروژنی دوباره ایجاد شده و گرانشی به حالت اولیه برمی‌گردد [۲۱]. بنابراین نظر به اینکه مدول گرانش از ابتدای آزمون پایین‌تر از مدول کشسانی است، بنابراین عمل ژل‌شدن شروع شده است. اما با افزایش دما و به دنبال آن تشکیل پیوندهای بیشتر بین مولکول‌های زانتان و استات کروم III، مدول کشسانی در دمای 90°C افزایش یافته است. همچنین، نانوذرات سیلیکا با تشکیل پیوندهای بین مولکول‌های زانتان و استات کروم وارد فرایند ساختاردهی شده‌اند. ساختاردهی به این معناست که بهبودی در خصوصیات مکانیکی مواد

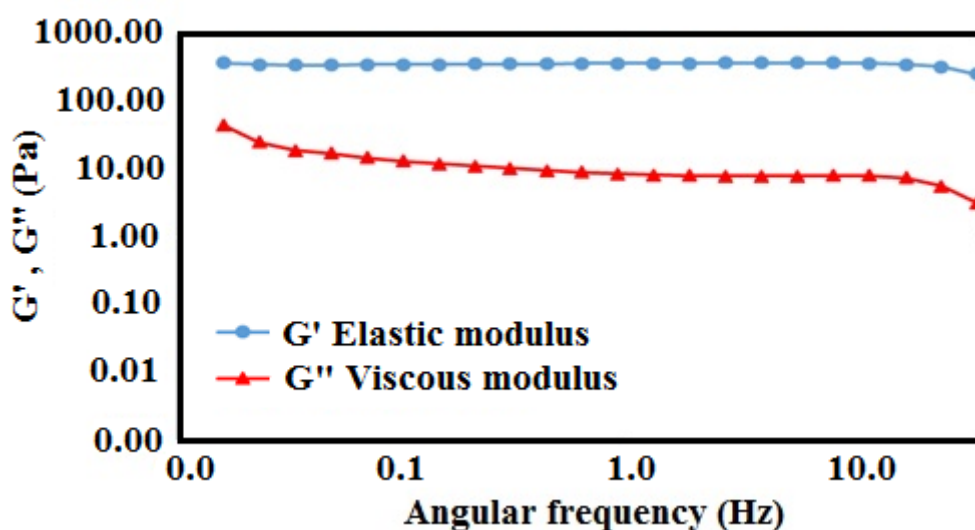


شکل ۴ آزمون روبش کرنش (a) نمونه ژل A (غلظت پلیمر ۵۰۰۰ ppm - نسبت عامل شبکه‌کننده به پلیمر ۰/۱۵ و درصد وزنی نانو ۰/۰۵) و (b) نمونه ژل B (غلظت پلیمر ۶۵۰۰ ppm - نسبت عامل شبکه‌کننده به پلیمر ۰/۱۸ و درصد وزنی نانو ۰/۰۳) در بسامد ۱ Hz
Figure 4. Strain sweep test (a) gel sample A (polymer concentration 5000 ppm - crosslinking agent to polymer ratio 0.15 and nano percentage 0.05) and (b) gel sample B (polymer concentration 6500 ppm - crosslinking agent to polymer ratio 0.18 and nano percentage 0.03) at 1Hz frequency.

حدود ۱۵۷٪ است که در این میزان از کرنش، هیدروژل می‌شکند. از مقایسه نتایج حاصل‌شده می‌توان دریافت که با افزایش غلظت پلیمر و نسبت وزنی عامل شبکه‌کننده، که افزایش تعداد پیوندهای عرضی بین آن‌ها را به دنبال داشته است، خاصیت کشسانی بر خاصیت گرانش هیدروژل غالب شده و هیدروژل بدون شکسته و پاره شدن کرنش بیشتری را می‌تواند تحمل کند. به‌علاوه، با افزایش غلظت زانتان، تحرک زنجیره‌های آن کاهش یافته و قدرت یونی که باعث پایداری صورتبندی مارپیچی (Helical conformation) مولکول‌ها می‌شود، افزایش می‌یابد. بنابراین، دمای تغییر ساختار آن از حالت مارپیچی (Helical) به حالت پیچشی (Coil) به دماهای بالاتر منتقل می‌شود [۲۳]. در نتیجه، می‌توان بیان کرد که نمونه B نسبت به نمونه A، استحکام بیشتری در برابر کرنش وارد شده دارد.

در دمای ۷۵ °C [۲۲]، دمای پایه آزمایش‌ها در دمای نزدیک به آن و روی ۶۰ °C تنظیم شده است.

با توجه به نمودار لگاریتمی شکل a۴، می‌توان در ناحیه گرانش‌کشسان خطی (کرنش‌های کمتر از ۱۰٪) مشاهده کرد که مقادیر خواص گرانش‌کشسان هیدروژل نمونه A تا حدودی ثابت هستند. در این ناحیه، مدول کشسانی ۴۰ برابر مدول گرانش است که نشان‌دهنده غالب بودن خاصیت کشسانی هیدروژل بر خاصیت گرانش آن است. با افزایش کرنش به بیش از ۱۰٪ (خارج از محدوده گرانش‌کشسان خطی)، مقادیر خواص گرانش‌کشسان هیدروژل A کاهش یافته و مدول کشسانی آن پایین‌تر از مدول گرانش است. همان‌طور که در شکل a۴ نشان داده شده است، کرنش نهایی هیدروژل نمونه A تقریباً ۹۹/۹٪ است. در هیدروژل نمونه B (شکل b۴) در ناحیه گرانش‌کشسان خطی مشاهده می‌شود که مقادیر خواص گرانش‌کشسانی همانند نمونه A هستند، اما خارج از این محدوده کرنش نهایی آن در



شکل ۵ تغییرات مدول کشسانی و گرانش با تغییر بسامد زاویه‌ای در نمونه هیدروژل A (غلظت پلیمر ۵۰۰۰ ppm - نسبت عامل شبکه‌کننده به پلیمر ۰/۱۵ و درصد وزنی نانو ۰/۰۵)
Figure 5. Changes of elastic and viscous modulus with angular frequency change in hydrogel sample A (5000 ppm polymer concentration - 0.15 crosslinking agent to polymer ratio and 0.05 nano percent).

۳-۴ آزمون روبش بسامد هیدروژل بر پایه زانتان

بررسی‌های آزمون روبش بسامد تأییدکننده کاهش وابستگی خواص گرانروکشسان به بسامد با تشکیل هیدروژل است. به عبارت بهتر، خطی شدن مقادیر خاصیت گرانروکشسان با افزایش بسامد نشان‌دهنده تشکیل ساختار سه‌بعدی هیدروژل است. به همین منظور، خواص گرانروکشسان هیدروژل نمونه A (نمونه مینا) پس از تهیه و قرار گرفتن در معرض دمای 60°C به مدت ۲۴ ساعت، به کمک گرانروسنج در بسامد 0.01 تا حدود ۳۵ هرتز در کرنش 1% اندازه‌گیری شد که در شکل ۵ تغییرات آن‌ها با افزایش بسامد زاویه‌ای نشان داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، با افزایش بسامد، خاصیت گرانروکشسان هیدروژل تقریباً ثابت بوده و مدول کشسانی بیشتر از مدول گرانو است.

۴ نتیجه‌گیری

در این پژوهش، هدف اصلی بررسی خواص رئولوژیکی هیدروژل‌های مبتنی بر پلیمر طبیعی صمغ زانتان در حضور نانوذرات سیلیکا است. بدین منظور، اثر ترکیبات دو نمونه هیدروژل A (غلظت پلیمر 5000 ppm ، نسبت

عامل شبکه‌کننده به پلیمر 0.15 و درصد وزنی نانوذره 0.5) و B (غلظت پلیمر 500 ppm ، نسبت وزنی عامل شبکه‌کننده به پلیمر 0.18 و درصد وزنی نانوذره 0.3) مورد مطالعه قرار گرفته که نتایج به‌دست‌آمده به قرار زیر است:

* با گذشت زمان و به علت تشکیل پیوندهای عرضی بین مولکول‌های پلیمر و عامل شبکه‌کننده، هیدروژل خاصیت کشسانی پیدا می‌کند.

* افزایش دما ثابت کرد که گسترش بیشتر پیوندهای بین مولکول‌های زانتان و عامل شبکه‌کننده منجر به افزایش خاصیت کشسانی هیدروژل‌ها می‌شود.

* خواص گرانروکشسانی هیدروژل‌ها در محدوده کرنش 10% مقدار ثابت و معینی داشته و در این ناحیه خاصیت کشسانی بر خاصیت گرانو غالب است.

* افزایش غلظت پلیمر زانتان منجر به استحکام بیشتر هیدروژل و در نتیجه تحمل میزان کرنش بیشتر آن می‌شود.

* ثابت و خطی شدن مقادیر خاصیت گرانروکشسان با افزایش بسامد نشان‌دهنده تشکیل هیدروژلی با ساختار سه‌بعدی است.

مراجع

- [1] Bedaiwi E., Al-Anazi B., Al-Anazi A. and Païman A., Polymer Injection for Water Production Control through Permeability Alteration in Fractured Reservoir, *Nafta*, 60(4), 221-231, 2009.
- [2] Moradi-Araghi A., A Review of Thermally Stable Gels for Fluid Diversion in Petroleum Production, *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 26(1), 1-10, 2000.
- [3] Imqam A., Bai B., Xiong C., Wei M., Delshad M. and Sepehrnoori K., Characterisations of Disproportionate Permeability Reduction of Particle Gels through Fractures, in *SPE Asia Pacific Oil & Gas Conference and Exhibition*, 2014.
- [4] El-Karsani K. S. M., Al-Muntasheri G. A. and Hussein I. A., Polymer Systems for Water Shutoff and Profile Modification: A Review over the Last Decade, *SPE Journal*, 19(01), 135-149, 2014.
- [5] Wu Q. H., Ge J. J., Ding L. and Zhang G. C., Unlocking the Potentials of Gel Conformance for Water Shutoff in Fractured Reservoirs: Favorable Attributes of the Double Network Gel for Enhancing Oil Recovery, *Petroleum Science*, 20(2), 1005-1017, 2023.
- [6] Elaf R., Ben-Ali A., Saad M., Hussein I. A., Nimir H. and Bai B., Biodegradable Preformed Particle Gel (PPG) Made of Natural Chitosan Material for Water Shut-Off Application, *Polymers*, 15(8), 1961, 2023.
- [7] Sultan A. S., Stability of PAM/PEI Emulsified Gels under HTHS Conditions for Water Shut-Off Treatment, *Journal of Petroleum Exploration and Production Technology*, 9, 2027-2037, 2019.
- [8] Reena., Kumar A., Mahto V. and Choubey A. K., Synthesis and Characterization of Cross-linked Hydrogels Using Polyvinyl Alcohol and Polyvinyl Pyrrolidone and Their Blend for Water Shut-Off Treatments, *Journal of Molecular Liquids*, 301, 112472, 2020.
- [9] Shehbaz S. M. and Bera A., Effects of Nanoparticles, Polymer and Accelerator Concentrations, and Salinity on Gelation Behavior of Polymer Gel Systems for Water Shut-Off Jobs in Oil Reservoirs, *Petroleum Research*, 8(2), 234-243, 2022.
- [10] Abidin A. Z., Puspasari T. and Nugroho W. A., Polymers for Enhanced Oil Recovery Technology, *Procedia Chemistry*, 4, 11-16, 2012.
- [11] Ahmed E. M., Hydrogel: Preparation, Characterization, and Applications: A Review, *Journal of Advanced Research*, 6(2), 105-121, 2015.
- [12] Ahmad S., Ahmad M., Manzoor K., Purwar R. and Ikram S., A Review on Latest Innovations in Natural Gums Based Hydrogels: Preparations & Applications, *International Journal of Biological Macromolecules*, 136, 870-890, 2019.
- [13] Asadzadeh N., Ahmadlouydarab M. and Haddad A. S., Effects of Temperature and Nanofluid Type on the Oil Recovery from a Vertical Porous Media in Antigravity Fluid Injection, *Chemical Engineering Research and Design*, 193, 394-408, 2023.
- [14] Yang J., Deng L. H., Han C. R., Duan J. F., Ma M. G., Zhang X. M., Xu F. and Sun R. C., Synthetic and Viscoelastic Behaviors of Silica Nanoparticle Reinforced Poly (acrylamide) Core-Shell Nanocomposite Hydrogels, *Soft Matter*, 9(4), 1220-1230, 2013.
- [15] Shin J. H., Metzger S. K. and Schoenfish M. H., Synthesis of Nitric Oxide-Releasing Silica Nanoparticles, *Journal of the American Chemical Society*, 129(15), 4612-4619, 2007.
- [16] Dezfuli M. G., Jafari A. and Gharibshahi R., Optimum Volume Fraction of Nanoparticles for Enhancing Oil Recovery by Nanosilica/Supercritical CO₂ Flooding in Porous Medium, *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 185, 106599, 2020.
- [17] Dastjani-Farahani R., Vafaie-Sefti M., Jafari A. and Baghban-Salehi M., Laboratory Investigation of the Effect of Effective Parameters on Gelation Time/Stability/Viscosity of Xanthan-Based Hydrogels in Water Production Control Operations, *Journal of Oil and Gas Exploration & Production*, 1397(157), 2018.
- [18] Dolan D., Thiele J. and Willhite G., Effects of pH and Shear on the Gelation of a Cr (III)-Xanthan System, *SPE production & facilities*, 13(02), 97-103, 1998.
- [19] Oppong F. K., Coussot P. and de Bruyn J. R., Gelation on the Microscopic Scale, *Physical Review E*, 78(2), 021405, 2008.
- [20] Giraud S. and Canel J., Young's Modulus of Some SOFCs Materials as a Function of Tem-

perature, Journal of the European Ceramic Society, 28(1), 77-83, 2008.

[21] Darley H. and Gray G., Composition and Properties of Drilling and Completion Fluids, Gulf Professional Publishing, 1988.

[22] Bejenariu A., Popa M., Le Cerf D. and Picton L., Stiffness Xanthan Hydrogels: Synthesis, Swelling Characteristics and Controlled Release Properties, Polymer bulletin, 61(5), 631-641, 2008.

[23] Bejenariu A., Popa M., Picton L. and Le Cerf D., Effect of Concentration, pH and Temperature on Xanthan Conformation: A Preliminary Study before Crosslinking, Revue Roumaine de Chimie, 55(2), 147-152, 2010.