

## ذرات ویسکوالاستیک از پیش ساخته هیدروژل Co[AM-AMPS]/PEI با تورم هوشمند و استحکام ساختاری بالا

فرزین سقندلی<sup>۱</sup>، مهسا باغبان صالحی<sup>۲\*</sup>، وحید تقی خانی<sup>۱</sup>

<sup>۱</sup> دانشکده مهندسی شیمی و نفت، دانشگاه صنعتی شریف، تهران، ایران

<sup>۲</sup> پژوهشکده مهندسی نفت، پژوهشگاه شیمی و مهندسی شیمی، تهران، ایران

Email: m.bsalehi@ccerci.ac.ir

### چکیده

تولید آب از مخازن نفتی یکی از چالش‌های مهم در توسعه این مخازن است. در بین روش‌های متفاوت برای کنترل تولید آب، استفاده از هیدروژل‌ها یک روش مقرون به صرفه به شمار می‌رود اما به دلیل وجود ضعف در استحکام مکانیکی، استفاده از آنها با محدودیت‌هایی روبه‌رو شده است. از این رو هیدروژل‌های پیش ساخته با توجه به مزیت‌های آن نسبت به سایر ژل‌ها، مورد توجه قرار گرفته‌اند. با هدف غلبه بر مشکلات ناشی از شرایط سخت مخازن مانند دما و شوری بالا، روش پژوهش حاضر نخست برپایه طراحی و ساخت شبکه سه بعدی هیدروژل با استفاده از پلیمرهای آکریل آمید و ۲-آکریل آمیدو-۲-متیل پروپان سولفونیک اسید و پلی اتیلن ایمین به عنوان عامل شبکه ساز و در نهایت تحلیل داده‌ها و تعیین ترکیب هیدروژل است. به بیانی دیگر علاوه بر استفاده از بررسی آزمون تورم، رئولوژی و ریخت‌شناسی هیدروژل از پیش ساخته شده، فرضیه نقش مستقیم عامل شبکه ساز در افزایش چگالی اتصالات عرضی شبکه‌ی پلیمری بررسی شده است و مقدار بهینه شبکه ساز تعیین و ترکیب نسبت AM/AMPS، ۵،۵ و ۰،۱ درصد وزنی از عامل شبکه ساز معرفی شد. نمونه ساخته شده قادر است ۱۹ تا ۱۵ برابر وزن اولیه خود به ترتیب در آب مقطر و آب شور متورم شود. شایان توجه است نمونه ۷-متورم دارای مدول الاستیک ۱۸ KPa بوده و توانایی حفظ ساختار ویسکوالاستیک تا کرنش ۳۵٪ را دارا است. بر اساس نتایج حاصل، افزایش مقدار عامل شبکه ساز صرفاً نمی‌تواند باعث افزایش استحکام مکانیکی هیدروژل شود و افزایش اتصالات شبکه‌ای وابسته به مقدار زنجیره‌های پلیمری آزاد است.

**واژگان کلیدی:** ذرات هیدروژل از پیش ساخته، کopolymer شبکه ای شده، کنترل تولید آب، کاهش نامتجانس تراوایی، رئولوژی.

## مقدمه

به طور کلی بهبود و افزایش کارآمدی فرایند تولید و ازدیاد برداشت در مخازن نفت و گاز به عنوان منابع ملی، مستلزم سرمایه‌گذاری کلان است. مطالعات و بررسی‌ها نشان می‌دهد که با توجه به تعدد میادین تحت تزریق آب در کشور، در بسیاری از موارد به دلیل عدم یکنواختی شرایط مخزن و همچنین عدم کنترل و هدایت جبهه آب تولیدی، تولید آب ناشی از آب تزریقی، افزایش یافته است. وجود شوری قابل توجه در آب تولیدی علاوه بر ایجاد مشکلات نظیر خوردگی، خرابی تجهیزات سرچاهی مشکل مهمی برای محیط‌زیست نیز به حساب می‌آید. به علاوه تولید آب اضافی هزینه‌های مربوط به جداکننده‌های آب و نفت را افزایش داده و باعث افزایش گرادیان فشار بین انتها و ابتدای چاه شده و کاهش دبی حجمی نفت/گاز از مخزن به چاه تولیدی را به همراه خواهد داشت [۱-۲]. از این رو کنترل تولید آب به چالشی مهم از نظر مالی و محیط‌زیستی برای صنایع نفت تبدیل شده است. روش‌های شیمیایی و مکانیکی مختلفی برای مقابله با این پدیده پیشنهاد شده است. روش‌های مکانیکی معمولاً گران هستند و نیاز به تأسیسات سرچاهی در محل عملیات دارند. روش‌های شیمیایی مختلفی نیز برای عملیات انسداد و مدیریت تولید آب وجود دارد که ترکیب، فرایند ساخت و عملکرد این مواد وابسته به شرایط عملیاتی، جنس و عامل آبدهی در مخازن بستگی دارد و چون این شرایط برای تمام مخازن نفتی دنیا یکسان نیست، راه‌کارهای اختصاصی برای هر کشور و یا هر منطقه ضرورت دارد. یکی از روش‌های شیمیایی متداول برای جلوگیری از تولید آب اضافی، استفاده از سامانه ژل‌های پلیمری است که امروزه به‌طور گسترده‌ای در جهان و همچنین در منطقه خاورمیانه بکار گرفته شده و نتایج موفقیت‌آمیزی هم به همراه داشته است. وجود پارامترهای زیاد تأثیرگذار بر موفقیت ژل‌های پلیمری و ضعف نسبی آن‌ها در مخازن با دمای بالا موجب شده است مطالعات در خصوص کاربرد هیدروژل‌ها در این زمینه طی سال‌های اخیر مورد توجه محققان قرار بگیرد [۳-۴]. هیدروژل‌ها به عنوان مواد پلیمری با ساختار سه‌بعدی، به دلیل امکان

گسترده در مهندسی ساختار و بهینه‌سازی ویژگی‌های آن، کاربردی گسترده در صنایع مختلف مانند داروسازی و رسانش دارو، پزشکی، مهندسی بافت، محیط زیست، کشاورزی و نفت یافته است [۵-۶]. ژل‌ها معمولاً شامل یک یا چند پلیمر و مونومر و یک یا چند عامل شبکه‌ساز هستند که در آب محلول می‌باشند [۷]. مهم‌ترین مزیت‌های هیدروژل‌ها که موجب توجه ویژه به این مواد در امور پژوهشی و صنایع مختلف شده است عبارتند از: طول عمر بالا، زیست سازگاری، سادگی در فرآیند ساخت و مسائل اقتصادی [۸-۹]. در تحقیقات انجام شده نتایج مثبتی در مورد استفاده از هیدروژل‌ها در زمینه ازدیاد برداشت نفت دیده شده است، بخصوص در مورد حل مشکل تولید آب اضافی در چاه‌های نفتی کارایی ژل‌های پلیمری به اثبات رسیده است [۱۰]. از زمان اولین عملیات موفق تزریق ژل، روش‌های مختلفی برای تزریق ژل پیشنهاد شده است و تکنولوژی‌های متنوعی در رابطه با تزریق ژل معرفی شده است، از جمله ژل‌های درجا، ژل‌های پیش‌ساخته و ژل‌های کلونیدی، میکروژل‌های حساس به دما و شوری و ... [۱۱]. در روش ژل‌های درجا ژلانت به درون مخزن یا چاه تزریق می‌شود و ژل شدگی درون چاه و تحت تأثیر دما، فشار، شوری، pH و تنش‌های درون چاه رخ می‌دهد. علیرغم اینکه ژل‌های درجا در ابتدا به صورت گسترده در صنعت مورد استفاده قرار می‌گرفتند، اما به علت نقص‌های این تکنیک استفاده از آن به مرور زمان کاهش یافته است. در این روش به دلیل مواجهه محلول ژل درجا با مایعات درون چاه، ترکیب درصد و گرانیوی تغییر می‌کند، با توجه به افزایش گرانیوی ژل در مقایسه با ژلانت، در تزریق ژل‌های درجا می‌بایست زمان تشکیل ژل قابل کنترل باشد چراکه عمق نفوذ ژلانت به منطقه مورد نظر تابع گرانیوی و زمان بندش ژل است علاوه بر آن خواص ژلانت و در نتیجه ژل حاصل بر اثر تنش و برش وارده بر آن در حین عملیات تزریق، تغییر می‌کند. با توجه به محدودیت کاربردهای ژل‌های درجا در سال‌های اخیر مطالعه بر روی هیدروژل‌های از پیش تشکیل شده (PPG) برای فناوری کنترل همزمان مورد توجه قرار گرفته است [۱۲]. در فرآیند استفاده از PPG، ژل بیرون از چاه تهیه شده و سپس

عمدتاً مقاومت خود را در شرایط سخت مخزن همچون دما و شوری بالای آب سازند از دست می‌دهند لازم است تحقیقاتی در خصوص ایجاد ژل‌های از پیش تشکیل شده کوپلیمر انجام گیرد. هدف از این پژوهش، تولید ذرات هیدروژل پلیمری ویسکوالاستیک از پیش ساخته شده است که از نواقص ژل‌ها مانند زمان تشکیل و تغییر فاز (تغییر گرانشی)، عدم استحکام ساختاری و پایداری حرارتی در مقابل تنش، برش و شوری زیاد (شرایط مخازن ایران)، و تورم در زمان و مکان نامناسب، مبرا هستند که همین امر اثربخشی این مواد را در کاهش تولید آب به‌خوبی نشان می‌دهد. در این پژوهش هیدروژل  $\text{Co[AM-AMPS]/PEI}$  با ساختار سه‌بعدی از روش پلیمریزاسیون رادیکال آزاد در مقادیر متفاوت از عامل شبکه ساز ساخته و خواص ساختاری آن از دیدگاه میکروسکوپی و میکروسکوپی مورد بررسی قرار گرفت.

#### مواد و دستگاه‌ها

مونومر اکریل‌آمید مورد استفاده در این پژوهش با جرم مولکولی ۷۱,۰۷ گرم بر مول از شرکت مرک آلمان تهیه شده است. مونومر ۲-اکریل‌امیدو-۲-متیل پروپان سولفونیک اسید با درصد خلوص ۹۷ درصد و جرم مولکولی ۲۰۷,۲۴ گرم بر مول از شرکت Fisher Scientific تهیه شده است. پلی‌اتیلن ایمین (PEI) به عنوان پیونددهنده عرضی به صورت محلول آبی ۵۰ درصد وزنی، وزن مولکولی ۷۵۰,۰۰۰ گرم بر مول از شرکت سیگما آلدریج خریداری و آغازگر واکنش ۲,۲-آزوبیس(۲-آمیدنوپروپان)دی‌هیدروکلرید (AAPH) با درصد خلوص ۹۸ درصد وزنی و وزن مولکولی ۲۷۱,۱۹ گرم بر مول از شرکت Exir Chemical تهیه شد. برای ساخت آب‌شور، نمک سدیم کلرید از شرکت مرک آلمان استفاده شد. به‌منظور بررسی میکروسکوپی نمونه ساخته شده از آزمون SEM دستگاه Tescan-XMU استفاده شد. برای تعیین قابلیت نمونه در حفظ و نگهداری آب، از آزمون سنجش وزنی استفاده شد، مقدار آب جذب شده در ساختار شبکه سه‌بعدی هیدروژل با استفاده از نسبت تورم تعادلی بدست می‌آید. بدین منظور پس از تشکیل ساختار هیدروژل و خشک شدن در دمای ۹۰ درجه

ذرات ژل به همراه آب سازند به چاه تزریق شوند. آب حامل ذرات ژل، تزریق‌پذیری قابل قبولی دارد و پس از مخلوط شدن با آب تا چندین برابر حجم اولیه خود متورم می‌شوند [۱۲]، در صورتی که بتوان به نحو مطلوب از فن‌آوری ژل‌های از پیش ساخته شده استفاده نمود، می‌توان چاه‌های تولیدی را به مدار تولید برگرداند و میزان سقف تولید را به میزان قابل ملاحظه-ای افزایش داد.

بای و همکارانش [۱۳] برای اولین بار استفاده از ژل‌های PPG را مطرح کردند، آنها ژل‌های از پیش تشکیل شده را از مونومر اکریل‌آمید و عامل شبکه ساز N<sup>۲</sup>-N متیلن بیس اکریل‌آمید تهیه کردند. سپس به بررسی اثر غلظت پلیمر، شبکه‌ساز، آغازگر و افزودنی‌های دیگر بر استحکام و ظرفیت تورم ذرات ژل تولید شده پرداختند. شبکه ساز یک گروه چند عاملی دارد که می‌تواند با گروه آمید در مونومر اکریل‌آمید کمپلکس تشکیل داده و ساختار سه بعدی ژل را ایجاد کند. به منظور اطمینان از عملکرد این ذرات در مخازن شکافدار حیدری و همکاران [۱۴] با ایجاد شکاف با هندسه‌های مختلف از جمله شکاف ساده و شکاف پلکانی درون میکرو مدل از هر دو نوع ژل درجا و پیش‌ساخته برای بررسی تأثیر آن در کنترل تولید آب استفاده کردند نتایج نشان داد که هر دو نمونه ژل تأثیر قابل توجهی در ازدیاد برداشت نفت دارند.

نکته‌ی قابل توجه در کاربرد این نوع ژل‌ها قابلیت حفظ پایداری حرارتی در دمای بالاتر از ۹۰ درجه سانتی‌گراد است که با توجه به مخازن دما بالای ایران این مساله از اهمیت به‌سزایی برخوردار می‌شود، از این رو المنتشاری [۱۵]، باهدف افزایش مقاومت ژل در دمای بالا از ژل پلی‌اکریل‌آمیدی با پیونددهنده عرضی PEI استفاده کرد. دمای آزمایش بالای ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد و فشار در حدود ۵۰۰ Psi طراحی شد، نتایج حاکی از آن بود که مقاومت ژل وابسته به چگالی پیوندهای عرضی است و افزایش PEI منجر به افزایش مدول الاستیک و به تبع افزایش استحکام ساختاری این مواد خواهد شد، که این امر ناشی از فراهم شدن فرصت بیشتر برای ایجاد پیوندهای عرضی در ساختار هیدروژل است. بنابراین با توجه به اینکه ژل‌های مورد استفاده در صنعت،

واکنش پلیمریزاسیون رادیکال آزاد، آغازگر واکنش (AAPH) در دمای ۴۰ درجه سانتی‌گراد به محلول در حال چرخش بر روی همزن مغناطیسی افزوده شد و دما با نرخ ده درجه بر دقیقه افزوده شد تا زمانی که ساختار سه بعدی هیدروژل تشکیل شود (شکل ۱-الف). هیدروژل ساخته شده با اتانول ۷۰٪ وزنی شسته شده و به مدت ۲۴ ساعت در آب مقطر قرارداده شد تا مونومرهای واکنش نداده از سیستم ژل خارج شود. بدین طریق اطمینان حاصل می‌شود مونومرهای واکنش نداده در ساختار ژل وجود ندارند. سپس به قطعات مکعبی شکل تقسیم (شکل ۱-ب) و برای خشک کردن در آون خلا تحت دمای ۹۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۷۲ ساعت قرارداده شد (شکل ۱-ج). در نهایت ژل خشک شده (شکل ۱-د) توسط آسیاب به صورت پودر با توزیع اندازه ذرات مشخص ۱۰۰ میکرومتر حاصل شد. مراحل ساخت-Co[AM-AMPS/PEI در شکل ۱ نشان داده شده است.



شکل ۱- مراحل ساخت Co[AM-AMPS]/PEI

الف) هیدروژل اولیه ب) هیدروژل تکه تکه شده ج) قطعات هیدروژل خشک شده د) ذرات هیدروژل از پیش ساخته شده

### نتایج و تحلیل

#### آزمون تورم و تعیین نسبت تورم تعادلی (ESR)

نسبت تورم نمونه هیدروژل از پیش ساخته شده، در زمان‌های مختلف در دمای اتاق و درون آب مقطر، آب شور ۱۰٪ وزنی و نفت تا رسیدن به نسبت تورم تعادلی مورد

سانتی‌گراد، مقداری از ژل خشک وزن شده، و در کاغذ چای با توری اندازه ۱۰۰ میکرومتر ریخته و درب آن با دستگاه دوخت بسته می‌شود. بسته کاغذ چای محتوی ژل پلیمری خشک، درون آب مقطر غوطه‌ور شده و فواصل زمانی مشخص وزن سنجی می‌گردد، به منظور محاسبه نسبت تورم از رابطه‌ی ۱ که در آن  $W_0$  وزن ژل پلیمری خشک پیش از تورم و  $W_s$  وزن هیدروژل پلیمری پس از تورم است، استفاده شد [۱۶].

$$ESR = \frac{W_s - W_0}{W_0} \quad ۱$$

برای تعیین خاصیت ویسکوالاستیک مواد، تنش در طول کرنش برشی متناوب سینوسی اندازه‌گیری شد. این آزمایش‌ها با دستگاه رئومتر (MCR301) شرکت آنتوان پار انجام شد. بدین صورت که در ویسکومتر صفحه-صفحه، صفحه اول حرکت نموده و باعث ایجاد تغییر شکل در ماده مورد نظر می‌شود. سپس موج تنش ایجاد شده توسط صفحه دوم اندازه‌گیری و ثبت می‌شود [۱۷-۱۸]. نتایج بصورت پارامترهای مدول الاستیک  $G'$  (انرژی ذخیره شده در ساختار) و مدول ویسکوز  $G''$  (دهنده انرژی هدر رفت نمونه) در نتایج ارائه شده است. علاوه بر آن به منظور بررسی رفتار ذرات متورم هیدروژل Co[AM-AMPS]/PEI تحت کرنش، ضریب میرایی ذرات متورم در فرکانس ۱ هرتز بررسی شد. با توجه به اینکه، هدف از آزمون رئولوژی، بررسی رفتار ویسکوالاستیک ذرات هیدروژل از پیش ساخته و محدوده‌ی این رفتار است. لذا می‌بایست شرایط آزمون را در حالتی قرار داد که ماده از حالت ویسکوالاستیک خود خارج نشود تا بتوان اثر کرنش و تغییر طول را بر تغییر رفتار ویسکوالاستیک ذرات هیدروژل از پیش ساخته بررسی کرد. به همین علت از فرکانس یک هرتز استفاده شده است.

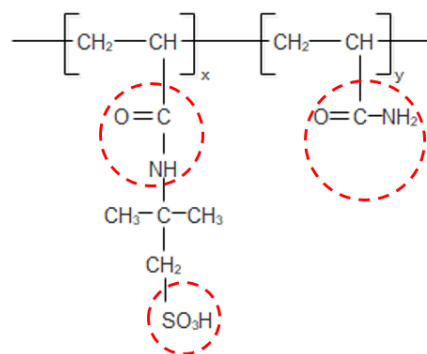
#### روش تهیه ذرات هیدروژل Co[AM-AMPS]/PEI

در ابتدا محلول هموزن از مونومرهای AM و AMPS با نسبت وزنی پلیمر AM به AMPS برابر ۵،۵ در آب مقطر ساخته شد. سپس PEI به عنوان اتصال دهنده عرضی در دو مقدار ۱،۰ و ۲ درصدوزنی به سیستم اضافه شد. اکسیژن موجود در نمونه توسط نیتروژن از درون ظرف خارج و برای شروع

مطالعه قرار گرفت. تصویر Co[AM-AMPS]/PEI قرارداده شده در محیط آبی و نفت در شکل ۲-الف نشان داده شد است.



الف



ب

شکل ۲-الف) نمونه تورم یافته در آب مقطر و دهیدراته شده در نفت (ب) گروه‌های آب دوست در ساختار Co[AM-AMPS]

همانطور که در شکل ۲ نشان داده شده است نمونه به علت حضور گروه‌های آب دوست در ساختار هیدروژل که در مجاورت با محیط آبی تورم قابل ملاحظه‌ای داشته است این در حالی است که در محیط نفتی نه تنها متورم نشده است بلکه منقبض شده و از حجم اولیه آن کاسته شده است. به بیان دیگر وجود نفت خام در مخزن باعث چروکیدگی شبکه ژل می‌شود. رفتار تورم و چروکیدگی ژل در عملکرد هیدروژل در محیط متخلخل تاثیر گذار است. همین امر موجب شده است به هنگام استفاده از ذرات ژل از پیش تشکیل شده، کاهش تراوایی آب بسیار بیشتر از کاهش تراوایی نفت باشد. این خاصیت ژل، پدیده کاهش

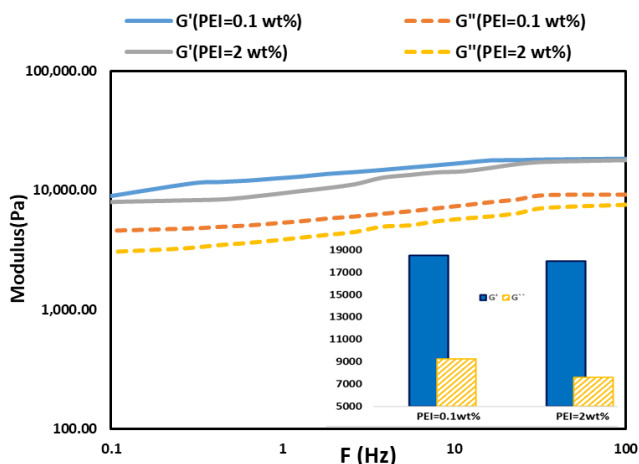
نامتجانس تراوایی (Disproportionate Permeability Reduction) (DPR) نامیده می‌شود که به معنی توانایی انسداد مسیر آب و کاهش تراوایی سنگ مخزن برای نفت، نسبت به تراوایی نفت است [۱۹]. این خاصیت هیدروژل، یعنی رفتار دوگانه آن در محیط آبی و آلی منجر به اطلاق واژه هوشمند به آن شده است و عملکرد آن را در کاهش تولید آب بدون تاثیر در عبوردهی نفت در محیط متخلخل مخزن را توجیه پذیر می‌نماید.

به منظور بررسی نقش عامل شبکه ساز در رفتار تورمی و استحکام ساختاری PPG ساخته شده دو نمونه هیدروژل با مقادیر ۰,۱ و ۲ درصد وزنی از PEI ساخته شد و تورم آن بصورت کمی مورد بررسی قرار گرفت (شکل ۳-الف). همانطور که در شکل ۳-الف نشان داده شده است هیدروژل Co[AM-AMPS]/PEI در آب مقطر و آب شور به ترتیب به میزان ۱۵ تا ۱۹ و ۸,۹ تا ۱۴۲,۲ برابر وزن اولیه، متورم شده است. نتایج حاکی از آن است که با افزایش غلظت پلی اتیلن ایمین، مقدار تورم شبکه کاهش پیدا می‌کند. شایان توجه است که در ساختار Co[AM-AMPS]/PEI اتصالات عرضی وجود دارد که خاصیت نگهداری حلال را در ساختمان این ذرات ممکن می‌سازد. با افزایش مقدار عامل شبکه ساز، تقابل‌های فیزیکی بین مولکول‌های پلی اتیلن ایمین و Co[AM-AMPS] افزایش می‌یابد، سرعت متورم شدن شبکه کاهش و در نتیجه میزان تورم نیز کاهش پیدا می‌کند. از طرفی هر چه چگالی اتصالات عرضی کاهش یابد بخشی از هیدروژل که به شبکه متصل نیست و قابلیت انحلال دارد افزایش و در نتیجه میزان تورم ژل افزایش می‌یابد (نمونه حاوی ۰,۱ درصد وزنی پلی اتیلن ایمین). لازم به ذکر است که در این حالت ممکن است استحکام شبکه ژل کاهش پیدا کند. اما توجه به نکته‌ی دیگر نیز حائز اهمیت است و آن مقدار مورد نیاز PEI با توجه به حضور زنجیره‌های فعال برای تشکیل شبکه است برای درک بهتر در شکل ۳-ب این مساله یعنی حضور بیش از اندازه عامل شبکه‌ساز در ساختار سه‌بعدی هیدروژل نشان داده شده است. به بیان دیگر انتخاب مقدار عامل شبکه ساز امری بسیار مهم است زیرا همیشه مقدار بیشتر عامل شبکه ساز عامل افزایش استحکام ساختاری

### نتایج آزمون جاروب فرکانس

با توجه به وابستگی استحکام ساختاری به مقدار عامل شبکه‌ساز که در بخش قبل به آن پرداخته شد در این بخش، استحکام ساختاری دو نمونه با استفاده از تغییرات مدول‌های الاستیک و ویسکوز در فرکانس‌های ۱ تا ۱۰۰ (1/s) بررسی شده است. کرنش و دما در این آزمون به ترتیب برابر ۱ درصد و ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد است. همانطور که در شکل ۴ مشاهده می‌شود، مقادیر  $G'$  و  $G''$  در هر دو نمونه نسبت به تغییرات فرکانس تقریباً مستقل هستند و شیب تغییرات کمتر از ۲ است. عدم تغییر هر دو مدول با افزایش فرکانس تشکیل ساختار سه بعدی در هر دو نمونه را تایید می‌کند [۲۱]. لازم به ذکر است که مقادیر بالای مدول الاستیک نسبت به مدول ویسکوز بیانگر غالب بودن رفتار الاستیک در دو نمونه‌ی ساخته شده است.

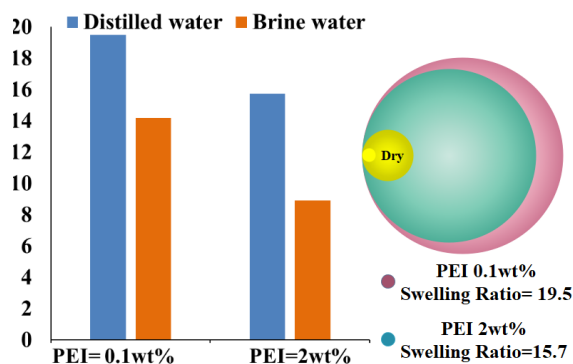
نکته‌ی قابل توجه در شکل ۴ اثبات فرضیه‌ی ارائه شده در بخش قبل مبنی بر حضور اضافی عامل شبکه‌ساز در ساختار PPGs ساخته شده است. همانطور که ملاحظه می‌شود افزایش PEI در افزایش استحکام ساختاری (افزایش مدول الاستیک) نقشی نداشته است.



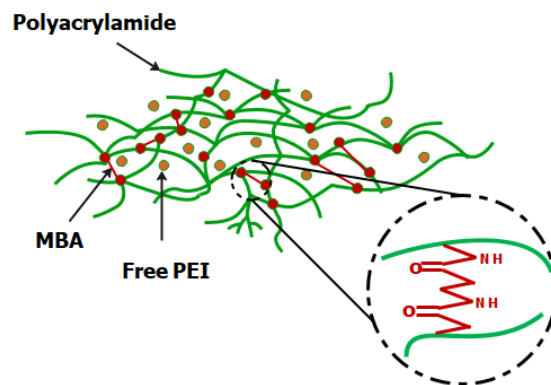
شکل ۴- مدول الاستیک و ویسکوز ذرات از پیش ساخته شده‌ی متورم هیدروژل Co[AM-AMPS]/PEI با درصدهای وزنی ۰.۱ و ۲ از PEI

شبکه نخواهد بود بلکه ممکن است بخش مزاد آن در فضای حفره‌های موجود در ساختار سه بعدی قرار گرفته و میزان تورم را کاهش دهد.

نکته قابل توجه در شکل ۴ کاهش تورم در هر دو نمونه در حضور نمک است. با افزایش نمک در حلال، کاتیون‌های موجود باعث همپوشانی گروه‌های کربوکسیلات و سولفونات موجود در پلیمر شده و در نتیجه دافعه الکترواستاتیکی بین زنجیره‌های پلیمری کاهش می‌یابد [۲۰]. در اثر کاهش دافعه الکترواستاتیکی مولکول‌های پلیمر منقبض شده و رسوخ کمتری بین زنجیره‌های پلیمری بوجود می‌آید و متعاقباً استحکام ژل کاهش می‌یابد.



الف



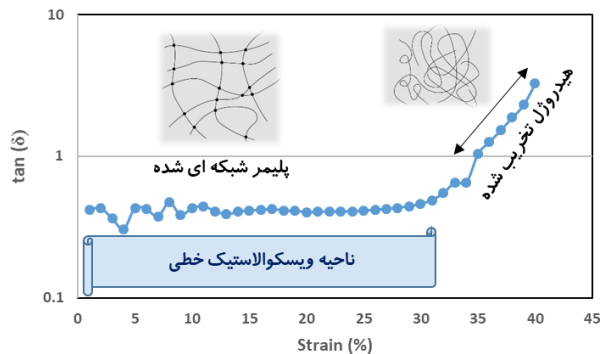
ب

شکل ۳- الف) نمودار تورم تعادلی نمونه‌ها ساختار Co[AM-AMPS]/PEI

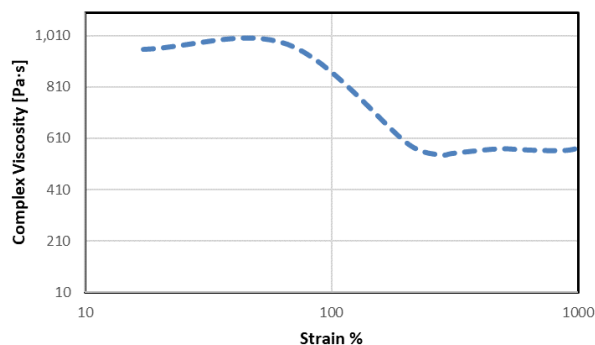


### تعیین ضریب میرایی تحت کرنش

با توجه به شرایط محیط عملکرد ذرات هیدروژل پس از جای‌گیری در مخزن، حفظ خاصیت الاستیک تحت کرنش (کششی و فشار) در میان خلل و فرج محیط مخزن ضروری است. ضریب میرایی (تانژانت دلتا) به عنوان تابعی از کرنش نوسانی در ۲۵ درجه سانتی‌گراد به منظور مطالعه رفتار ویسکوالاستیک ماده مورد استفاد قرار می‌گیرد. نتایج حاصل از ضریب میرایی ذرات متورم هیدروژل Co[AM-AMPS]/PEI تحت کرنش در شکل ۵-الف نشان داده شده است. همانطور که مشاهده می‌شود تا کرنش ۳۵٪ (کرنش بحرانی) ذرات متورم رفتار ویسکوالاستیک داشته و  $\tan(\delta)$  کمتر از یک است. با افزایش بیشتر کرنش از کرنش بحرانی، میزان ضریب میرایی افزایش شدید یافته و  $\tan(\delta)$  از یک فراتر می‌رود، در واقع خواص ویسکوالاستیک از حالت جامد در  $\tan\delta < 1$  به حالت مایع در  $\tan\delta > 1$  حرکت کرده، ذرات متورم از هم گسیخته شده و ساختار سه بعدی آنها از بین می‌رود [۲۲]. بنابراین می‌توان اذعان کرد که ذرات هیدروژل سنتز شده در این پژوهش توانایی حفظ ساختار ویسکوالاستیک خود را تحت شرایط مخزن دارند. علاوه بر آن گرانیوی ترکیبی ذرات متورم نیز دقیقاً در همان کرنش افت کرده که نشان از برتری مدول ویسکوز نسبت به مدول ذخیره در ساختار این ذرات در کرنش بحرانی (تخریب هیدروژل) است. گرانیوی ترکیبی در فرکانس‌های کم بیانگر میزان گره‌ها و استحکام ساختاری ذرات متورم شده است همانطور که در شکل ۵-ب مشاهده می‌شود با افزایش کرنش تمامی گره‌ها از بین رفته و گرانیوی به شدت کاهش می‌یابد.



الف



ب

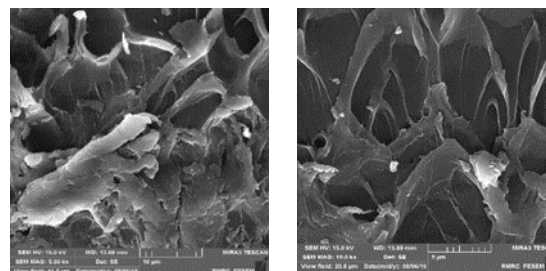
شکل ۵- الف: فاکتور میرایی و ب: تغییرات گرانیوی ترکیبی ذرات از پیش ساخته شده‌ی متورم هیدروژل Co[AM-AMPS]/PEI نسبت به کرنش

### ریخت‌شناسی

به منظور بررسی میکروسکوپی ساختار در هر دو نمونه Co[AM-AMPS]/PEI و برای تحلیل کیفی اطلاعات در مورد شکل، اندازه، وجود و عدم وجود حفرات، از آزمون‌های SEM استفاده شد. همانطور که در شکل ۶ نشان داده شده است نمونه حاوی ۰٫۱ درصد وزنی پلی اتیلن ایمین در مقایسه با نمونه حاوی ۲ درصد وزنی ساختار متخلخل با حفره‌های به نسبت بزرگتری است در حالیکه در نمونه حاوی ۲ درصد وزنی نمونه چگال‌تر و سطح چروکیده‌ای دارد که همین امر تفاوت میزان تورم در هر دو نمونه را به خوبی تایید می‌کند.

کرنش ۳۵٪ را دارند که این خصوصه عملکرد ذرات را در شرایط مخزن تضمین می‌کند.

در آخر می‌توان اذعان داشت نمونه‌ی PPG متخلخل با ساختار سه بعدی و قابلیت تورم در مقابل آب و دهیدراته شدن در مقابل نفت در کنار ساختار ویسکوالاستیک و حفظ استحکام ساختاری بالا، پتانسیل مناسبی برای کاربرد در فرایندهای مدیریت آب و کنترل همزمان در مخازن نفتی را دارد.



الف ب

شکل ۶- الف) تصویر SEM با بزرگنمایی ۵ میکرومتر از نمونه 0.1wt% PEI (ب) تصویر SEM با بزرگنمایی ۱۰ میکرومتر از نمونه 2wt% PEI

## منابع

- [1] Salehi, M.B., Moghadam, A.M. and Jarrahan, K., 2020. Effect of network parameters of preformed particle gel on structural strength for water management. *SPE Production & Operations*, 35(02), pp.362-372.
- [2] Moghadam, A.M., Sefti, M.V., Salehi, M.B. and Naderi, H., 2014. Bulk and rheological properties of polyacrylamide hydrogels for water shutoff treatment. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 31(3), pp.532-539.
- [3] Mohammadi, S., Vafaie Sefti, M., Baghban Salehi, M., Mousavi Moghadam, A., Rajaei, S. and Naderi, H., 2015. Hydrogel swelling properties: comparison between conventional and nanocomposite hydrogels for water shutoff treatment. *Asia-Pacific Journal of Chemical Engineering*, 10(5), pp.743-753.
- [4] Moghadam, A.M., Sefti, M.V., Salehi, M.B. and Koochi, A.D., 2012. Preformed particle gel: evaluation and optimization of salinity and pH on equilibrium swelling ratio. *Journal of Petroleum Exploration and Production Technology*, 2(2), pp.85-91.
- [5] Qi, X., Wei, W., Li, J., Zuo, G., Pan, X., Su, T., Zhang, J. and Dong, W., 2017. Salecan-based pH-sensitive hydrogels for insulin delivery. *Molecular pharmaceutics*, 14(2), pp.431-440.
- [6] Xu, J., Liu, X., Ren, X. and Gao, G., 2018. The role of chemical and physical crosslinking in different deformation stages of hybrid hydrogels. *European Polymer Journal*, 100, pp.86-95.
- [7] White, E.B. and Strunk, W., 1972. *The elements of style* (p. 85). New York: Macmillan.
- [8] Ma, S., Yu, B., Pei, X. and Zhou, F., 2016. Structural hydrogels. *Polymer*, 98, pp.516-535.
- [9] Qi, X., Lin, L., Shen, L., Li, Z., Qin, T., Qian, Y., Wu, X., Wei, X., Gong, Q. and Shen, J., 2019. Efficient decontamination of lead ions from wastewater by salecan polysaccharide-based

## نتیجه‌گیری

قابلیت تورم و نگهداشت آب در ساختار هیدروژل‌ها و استحکام ساختاری آنها، به نوع و میزان ترکیب درصد مواد تشکیل دهنده‌ها، چگالی اتصالات عرضی و تخلخل ساختار آنها وابسته است. از طرفی توانایی حفظ نگهداشت آب و میزان تورم همراه با حفظ استحکام ساختاری در دما و تحت تغییر فرکانس و تنش وارد بر آن همواره به عنوان یک چالش اصلی در این مواد متخلخل با ساختار سه بعدی مطرح است.

بر اساس نتایج حاصل از این پژوهش با توجه به میزان تورم و استحکام نمونه‌ی ساخته شده ذرات از پیش ساخته شده‌ی هیدروژل Co[AM-AMPS]/PEI با حضور مونومرهای اکریل آمید و ۲-اکریل امیدو-۲-متیل پروپان سولفونیک اسید، با دو مقدار ۰.۱ و ۲ درصد وزنی از عامل شبکه ساز، می‌توان اذعان داشت که با کاهش میزان عامل شبکه ساز اگرچه تورم افزایش می‌یابد ولی استحکام ساختاری نمونه حفظ شده است. به بیان دیگر افزایش میزان عامل شبکه‌ساز به تنهایی منجر به افزایش اتصالات عرضی در ساختار هیدروژل نخواهد شد و این وابستگی اتصالات عرضی با مقدار عامل شبکه‌ساز منوط به حضور زنجیره‌های پلیمری فعال در محیط واکنش است.

بر اساس نتایج حاصل نمونه با ۰.۱ درصد وزنی PEI با رسیدن به نسبت تورم بالاتر عملکرد بهتری از خود نشان داد علاوه بر آن بر اساس آزمون جاروب فرکانس، مدول الاستیک ۱۸ KPa بیانگر استحکام ساختاری این نمونه بود. علاوه بر آن بر اساس آزمون جاروب فرکانس و تعیین ضریب میرایی، ذرات متورم Co[AM-AMPS]/PEI قابلیت حفظ رفتار ویسکوالاستیک تا



and rheological behavior of preformed particle gel used in water shutoff treatment. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 169, pp.739-747.

[21] Marandi, S.Z., Salehi, M.B. and Moghadam, A.M., 2018. Sand control: Experimental performance of polyacrylamide hydrogels. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 170, pp.430-439.

[22] Salehi, M.B., Moghadam, A.M. and Marandi, S.Z., 2019. Polyacrylamide hydrogel application in sand control with compressive strength testing. *Petroleum Science*, 16(1), pp.94-104.

hydrogels. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 7(12), pp.11014-11023.

[10] Bai, B., Zhou, J. and Yin, M., 2015. A comprehensive review of polyacrylamide polymer gels for conformance control. *Petroleum exploration and development*, 42(4), pp.525-532.

[11] Salehi, M.B., Vasheghani-Farahani, E., Sefti, M.V., Moghadam, A.M. and Naderi, H., 2014. Rheological and transport properties of sulfonated polyacrylamide hydrogels for water shutoff in porous media. *Polymers for advanced technologies*, 25(4), pp.396-405.

[12] Bai, B., Huang, F., Liu, Y., Seright, R.S. and Wang, Y., 2008, April. Case study on preformed particle gel for in-depth fluid diversion. In *SPE symposium on improved oil recovery*. OnePetro.

[13] Zhang, H. and Bai, B., 2011. Preformed-particle-gel transport through open fractures and its effect on water flow. *SPE Journal*, 16(02), pp.388-400.

[14] Heidari, S., Ahmadi, M., Esmaeilzadeh, F. and Mowla, D., 2019. Oil recovery from fractured reservoirs using in situ and preformed particle gels in micromodel structures. *Journal of Petroleum Exploration and Production Technology*, 9(3), pp.2309-2317.

[15] El-Karsani, K.S., Al-Muntasheri, G.A., Sultan, A.S. and Hussein, I.A., 2015. Gelation of a water-shutoff gel at high pressure and high temperature: rheological investigation. *SPE Journal*, 20(05), pp.1103-1112.

[16] Zareie, C., Bahramian, A.R., Sefti, M.V. and Salehi, M.B., 2019. Network-gel strength relationship and performance improvement of polyacrylamide hydrogel using nano-silica; with regards to application in oil wells conditions. *Journal of Molecular Liquids*, 278, pp.512-520.

[17] Karchoubi, F. and Pahlevani, H., 2019. A review on Nanocomposite Hydrogels: Rheology, Morphology, and Applications. *Journal of Applied Research of Chemical-Polymer Engineering*, 3(3), pp.3-38.

[18] Capurro, M. and Barberis, F., 2014. Evaluating the mechanical properties of biomaterials. In *Biomaterials for Bone Regeneration* (pp. 270-323). Woodhead Publishing.

[19] Salehi, M.B., Soleimani, M. and Moghadam, A.M., 2019. Examination of disproportionate permeability reduction mechanism on rupture of hydrogels performance. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 560, pp.1-8.

[20] Lenji, M.A., Haghshenasfard, M., Sefti, M.V. and Salehi, M.B., 2018. Experimental study of swelling