

بررسی خواص رئولوژیکی و کارایی هیدروژل‌های پلی‌اکریل‌آمید-کروم در چاه‌های نفت دما بالا

تاریخ دریافت مقاله: ۸۸/۹/۱۷ ؛ تاریخ پذیرش مقاله ۹۰/۵/۱۱

پژوهش‌نفت

سال بیست و دوم

شماره ۶۹

صفحه ۱۶-۳ ۱۳۹۱

مجید رفیع‌پور^۱، محسن وفاپی سفتی^{۲*}، علی حق طلب^۱، مهدی رزاقی کاشانی^۲ و فرهاد سلیمی^۱

۱- دانشگاه تربیت مدرس، گروه مهندسی شیمی

۲- دانشگاه تربیت مدرس، گروه مهندسی پلیمر

Vafaiesm@modares.ac.ir

چکیده

در این تحقیق هیدروژل‌های پایه پلی‌اکریل‌آمید بر اساس روش حلال ساخته شد و خواص رئولوژیکی و کارایی آنها در شرایط فیزیکی چاه‌های نفت جنوب ایران به طور کیفی و کمی به وسیله تست بطری و رئومتر سنجیده شد. بر اساس نتایج به دست آمده از تست بطری، ژل پلیمر محتوی ۱۵۰۰۰ ppm پلی‌اکریل‌آمید و ۲۵۰۰ ppm استات کروم (III) که به مدت ۲۴ hr در دمای ۹۰ °C قرار گرفته است، به عنوان ژل پلیمر پایه انتخاب شد. نتایج حاصل از تست‌های رئومتری در دمای ۲۵ °C نشان می‌دهد که مدول کشسان در محدوده فرکانس ۰/۱ تا ۱۰ Hz و در محدوده کرنش کوچکتر از ۱۰۰٪ تقریباً ثابت باقی می‌ماند. در حالی که مدول مذکور از ۸ Pa در دمای ۲۵ °C تا ۴ Pa در دمای ۹۰ °C افت می‌کند. بررسی تنش تسلیم اعمال شده بر روی ژل پلیمر نشان می‌دهد که در نمونه مذکور سه نقطه کرنش ۱۰۰٪، ۳۲۸۰٪ و ۶۴۷۰٪ می‌توانند به نوعی نقطه تسلیم در نظر گرفته شوند و به دلیل اثر سرخوردگی در دیواره، نمی‌توان نقطه تسلیم را به قطعیت پیدا کرد. برای سیستم ژل پلیمر مذکور تا کرنش ۶۴۷۰٪ خواص کشسان بر خواص گرانو غالب است. پس از عبور از این نقطه شبکه به حالت روان درآمد و سیستم دچار پارگی شد.

واژه‌های کلیدی: پلی‌اکریل‌آمید، استات کروم، تست بطری، رئولوژی، مدول کشسان، مدول گرانو

مقدمه

امروزه تولید آب اضافی در چاه‌های تولیدی به عنوان چالشی مهم در صنعت نفت به شمار می‌رود. از طریق تزریق مقادیر زیادی از ژل‌های پلیمری به درون چاه می‌توان به وسیله اصلاح پروفایل یا بستن مسیرهای تراوایی بالا و محتوی آب، تا حدود زیادی این آب اضافی را کنترل کرد [۱-۸]. سیستم ژل‌های پلیمری، معمولاً شامل یک محلول پلیمری و یک عامل شبکه‌ساز (آلی یا فلزی) محلول در آب است. عامل شبکه‌ساز زنجیره‌های پلیمری را به یکدیگر متصل می‌کند و محلول حاصل که ژلانت نامیده می‌شود به درون محیط متخلخل سازند تزریق شده و بعد از مدت زمان معین تشکیل یک شبکه سه بعدی با استحکام بالا را می‌دهد. روش‌های مختلفی برای تعیین سازگاری سیستم‌های ژلی به کار گرفته می‌شود که مهم‌ترین آنها شامل روش‌های چشمی (که در آن از کد نویسی جهت تعیین استحکام و سازگاری ژل استفاده

سازند قرار می‌گیرد. هدف ما در این پژوهش، شبیه‌سازی حرکت ژل در محیط مخزن است. میزان استحکام و کارایی ژل تهیه شده توسط پلی‌اکریل آمید هیدرولیز شده و استات کروم (III) به وسیله تست بطری به طور کیفی و از طریق رئومتر به طور کمی اندازه‌گیری می‌شود تا میزان سازگاری آن جهت تزریق در محیط متخلخل مشخص شود. مزیت عمده این تحقیق نسبت به سایر تحقیقات انجام شده تحلیل جامع خواص رئولوژیکی ژل در دمای بالا می‌باشد، چرا که تحقیقات رئولوژیکی مشابه در شرایط دما و شوری بالا بسیار اندک و سطحی بوده و مکانیسم فرایند ژل شدن به طور اساسی نسبت به دمای پایین تغییر می‌کند. همچنین داده‌های خروجی حاصل از آن به عنوان نقطه شروعی برای ادامه مسیر و ساختن ژل‌های کامپوزیتی قابل استفاده است. از آنجایی که اغلب مخازن نفتی جنوب ایران دارای دمای بالایی هستند، دمای °C ۹۰ (دمای مخزن اهواز- آسماری) به عنوان دمای مبنای آزمایش‌ها در نظر گرفته شده است.

روش کار

مواد

پلی‌اکریل آمید هیدرولیز شده جزئی (PHPA) با درجه هیدرولیز^۳ ۳۰٪، ۶۵٪ مقدار فعال^۴ که به وسیله تست NMR به دست آمد و وزن متوسط مولکولی ۱۳ میلیون دالتون که در پژوهشکده پلیمر و پتروشیمی ایران سنتز شده است، به عنوان پلیمر قابل حل در آب مورد استفاده قرار گرفت. در مقیاس تجاری از مشخصه بازرگانی^۵ MARCIT برای سیستمی که حاوی پلیمر با جرم مولکولی بالاست و برای سازندهای شکاف‌دار به کار می‌رود استفاده می‌شود و از مشخصه بازرگانی MARASEAL برای سیستم حاوی پلیمر با جرم مولکولی پایین که برای سیلاب‌زنی در سازندهای ماتریسی کاربرد دارد، استفاده می‌شود [۱۳]. از استات کروم (III)، محصول شرکت Carlo Erba به عنوان عامل

می‌شود، سیلاب‌زنی، رئولوژی و NMR می‌باشد [۹ و ۱۰]. استفاده از روش سیلاب‌زنی به ویژه در مقیاس آزمایشگاهی با محدودیت‌های فراوانی رو به رو است. تهیه مغزه مناسب دشوار است و پر و خالی کردن آن با آب و نفت وقت گیر بوده و از لحاظ اقتصادی هم مقرون به صرفه نمی‌باشد. از میان روش‌هایی که سازگاری سیستم‌های ژلی را تعیین می‌کند، رئولوژی، تکنیک کامل سریع و ارزان‌تری برای تعیین مشخصه‌های سیستم پلیمری و شبیه‌سازی شرایط محیط متخلخل می‌باشد [۱۱].

مقالات اندکی در زمینه بررسی خواص رئولوژیکی ژل‌های پلیمری انسداد آب^۱ در چاه‌های نفتی وجود دارد. Prud'homme و همکارانش [۱۲] با استفاده از یک دامنه تناوبی کوچک، ژل‌ها را تحت شکست قرار دادند. آزمایش‌ها بر روی یک سیستم ژلی از Cr(III)/HPAM انجام شد و دریافتند که مدول کشسان (G') مستقل از فرکانس (۰/۱۶ الی ۱۶ Hz) بوده و با دانسته عامل شبکه‌ساز متناسب است. Broseta و همکارانش [۱۳] سیستم ژلی Cr(III)/HPAM را از طریق رئولوژی مورد بررسی قرار دادند و ژل شدن را تابعی از دما، غلظت عامل شبکه‌ساز، غلظت و وزن مولکولی پلیمر بیان کردند. آنها معادله‌ای ارائه نمودند که تنش تسلیم ژل را به حداکثر افت فشاری که در محیط متخلخل تحمل می‌کند، مرتبط می‌سازد. Jin و Seright [۹] برای ژل پلیمر Cr(III)/HPAM با پخت^۲ ۲۴ روز به این نتیجه رسیدند که برای مقادیر کرنش تا ۲۰۰٪ مدول کشسان تقریباً ثابت است. برای این نوع ژل پلیمر، خاصیت کشسان تا مقادیر کرنش بیشتر از ۱۰۰۰٪ از خاصیت گرانیو بیشتر است و این امر منجر به این می‌شود که اکستروژن کردن ژل به شکاف‌ها با سازگاری همراه باشد. هدف از تمامی این آزمایش‌ها، شبیه‌سازی حرکت ژل در محیط متخلخل درون مخزن و در مواجهه با آب و نفت می‌باشد، تا مشخص شود که آیا سیستم ژل پلیمری ساخته شده می‌تواند تحت تنش‌های موجود، از خود استحکام و پایداری نشان دهد یا خیر.

در کار عملی و کاربردی (استفاده ژل پلیمر در مخزن)، در بالای چاه محلول ژلانت با حلال آب شیرین ساخته می‌شود و بعد از تزریق به درون مخزن تحت تاثیر آب شور

1. Water Shutoff
2. Ageing
3. Hydrolysis Degree or Proportion of Acrylate Monomers in the Polymer chain
4. Active Content
5. Trademark

از لیگاند خود جدا می‌شود و با گروه‌های کربوکسیلاتی پیوند ایجاد می‌کند که نتیجه آن تشکیل یک شبکه سه بعدی مستحکم از ژل می‌باشد. شکل ۱ مکانیزم ژل شدن را نشان می‌دهد [۱۴]. ژل شدن تحت برش در سه مرحله صورت می‌گیرد: در مرحله اول یک بازه القایی^۱ که در آن توده میکروژل‌ها تجمع می‌کنند و ویسکوزیته سیستم به آهستگی افزایش می‌یابد، در مرحله دوم این میکروژل‌ها در یکدیگر نفوذ می‌کنند و ویسکوزیته به سرعت افزایش می‌یابد و در مرحله آخر، تنش‌های برشی میکروژل‌های بزرگ‌تر را می‌شکند و بسته به نرخ برش وارد شده به سیستم، ویسکوزیته در مقدار معینی ثابت می‌ماند [۱۳].

ابتدا مقدار مورد نظر از پلیمر با ترازوی دیجیتال وزن می‌شود و مقداری معین آب به آن افزوده شده و وزن محلول حاصل اندازه‌گیری می‌شود. همین عمل در مورد ماده شبکه‌ساز (استات کروم) نیز صورت می‌گیرد و در نهایت مجموع جرم این دو محلول باید به مقدار ثابت و مورد نظر برسد. بعد از اندازه‌گیری جرم دو محلول، ابتدا محلول پلیمر و آب به مدت ۷ دقیقه و سپس محلول ماده شبکه‌ساز و آب به مدت ۳ دقیقه به خوبی هم‌زده می‌شوند تا هر دو محلول کاملاً همگن شوند. در نهایت محلول محتوی ماده شبکه‌ساز و آب بر روی محلول پلیمری ریخته شده و ۷ دقیقه به خوبی هم‌زده می‌شوند. برای عملیات اختلاط، همزن Stuart CB 162 با دور ۳ rpm مورد استفاده قرار گرفت و برای سرعت بخشیدن به عملیات هم‌زدن از مگنت استفاده شد. محلول حاصل که ژلانت نامیده می‌شود، برای انجام تست‌های بطری و رئولوژیکی به کار می‌رود، یا این که به آون منتقل شده تا در دمای ۹۰ °C می‌رود، برای مدتی معین قرار داده شود و در نهایت بعد از اینکه ژل پلیمر بسته شد، جهت انجام تست‌های رئولوژیکی به رئومتر منتقل می‌گردد.

نحوه انجام تست بطری

تست بطری که یک تست کیفی است جهت مشاهده کیفیت استحکام ژل‌های پلیمری ساخته شده انجام می‌شود و نمونه‌های مناسب برای انجام تست‌های کمی را معرفی می‌نماید.

شبکه‌ساز فلزی استفاده شد. همچنین از آب سازند تهیه شده از مخزن اهواز- آسماری به عنوان سیال در جا^۱ جهت بررسی استحکام ژل در مجاورت یون‌های گوناگون به منظور شبیه‌سازی شرایط مخزن واقعی و از آب شرب شهر تهران به عنوان حلال برای ساخت محلول ژلانت استفاده گردید. جدول ۱ مشخصات آب سازند مورد استفاده در آزمایش‌ها را به طور کامل نشان می‌دهد.

جدول ۱- مشخصات محتویات آب سازند

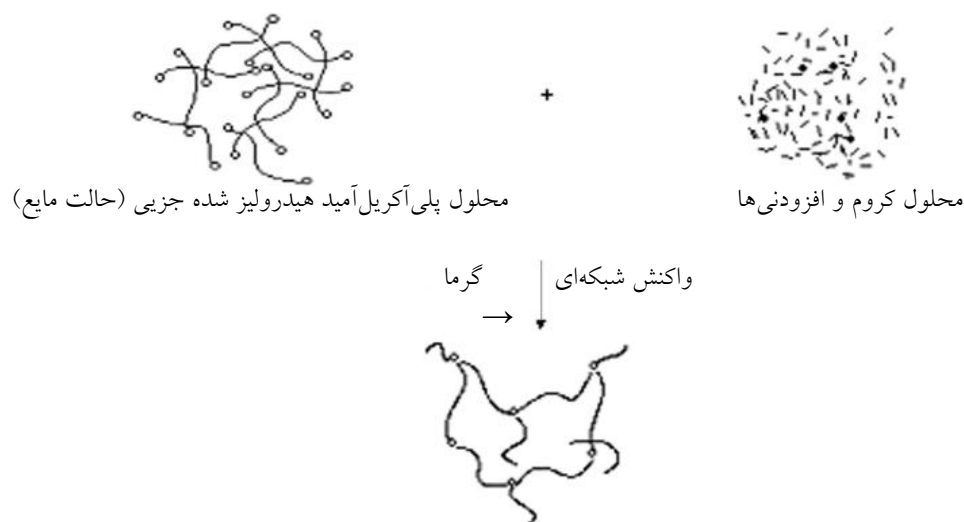
اجزاء	غلظت (mg/L)
سدیم	۵۴۲۰۰
کلسیم	۸۸۰۰
منیزیم	۱۷۰۰
سولفات	۱۴۴۰
کلرید	۱۰۵۶۱۵
کربنات	۰
بیکربنات	۳۹۰
هیدروکسید	۰
مجموع مواد حل شده	۱۷۰۵۰۰
pH	۶/۸
دانسیته در دمای ۳۰ °C	۱/۱۴۵ g/cm ³

آماده‌سازی نمونه‌ها

پلی اکریل آمید به طور خالص غیریونی است و در نتیجه مانع پیوندهای یونی می‌شود، اما زمانی که این پلیمرها با یک محلول آلکالین مانند هیدروکسید سدیم مخلوط می‌شوند (حتی زمانی که در دمای بالا قرار می‌گیرند)، گروه‌های آمیدی آن به گروه‌های کربوکسیلاتی تبدیل می‌شوند و هریک از این گروه‌های کربوکسیلاتی یک بار منفی را حمل می‌کنند. درصدی از گروه‌های آمیدی که به گروه‌های کربوکسیلات تبدیل می‌شود، درصد هیدرولیز (DH) نامیده می‌شود که بین ۱۰ الی ۶۰٪ متغیر است. در این حالت به این ماده پلی اکریل آمید هیدرولیز شده جزئی گفته می‌شود (HPAM یا PHPAM). پلی اکریل آمید هیدرولیز شده برای پیوندهای عرضی آمادگی لازم را دارد و این موضوع به خاطر وجود گروه‌های کربوکسیلاتی است. زمانی که استات کروم به سیستم اضافه می‌شود، به دلیل پیوند ضعیف بین لیگاند استات و کروم، کروم

1. In Situ Fluid

2. Induction Period



شکل ۱- مکانیسم ژل شدن [۱۴]

مذکور جهت انجام تست بطری در دماهای مختلف انجام می‌شود تا غلظت‌های مناسب مواد واکنش دهنده برای مطالعات رئولوژیکی معین شود. هدف از انجام تست‌های بطری تعیین محدوده غلظت اجزای سیستم ژل پلیمر است که منجر به ژل شدن قابل مشاهده شود. ژل شدن بر اساس کدبندی Sydanski [۱۰]، از طریق مشاهده تشکیل ژل بر روی دیواره بطری به هنگام وارونه شدن تعیین می‌شود. کد بندی Sydanski به صورت جامع در جدول ۲ گزارش شده است.

اندازه‌گیری‌های رئولوژیکی

یک سری تست جامع بطری در دماهای مختلف انجام می‌شود تا غلظت‌های مناسب مواد واکنش دهنده برای مطالعات رئولوژیکی معین شود. هدف از انجام تست‌های بطری تعیین محدوده غلظت اجزای سیستم ژل پلیمر است که منجر به ژل شدن قابل مشاهده شود. ژل شدن بر اساس کدبندی Sydanski [۱۰]، از طریق مشاهده تشکیل ژل بر روی دیواره بطری به هنگام وارونه شدن تعیین می‌شود. کد بندی Sydanski به صورت جامع در جدول ۲ گزارش شده است.

یک Paar Physica UDS 200 Spectrometer با هندسه دو استوانه هم محور (اسپیندل Z3DIN) به حجم ۱۷ cc جهت انجام تست‌های رئولوژی به کار گرفته شد. بعد از آماده سازی سیستم ژلی، در حدود ۱۷ cc از نمونه مورد نظر داخل اسپیندل قرار داده شد و پارامترهای رئولوژیکی مختلف ژل مورد ارزیابی قرار گرفت. برای جلوگیری از تبخیر نمونه از روغن سیلیکون به میزان چند قطره استفاده گردید تا سطح نمونه را کاملاً بپوشاند.

نتایج و بحث

نتایج تست بطری

پس از ساخت محدوده وسیعی از ژل‌های پلیمری با غلظت‌های متفاوت از پلیمر و عامل شبکه‌ساز، نمونه‌های

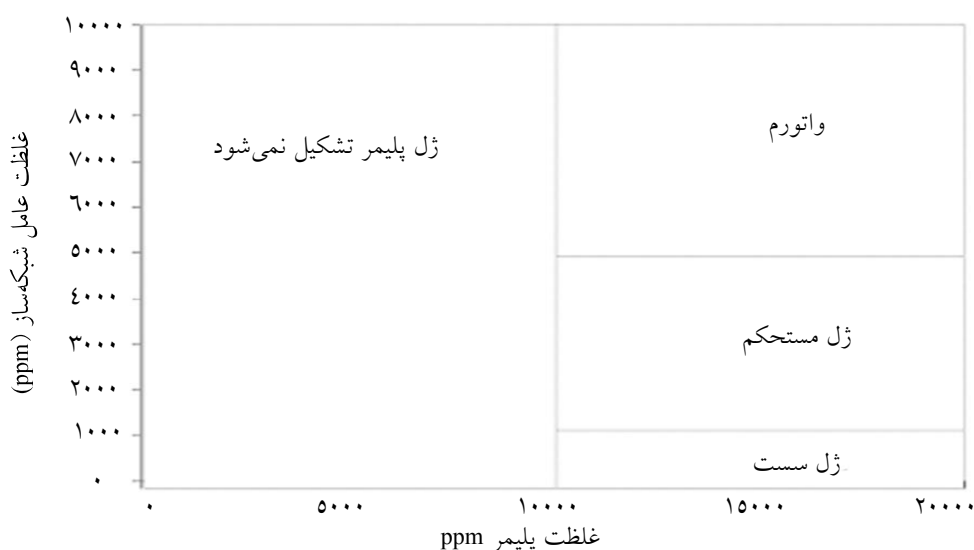
مذکور جهت انجام تست بطری به آن دارای دمای ۹۰ °C منتقل شدند. همان گونه که از شکل ۲ مشخص می‌باشد، زمانی که غلظت پلی‌آکریل‌آمید هیدرولیز شده در محلول ژلانت از ۱۰۰۰۰ ppm پایین تر باشد، هیچ‌گاه و در هیچ غلظتی از استات کروم پدیده ژل شدن مشاهده نمی‌شود. در غلظت‌های بیشتر از ۱۰۰۰۰ ppm پلی‌آکریل‌آمید، همواره محلول ژلانت به یک سیستم ژل پلیمر تبدیل می‌شود ولی بسته به غلظت عامل شبکه‌ساز میزان استحکام آن متفاوت خواهد بود. غلظت ۱۰۰۰۰ ppm که نقطه مرزی تشکیل ژل می‌باشد را در اصطلاح غلظت همپوشانی بحرانی^۱ می‌نامند. در غلظت‌های پلیمر بیشتر از ۱۰۰۰ ppm و استات کروم کمتر از ۱۰۰۰ ppm، ژل پلیمر حاصل دارای ویسکوزیته پایین است و استحکام نسبتاً پایینی از خود نشان می‌دهد، در حالی که بعد از عبور از این غلظت و حرکت به سمت غلظت ۵۰۰۰ ppm از عامل شبکه‌کننده، استحکام ژل به میزان قابل توجهی بالا می‌رود. پس از عبور از این غلظت و در غلظت‌های بیشتر از ۵۰۰۰ ppm به دلیل شبکه‌ای شدن بیش از حد سیستم، آب موجود در آن به مرور خارج می‌شود و سیستم دچار پدیده چروکیدگی^۲ شده و به مرور استحکام خود را از دست می‌دهد.

1. Critical Overlap Concentration
2. Syneresis

پس از ساخت محدوده وسیعی از ژل‌های پلیمری با غلظت‌های متفاوت از پلیمر و عامل شبکه‌ساز، نمونه‌های

جدول ۲- کدبندی Sydansk [۱۰]

کد ژل	کیفیت استحکام ژل
A	سیالیت و لزجت آن با محلول پلیمری اولیه هیچ تفاوتی ندارد.
B	به میزان ناچیزی ویسکوزتر از محلول پلیمری اولیه می باشد.
C	بیشتر ژل حاصله با وارونه کردن ظرف به سمت دهانه بطری جریان می یابد.
D	فقط بخش کوچکی از ژل (۵ تا ۱۵٪) نمی تواند به سمت دهانه بطری با وارونه کردن ظرف جریان یابد (ژل تمایل دارد به حالت اول برگردد).
E	با وارونه کردن ظرف، ژل به ندرت به سمت دهانه بطری جریان می یابد و یا بیش از ۱۵٪ آن جریان نمی یابد.
F	ژل جریان پیدا نمی کند و به میزان زیادی خاصیت کشسانی دارد.
G	ژل به میزان متوسطی کشسان است و تا نصف دهانه خالی ظرف کش می آید.
H	با وارونه کردن ظرف، تنها سطح ژل به میزان ناچیزی تغییر شکل می دهد.
I	شکل ژل با برگرداندن ظرف تغییر نمی کند.
J	با وارد کردن ضربه آهسته به ظرف، ژل خاصیت ارتعاشی و مکانیکی شدن دیپازون از خود نشان می دهد.



شکل ۲- نمودار فازی ژل های ساخته شده

پایداری این ژل پلیمر بررسی گردید تا در صورت مناسب بودن از نظر خواص استحکامی، برای انجام تست های رئولوژیکی به رئومتر منتقل شود. کلیه تست های بطری ۲ بار تکرار شد تا احتمال اشتباه ساختاری تا حد امکان کاهش یابد. نتایج جامع تست های بطری در جداول ۳ تا ۶ نشان داده شده است.

براساس نتایج حاصل از تست های بطری، سیستم ژل پلیمر محتوی ۱۵۰۰۰ ppm پلیمر و ۲۵۰۰ ppm عامل شبکه ساز که در دمای ۲۵ °C ساخته شده و در دمای ۹۰ °C به مدت ۲۴ ساعت پخته شد، به نظر دارای استحکام قابل قبولی است؛ این ژل پلیمر دارای کد H بوده و ظرف این مدت به هیچ عنوان دچار پدیده چروکیدگی نشد. برای اطمینان از سازگار بودن آن با شرایط مخزن، اثر آب سازند بر روی

جدول ۵- نتایج تست بطری برای ژل پلیمر محتوی ۱۲۵۰۰ ppm پلی اکریل آمید در غلظت‌های مختلف استات کروم در دمای ۹۰ °C

۱/۸	۱/۶	۱/۴	۱/۳	۱/۲	نسبت وزنی شبکه ساز به پلیمر	زمان (hr)
A	B	B	B	B	۰/۵	
C	C	D	D	D	۱	
D	D	E	E	G	۱/۵	
D	E	E	F	H	۲	
D	F	F	F	H	۳	
E	G	G	G	H	۴	
E	G	G	G	H	۶	
F	G	G	G	واتورم	۱۲	
F	G	G	H	واتورم	۲۴	

جدول ۳- نتایج تست بطری در دمای ۹۰ °C برای ژل پلیمر محتوی پلی اکریل آمید هیدرولیز شده جزئی و استات کروم

۱/۸	۱/۶	۱/۴	۱/۳	۱/۲	نسبت وزنی شبکه ساز به پلیمر	پلیمر (ppm)
A	A	A	A	A	۱۲۵۰	
A	A	A	A	A	۲۵۰۰	
A	A	A	A	A	۳۷۵۰	
A	A	A	A	A	۵۰۰۰	
A	A	A	A	A	۶۲۵۰	
A	A	A	A	A	۷۵۰۰	
D	F	G	G	واتورم	۱۰۰۰۰	
F	G	G	H	واتورم	۱۲۵۰۰	
G	H	H	I	واتورم	۱۵۰۰۰	

جدول ۶- نتایج تست بطری برای ژل پلیمر محتوی ۱۵۰۰۰ ppm پلی اکریل آمید در غلظت‌های مختلف استات کروم در دمای ۹۰ °C

۱/۸	۱/۶	۱/۴	۱/۳	۱/۲	نسبت وزنی شبکه ساز به پلیمر	زمان (hr)
D	G	G	H	H	۰/۵	
E	G	H	H	H	۱	
E	G	H	H	H	۱/۵	
F	G	H	H	H	۲	
F	G	H	H	H	۳	
F	G	H	H	H	۴	
F	G	H	H	I	۶	
G	H	H	H	واتورم	۱۲	
G	H	H	I	واتورم	۲۴	

جدول ۴- نتایج تست بطری برای ژل پلیمر محتوی ۱۰۰۰۰ ppm پلی اکریل آمید در غلظت‌های مختلف استات کروم در دمای ۹۰ °C

۱/۸	۱/۶	۱/۴	۱/۳	۱/۲	نسبت وزنی شبکه ساز به پلیمر	زمان (hr)
A	A	A	A	A	۰/۵	
A	A	B	B	B	۱	
B	B	C	C	C	۱/۵	
C	C	C	D	D	۲	
C	C	D	D	E	۳	
C	C	D	D	F	۴	
C	D	E	E	G	۶	
D	E	F	F	واتورم	۱۲	
D	F	G	G	واتورم	۲۴	

۱۲۵۰۰ ppm پلی اکریل آمید و نسبت وزنی ۱/۶ استات کروم به پلیمر که از ۷۰٪ وزنی آب شیر و ۳۰٪ وزنی آب سازند به عنوان حلال در دمای محیط ساخته شده است، در آن تحت دمای ۹۰ °C قرار گرفت و استحکام آن در طول ۲۴ ساعت پخت در این دما براساس کدبندی Sydansk سنجیده شد. باید توجه داشت که حلال ژلانت در کاربرد

اثر آب سازند بر روی استحکام نمونه

آب سازند، سرشار از یون‌های یک ظرفیتی و دوظرفیتی است و محیطی خشن برای دوام و بقای ژل پلیمر به شمار می‌رود. بنابراین، بررسی تأثیر آن بر روی خواص ژل‌های پلیمری از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است [۱۵]. به منظور بررسی اثر آب سازند در دمای ۹۰ °C، ژلانت با غلظت

دماهای بالا) تأثیر منفی بر روی تشکیل این ژل‌ها دارد. زیرا در دماهای بالا گروه‌های آمیدی به گروه‌های کربوکسیلات تبدیل می‌شوند (اصطلاحاً پلیمر دوباره هیدرولیز می‌شود) و در نتیجه سایت‌های بیشتری جهت ایجاد شبکه به وجود می‌آید. بنابراین، یون‌های دو ظرفیتی که در محیط وجود دارند با این محل‌ها وارد واکنش شده و شبکه شدن بیش از حد رخ می‌دهد. این موضوع می‌تواند باعث خروج آب از شبکه ژلی و در نتیجه منقبض شدن ژل شود، به این پدیده واتورم یا چروکیدگی گفته می‌شود که معیاری از پایداری ژل تشکیل شده است. از دیدگاه مولکولی علت پدیده چروکیدگی به افزایش دانسیته شبکه شدن و کاهش فضای بین حلقه‌های شبکه شده برای نگهداری آب در داخل خود باز می‌گردد [۱۵]. به نظر می‌رسد که چروکیدگی تابعی از شوری، دما، pH و ترکیب درصد ژل است. اگرچه چروکیدگی می‌تواند باعث کاهش بازدهی ژل در زمان‌های طولانی شود، ولی تأثیر آن در ابعاد حفره چشم‌گیر نیست [۱۰]. مطالعات انجام شده نشان می‌دهد که پدیده چروکیدگی در ماتریس‌ها مشکل چندانی ایجاد نمی‌کند، ولی در شکاف‌ها وجود این پدیده باعث کاهش کارایی ژل می‌شود [۱۶ و ۱۷]. بنابراین حضور یون‌های دو ظرفیتی می‌تواند باعث عوامل زیر شود:

- ۱- کاهش زمان بندش ژل
- ۲- رسوب پلیمرهایی که واکنش نداده و تبدیل به ژل نشده‌اند.
- ۳- شبکه شدن بیش از حد و در نتیجه چروکیدگی البته پلیمر پلی‌اکریل‌آمید در حضور یون‌های دو ظرفیتی رسوب ایجاد می‌کند که در مقالات متعددی به آن اشاره شده و در آزمایش‌ها نیز مشاهده شده است [۱۸-۲۰].

اثر غلظت پلیمر و عامل شبکه‌ساز بر روی مدول کشسان و مدول گرانو

عموماً ژل‌ها ساختاری ناهمگن دارند. علت اصلی ناهمگنی ژل‌ها را می‌توان به فرایند شبکه‌ای شدن نسبت داد. ساختار ژل را می‌توان به دو ناحیه تقسیم کرد: منطقه رقیق و منطقه غلیظ.

عملی آب شیر یا آب مقطر است و پس از تزریق ژل پلیمر به درون مخزن، آب سازند بر روی آن اثر می‌گذارد. به همین منظور در آزمایشی دیگر بر روی سیستم ژل پلیمر ساخته شده ۱۰ قطره آب سازند ریخته شد تا تأثیر آن در طول ۲۴ ساعت زمان در دمای 90°C بررسی شود. به طور کلی هدف ما شبیه‌سازی حرکت ژل در مخزن می‌باشد. در کاربرد عملی، ژل پلیمر در بالای سطح چاه به کمک حلال آب مقطر یا آب شیرین ساخته می‌شود و پس از تزریق به درون چاه با شرایط سخت آب سازند نظیر شوری و دمای بالا روبه‌رو می‌گردد. به همین دلیل در آزمایش‌ها به طور کامل از حلال آب سازند استفاده نمی‌شود. بدیهی است در صورت استفاده کامل از آب سازند به عنوان حلال ژل، به سرعت در اثر شبکه‌ای شدن بیش از حد خواص خود را از دست داده و شبکه فرو می‌پاشد.

جدول ۷ نتایج کامل این بخش از آزمایش‌ها را نشان می‌دهد. همان‌گونه که مشاهده می‌شود، افزودن آب سازند در طول ۲۴ ساعت تنها منجر به کاهش زمان بندش ژل پلیمر می‌شود و در این بازه زمانی پدیده چروکیدگی مشاهده نمی‌گردد. بنابراین ژل ساخته شده گزینه مناسبی برای انجام تست‌های رئولوژیکی می‌باشد. سرعت ژل شدن ژل‌های متشکل از پلیمرهای پلی‌اکریل‌آمید و عامل شبکه

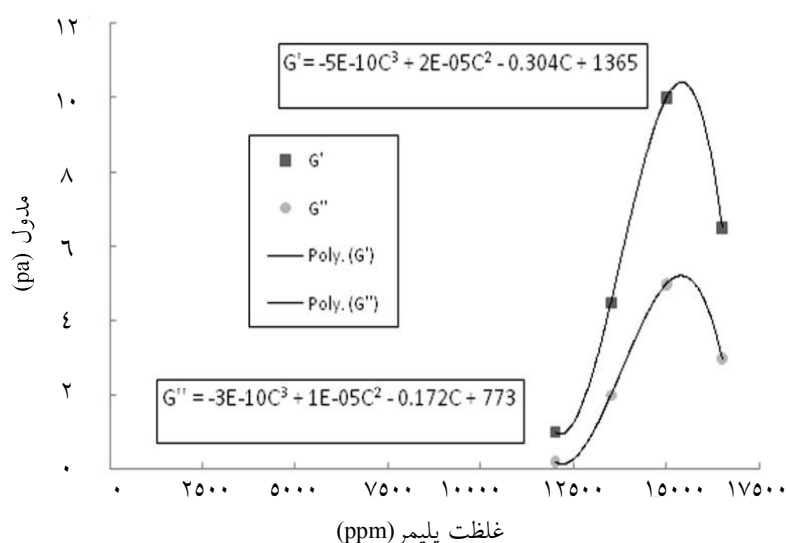
جدول ۷- تأثیر آب سازند بر روی استحکام ژل پلیمر پایه در ۲ حالت متفاوت

زمان (hr)	افزایش ۱۰ قطره آب سازند به سیستم	۷۰٪ آب شیر، ۳۰٪ آب سازند به عنوان حلال
۰/۵	F	F
۱	F	G
۲	G	G
۳	G	G
۴	G	G
۶	G	G
۱۲	G	G
۲۴	G	G

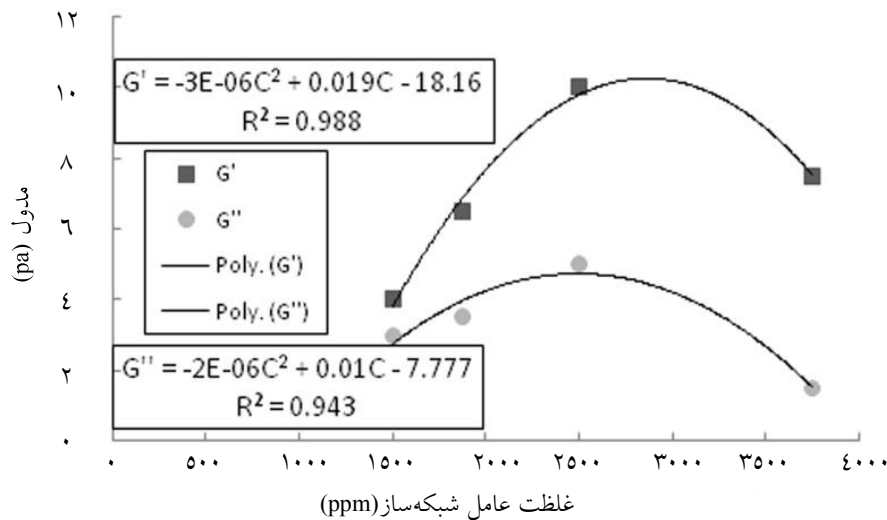
ساز فلزی در دماهای بالاتر از 90°C به سرعت افزایش می‌یابد. همچنین حضور یون‌های دو ظرفیتی (مخصوصاً در

می‌باشد. به طور کلی افزایش در غلظت پلیمر یا عامل شبکه‌ساز هر دو ناحیه را تحت تاثیر قرار می‌دهد و متعاقباً هر دو پاسخ کشسان و گرانیو تحت تاثیر قرار می‌گیرند. هنگامی که در غلظت ثابت عامل شبکه‌ساز، غلظت پلیمر افزوده شود، مناطق شبکه‌ای بیشتری تشکیل می‌گردد. به دنبال آن مدول کشسان بیشتر می‌شود، در حالی که مدول گرانیو تقریباً ثابت می‌ماند. در مقابل، هرگاه همه شبکه‌سازها با محلول پلیمری واکنش داده باشند، افزایش غلظت پلیمر باعث ایجاد ماریچ‌های آزاد بیشتری در منطقه رقیق شده و منجر به افزایش مدول گرانیو می‌شود. در این حالت قسمت اصلی پلیمر شبکه شده آزادی حرکت کمی دارد و هنگامی که غلظت پلیمر اولیه افزایش می‌یابد، مدول کشسان تقریباً ثابت باقی می‌ماند [۲۱]. شکل‌های ۳ و ۴ به ترتیب اثر غلظت پلیمر و عامل شبکه‌ساز را بر روی استحکام ژل نشان می‌دهند. تمامی سیستم‌های ژل پلیمری برای ۲۴ ساعت در دمای ۹۰ °C قرار گرفته‌اند. همان گونه که مشاهده می‌شود با افزایش غلظت پلیمر تا ۱۵۰۰۰ ppm، میزان استحکام ژل بالا می‌رود، ولی به محض عبور از این غلظت و رسیدن به غلظت ۱۶۵۰۰ ppm از استحکام ژل کاسته می‌شود.

ساختار متفاوت این دو منطقه، کنترل‌پذیری بر روی قابلیت نفوذ ژل را توجیه می‌کند. منطقه غلیظ بر روی قسمت‌های شبکه شده متمرکز شده است که در آن پلیمرها با هم پیوند برقرار می‌کنند و به سمت خارج از شبکه امتداد می‌یابند. به دلیل درهم گره خوردگی پلیمرهای آزاد و پیوند بین پلیمرها در مناطق شبکه شده، این مناطق خیلی کمتر از مناطق رقیق قابلیت نفوذپذیری دارند. با فرض اینکه در غلظت‌های پایین پلیمر، همه شبکه‌سازها به منظور تشکیل ژل با محلول پلیمری واکنش می‌دهند، آنگاه افزایش غلظت پلیمر در یک غلظت ثابت شبکه‌ساز به طور عمده منجر به افزایش در ماریچ‌های پلیمری آزاد می‌شود. چنین پلیمرهای آزادی به طور گسترده مناطق رقیق شبکه ژلی را پر می‌کنند، اندازه مسیرهای جریان را کوچک کرده یا آن را می‌بندند و منجر به کاهش در نفوذپذیری ژل می‌شوند. از طرف دیگر ژل پلیمر ماده‌ای ویسکوالاستیک است، یعنی خواصی مابین مایع گرانیو و جامد سخت دارد. خواص گرانیو با مدول هدررفت (مدول گرانیو) و خواص کشسانی با مدول باقی‌مانده (مدول کشسان) بیان می‌شود. مدول کشسان، مناطق شبکه‌ای شده در مرکز مناطق غلیظ را کنترل می‌کند و در مقابل در مناطق رقیق که حاوی قسمت عمده سیال است، مدول گرانیو کنترل‌کننده



شکل ۳- غلظت اثر پلیمر بر روی مدول کشسان و مدول گرانیو در کرنش ۱٪ و فرکانس ۱ Hz در دمای ۲۵ °C



شکل ۴- غلظت اثر عامل شبکه‌ساز بر روی مدول کشسان و مدول گرانو در کرنش ۱٪ و فرکانس ۱ Hz و در دمای ۲۵ °C

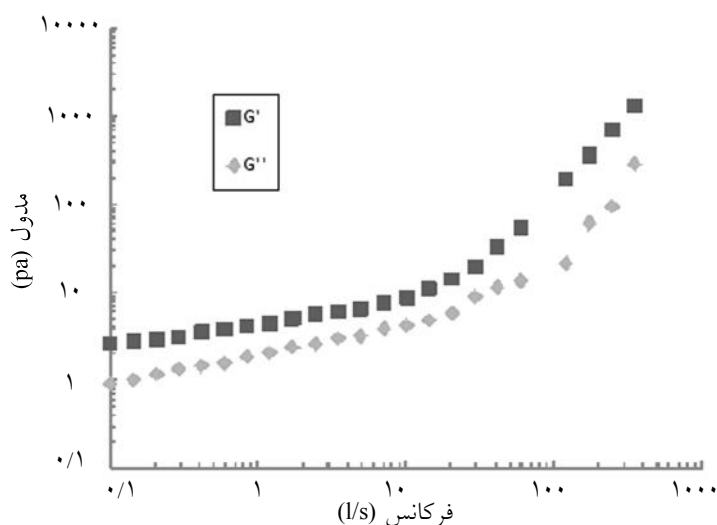
پلیمر آزاد کاهش می‌یابد.

تست جاروب فرکانس^۱

یکی از مهم‌ترین تست‌هایی که بر روی ژل پلیمر صورت می‌گیرد، تست جاروب فرکانس می‌باشد. تست جاروب فرکانس از آن جهت دارای اهمیت است که تغییرات فرکانس بر روی مدول کشسان، مدول گرانو و در نتیجه استحکام ژل تأثیرگذار است. تست جاروب فرکانس برای سیستم ژل پلیمر پایه حاوی ۱۵۰۰۰ ppm پلی‌اکریل‌آمید و ۲۵۰۰ ppm استات کروم که ۲۴ ساعت در دمای ۹۰ °C قرار گرفته است، انجام شد. آزمایش در کرنش ۱٪ و فرکانس ۰/۱ تا ۵۰۰ s⁻¹ و در دمای ۲۵ °C انجام گرفت. به منظور جلوگیری از خطای احتمالی دستگاه، تکرارپذیری آزمایش ۲ انتخاب شد. همان گونه که در شکل ۵ مشاهده می‌شود، مدول کشسان از ۰/۱ تا ۱۰ Hz تقریباً ثابت باقی می‌ماند، در حالی که در این بازه مدول گرانو با سرعت بیشتری رو به افزایش است. نتایج نشان می‌دهد که استحکام سیستم ژلی به فرکانس وابسته است. بنابراین، در فرکانس‌های کم، سیستم ژلی مانند مواد کشسان و در فرکانس‌های زیاد مشابه مواد گرانو عمل می‌کند. در فرکانس ۰/۱ تا ۱۰ Hz رفتار ویسکوالاستیک ژل، مشابه مواد لاستیکی است که برگشت پذیری کشسانی یکی از مهم‌ترین ویژگی‌های آن می‌باشد.

از آنجایی که نسبت پلیمر به عامل شبکه‌ساز عددی ثابت است، علت را می‌توان این گونه توجیه کرد که افزایش میزان پلیمر تا ۱۵۰۰۰ ppm منجر به بالا رفتن نسبت پلیمر به کل محلول شده و در نتیجه میزان بیشتری از سیستم درگیر فرآیند شبکه‌ای شدن می‌شود و در نتیجه استحکام شبکه بالا می‌رود. ولی هنگامی که غلظت پلیمر از ۱۵۰۰۰ ppm تجاوز می‌کند، مقدار پلیمر نسبت به عامل شبکه‌ساز افزایش یافته و در نتیجه مدول کشسان کاهش می‌یابد. در مورد افزایش استحکام در اثر افزایش غلظت استات کروم، می‌توان این گونه بیان کرد که افزایش عامل شبکه‌ساز منجر به افزایش سایت‌های شبکه‌ای و در نتیجه بالا رفتن مدول کشسان می‌شود. اگر غلظت عامل شبکه‌ساز از حد معینی تجاوز کند، سیستم ژل پلیمر دچار شبکه‌ای شدن بیش از اندازه شده و ژل دچار چروکیدگی می‌شود. یعنی استحکام ژل بر اثر خروج آب و انقباض سیستم کاهش می‌یابد. به طور کلی می‌توان این گونه تحلیل کرد که افزایش پلیمر منجر به افزایش منطقه غلیظ شده و متعاقباً مدول کشسان افزایش می‌یابد. این در حالی است که اگر غلظت Cr (III) کم باشد، مدول گرانو افزایش می‌یابد، چون مابقی پلیمر به صورت آزاد باقی می‌ماند. اگر غلظت Cr (III) زیاد باشد، مدول کشسان کاهش می‌یابد؛ چراکه در این حالت تمام پلیمر با کروم واکنش داده و پیوند تشکیل می‌دهد، در نتیجه مقدار

1. Frequency Sweep



شکل ۵- تست جاروب فرکانس برای ژل پلیمر پایه در کرنش ۱٪ و در دمای ۲۵ °C

بالای ۶۴۷۰٪، مدول کشسان به شدت کاهش می‌یابد که شکست برگشت‌ناپذیر ژل پلیمر را نشان می‌دهد. تقریباً در همه قسمت‌های نمودار به ویژه در کرنش‌های پایین، مدول کشسان بر مدول گرانو غالب است و طبیعت کشسانی ژل پلیمر بر طبیعت گرانو آن غلبه می‌کند. از نظر کمی در محدوده ویسکوالاستیسیته خطی، مدول کشسان ۳ برابر مدول گرانو است. علت نزول مدول کشسان با افزایش کرنش را می‌توان به سست شدن و پاره شدن پیوندهای شبکه‌ای نسبت داد.

تنش تسلیم^۲

در جریان اکستروژن شدن ژل در میان شکاف‌ها، یک گرادیان فشاری کمینه باید بر روی ژل اعمال شود تا جاری گردد [۹]. این مشاهده مشخص می‌کند که ژل، یک تنش تسلیم ذاتی دارد. بنابراین می‌توان رابطه‌ای بین اکستروژن شدن ژل در میان شکاف‌ها با اندازه‌گیری تنش در یک ویسکومتر پیدا کرد.

مشاهدات آزمایشگاهی نشان می‌دهد که تنش‌های تسلیم حاصل به وسیله رئومتر بسیار پایین‌تر از گرادیان فشاری حاصل در مدت اکستروژن شدن ژل در بین شکاف‌ها می‌باشد. عموماً به دلیل رسوخ‌ناپذیری دیواره، لایه‌ای از ذرات که مجاور با دیواره رئومتر است، رقیق‌تر از عمده توده می‌باشد.

با توجه به میزان نوسانات پایین در محیط متخلخل، انتظار می‌رود که رئولوژی ژل در زمان قرار گرفتن در سنگ متخلخل مشابه مواد لاستیکی باشد، در حالی که برای پلیمر شبکه نشده، مدول کشسان و مدول گرانو با نسبت یکسانی همراه با افزایش فرکانس زیاد می‌شوند [۹].

تست جاروب کرنش^۱

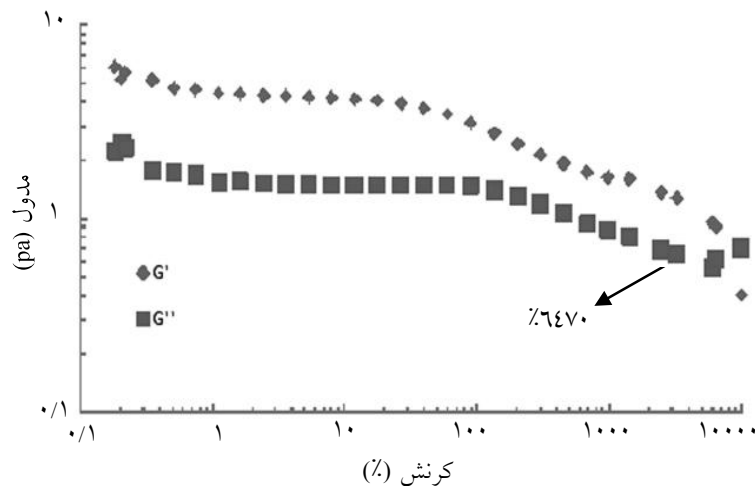
هنگامی که ژل در میان یک شکاف اکستروژن می‌شود، چندین سوال مهم به وجود می‌آید:

۱- ژل پلیمر تا چه حدی می‌تواند بدون آن‌که پاره شود، کشیده شود؟

۲- آیا خواص کشسانی ژل بر خواص گرانو آن غلبه می‌کند؟

شکل ۶ پاسخ سوال اول و دوم را برای ژل پلیمر پایه می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود، در کرنش‌های زیر ۱۰۰٪ مدول کشسان از ۶ به ۵ Pa کاهش می‌یابد. بنابراین، می‌توان مدول کشسان در این ناحیه را ثابت در نظر گرفت. در این ناحیه ژل رفتاری مشابه رفتار هوکی از خود نشان می‌دهد و این ناحیه، منطقه ویسکوالاستیسیته خطی نامیده می‌شود [۹]. برای کرنش بین ۱۰۰ تا ۶۴۷۰٪، مدول کشسان از ۵ تا ۱ Pa کم می‌شود. بنابراین این سیستم ژل پلیمری تا ۶۴۷۰٪ می‌تواند کشیده شود. بنابراین ژل پلیمر پایه، استحکام قابل قبولی را برای اکستروژن شدن به درون یک شکاف از خود نشان می‌دهد. برای مقادیر

1. Strain Sweep
2. Yield Point



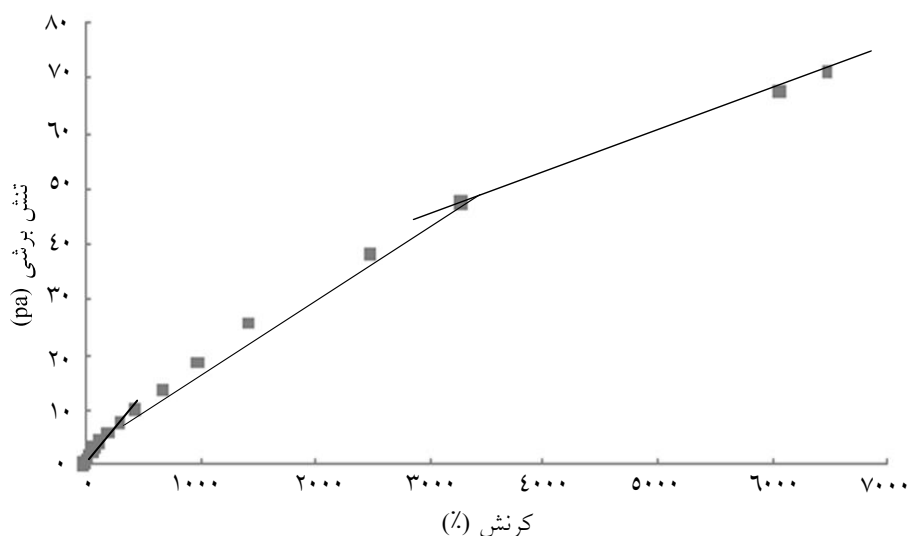
شکل ۶- تغییرات مدول کشسان و مدول گرانو بر حسب کرنش برای سیستم ژل پلیمر پایه در فرکانس 1 s^{-1} و در دمای 25°C

رئومتری، نحوه برخورد با کلیه نمونه‌ها یکسان بود و به بررسی کمی میزان این اثر پرداخته نشد، هر چند با زبر کردن سطوح تا حد امکان می‌توان از این اثر چشم‌پوشی کرد. طبق تعریف، تنش تسلیم کم‌ترین تنش است که در آن تغییر شکل پایدار ایجاد می‌شود. نقطه تسلیم هم به عنوان تغییر شکل کشسانی برگشت‌پذیر و شروع تغییر شکل برگشت‌ناپذیر یا جریان گرانو شناخته می‌شود. در تغییر شکل‌های پایین، ماده ساختار جامدگونه و پایداری از خود نشان می‌دهد که نشان‌دهنده رفتار کشسانی آن می‌باشد. هنگامی که این تغییر شکل از ظرفیت تحمل شبکه سه بعدی تجاوز کند، ساختار شبکه از هم می‌پاشد و ماده جاری می‌شود. در تست تعیین تنش تسلیم ژل پلیمر، رابطه بین تنش و کرنش مورد بررسی قرار می‌گیرد. شکل ۷ تنش برشی را بر حسب کرنش نشان می‌دهد. با افزایش کرنش، تنش تسلیم نیز افزایش می‌یابد. در کرنش‌های بالاتر از ۱۰۰٪، نوع شیب نمودار که بیانگر این وابستگی است، تغییر می‌کند. به طور کلی سه نقطه ۱۰۰٪، ۳۲۸۰٪ و ۶۴۷۰٪ هر کدام می‌توانند به نوعی نقطه تسلیم ژل پلیمر در نظر گرفته شوند، چرا که شیب نمودار در این نقاط تغییر می‌کند. مقادیر تنش تسلیم در این نقاط به ترتیب ۴، ۷۰ Pa و ۶۴۷۰٪، تنش بر اثر افزایش کرنش، کاملاً افت می‌کند.

در مدت زمان جریان، گرادیان نرخ برش باعث می‌شود که ذرات از دیواره دور شوند. لایه نازک و رقیق نزدیک دیواره که ویسکوزیته خیلی پایینی دارد باعث سرخوردن سیال توده در نزدیکی دیواره می‌شود. از آنجایی که نقطه تسلیم یک نقطه انتقالی است که ساختار ماده از حالت جامد کشسان به مایع گرانو تغییر می‌یابد، لایه نازک چنان رفتار می‌کند که گویی نقطه تسلیم فرارسیده است و ماده شروع به جریان یافتن می‌کند. تنش تسلیم در این حالت کمتر از مقدار واقعی آن گزارش می‌شود. هنگامی که خواص رئولوژیکی با استفاده از هندسه سطح صاف اندازه‌گیری می‌شود، اثرات سرخوردگی^۱ دیواره می‌تواند وجود داشته باشد و تنش تسلیم اندازه‌گیری شده را کاهش دهد. بنابراین، لازم است تاثیرات سرخوردگی دیواره شناسایی و حذف گردد تا مطمئن شویم نتایج اندازه‌گیری شده جزء خواص ژل بوده و متأثر از روش اندازه‌گیری نیست. با زبر کردن سطوح به راحتی می‌توان تا حد زیادی این اثر را خنثی کرد. داده‌های حاصل از تست‌های برش نوسانی و پایدار^۲ که به وسیله رئومتر با هندسه دو صفحه موازی زبر و صاف به دست آمده، نشان می‌دهد که اثرات سرخوردگی در دیواره برای سطوح زبر قابل صرف نظر کردن است، حال آن که برای سطوح صاف این اثر به وضوح وجود دارد. نتایج پژوهش محققین نشان می‌دهد که پدیده سرخوردگی نزدیک دیواره عامل اصلی این اختلاف در گرادیان فشار نمی‌باشد [۲۲]. در طول انجام تست‌های

1. Wall Slip Effect

2. Steady Shear and Oscillatory Shear data



شکل ۷- تنش برشی بر حسب کرنش برای سیستم ژل پلیمر پایه در فرکانس 1 s^{-1} و در دمای 25°C

نتیجه گیری

۱- با افزایش غلظت پلیمر از 10000 ppm تا 15000 ppm ، میزان استحکام ژل بالا می‌رود ولی به محض عبور از این غلظت و رسیدن به غلظت 16500 ppm ، از استحکام ژل به دلیل آزاد بودن قسمتی از زنجیره‌های پلیمری در شبکه کاسته می‌شود. با افزایش غلظت استات کروم، میزان تشکیل پیوندهای سه بعدی افزایش می‌یابد و شبکه استحکام بیشتری از خود نشان می‌دهد، ولی با افزایش بیش از اندازه آن به نحوی که نسبت غلظت عامل شبکه‌ساز به غلظت پلیمر از ۱ به ۴ بیشتر شود، شبکه بر اثر بروز پدیده چروکیدگی از هم واپاشیده می‌شود.

۲- در نسبت ثابت غلظت پلیمر به عامل شبکه کننده، با افزایش غلظت استات کروم (III) تا 2500 ppm مدول کشسان افزایش می‌یابد و در مقادیر بیشتر از این غلظت به دلیل رخ دادن پدیده چروکیدگی، استحکام ژل افت می‌کند.

۳- طی تست جاروب کرنش، مدول کشسان در کرنش‌های پایین‌تر از ۱۰۰ ثابت بوده و سیستم ژل پلیمری در ناحیه ویسکوالاستیسیته خطی قرار دارد. همچنین ژل ساخته شده قابلیت کشیده شدن تا کرنش 6470% را دارا می‌باشد. در کرنش‌های بالاتر، تنش برشی به شدت کاهش یافته و

کاهش تنش در مقادیر کرنش بیشتر از 6470% ، به دلیل پارگی ژل می‌باشد؛ بنابراین با توجه به عواملی چون سرخوردگی دیواره، تعیین دقیق نقطه تسلیم با عدم قطعیت همراه است.

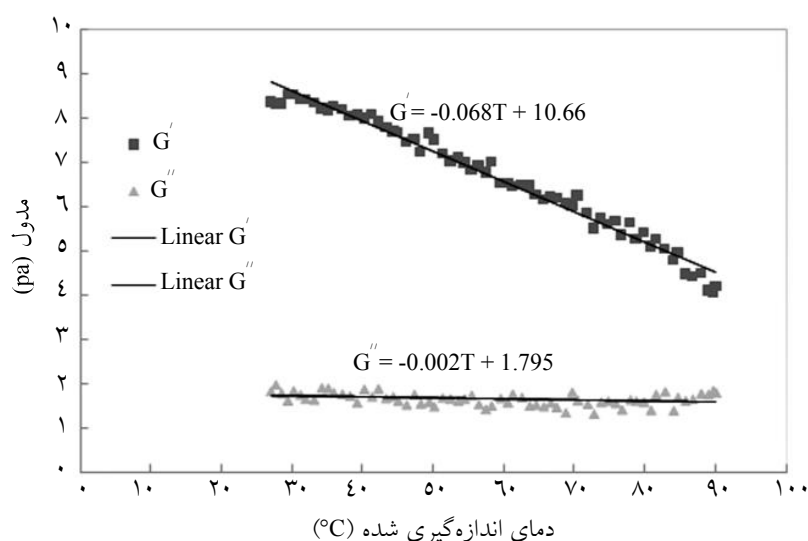
تست دما متغیر^۱

تا بدین جا بیشتر اندازه‌گیری‌ها در دمای 25°C صورت گرفته است، هرچند پخت ژل‌ها در دمای 90°C بوده است. لازم است به این سؤال پاسخ داده شود که آیا مدول کشسان به دما وابسته است؟ شکل ۸ وابستگی مدول کشسان به تغییرات دما برای ژل پلیمر پایه را نشان می‌دهد. در طول این تست کرنش 1% و فرکانس 1 Hz می‌باشد تا به مانند آزمایش‌های قبلی در محدوده ویسکوالاستیسیته خطی باشیم. دما از 25°C تا 90°C (دمای سطح زمین تا عمق مخزن) تغییر می‌کند. همان‌گونه که مشاهده می‌شود، مدول کشسان از 8 Pa در دمای 25°C تا 4 Pa در دمای 90°C افت می‌کند، که علت را می‌توان به باز شدن زنجیره‌های پلیمری و کاهش درهم فرورفتگی آنها و سست شدن پیوندهای شبکه‌ای در دماهای بالاتر نسبت داد که در نتیجه آن، سیستم ژل پلیمر استحکام خود را تا حدی از دست می‌دهد، در حالی که مدول گرانترو ثابت باقی می‌ماند. در مدت زمان انجام آزمایش‌ها برای جلوگیری از تبخیر، از یک لایه روغن سیلیکون بر روی سطح نمونه استفاده شده است.

1. Temperature Sweep

فرکانس ۰/۱ تا ۱۰ Hz ثابت می‌باشد و سیستم ژل پلیمر وابستگی بسیار اندکی به فرکانس از خود نشان می‌دهد. ۶- در تعیین تنش تسلیم، سه نقطه کرنش ۱۰۰٪، ۳۲۸۰ و ۶۴۷۰٪ هر کدام می‌توانند نقطه تسلیم ژل پلیمر در نظر گرفته شوند، چرا که با توجه به رخداد احتمالی پدیده سرخوردگی در نزدیکی دیواره رئومتر، تعیین نقطه تسلیم با عدم قطعیت همراه است.

سیستم روان گشته به حالت مایع گرانو عمل می‌کند. در این حالت شبکه سه بعدی ناتوان شده و پس از پاره شدن بسیاری از پیوندهای عرضی، خاصیت خود را از دست می‌دهد. ۴- آزمایش دما متغیر در محدوده ویسکوالاستیسیته خطی نشان می‌دهد که افزایش دما باعث کاهش گرانروی سیستم و در نتیجه افت مدول کشسان ژل می‌شود. ۵- در تست جاروب فرکانس، مدول کشسان در محدوده



شکل ۸- اثر تغییرات دما بر روی مدول کشسان و مدول گرانو برای سیستم ژل پلیمر پایه در کرنش ۱٪ و فرکانس ۱ Hz

مراجع

- [1]. Wang W., Liu Y. and Gu Y., "Application of a Novel Polymer System in Chemical Enhanced Oil Recovery (EOR)", Colloid. Polym. Sci., 281, pp. 1046-1054, 2003.
- [2]. Moradi-Araghi A., Beardmore D.H. and Stahl 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, pp. 299-312, 1988.
- [3]. Borling D., Chun K., Hughes T. and Sydansk R., "Pushing Out the Oil with Conformance Control", Oilfield Rev., 6, pp. 48-55, 1994.
- [4]. Seright R., A Review of Gel Placement Concept, NM Tech PRRC, 96-21, 1999.
- [5]. 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.
- [6]. Gallino G., Molinari M. and Lockhart T.P., "Rheological Studies of the Gelation Kinetics of Chromium (III)-Polyacrylamide Solutions", Macromol. Symp., 45, pp.137-144, 1991.
- [7]. Sydansk R.D., "A New Conformance-Improvement-Treatment Chromium (III) Gel Technology", SPE/

ODE17329, April 1988.

[8]. Willhite P. and Green D.W., "*Application of Gelled Polymer for Water Control*", SPE Conference, Tehran, Iran, 114, June 2002.

[9]. Jin L. and Seright R.S., "*Rheology of Gels Used for Conformance Control in Fractures*", SPE 70810, SPE Journal., 6 (2), pp.120-125, 2001.

[10]. Sydansk R., "*Conformance Improvement in a Subterranean Hydrocarbon- Bearing Formation Using a Polymer Gel*", US. Pat. 4683949, Maraton Co., 1987.

[11]. Wang Y. and Seright R.S., "*Correlating Gel Rheology with Behavior During Extrusion Through Fractures*", SPE 99462, SPE/DOE Symposium on Improved Oil Recovery, Tulsa, Oklahoma, pp. 22-26 April 2006.

[12]. Prud'homme R.K., Princeton U. and Uhl J.T., "*Kinetics of Polymer/Metal-Ion Gelation*", SPE 12640, The AIME SPE/DOE Symposium on Enhanced Oil Recovery, Tulsa, Oklahoma, 15-18 April 1984.

[13]. Broseta D., Marquer O., Blin N. and Zaitoun A., "*Rheological Screening of Low-Molecular-Weight Polyacrylamide/Chromium (III) Acetate Water Shutoff Gels*", SPE 59319, The SPE/DOE Symposium on Improved Oil Recovery, Tulsa, Oklahoma, pp. 3- 5 April 2000.

[14]. Simjoo M., Vafaie Seftie M., Dadvand Koochi A., Hasheminasab R., and Sajjadian V., "*Polyacrylamide Gel Polymer as Water Shut-off System: Preparation and Investigation of Physical and Chemical Properties in One of the Iranian Oil Reservoirs Conditions*", Iran. J. Chem. Chem. Eng., 26 (4), pp. 99-108, 2007.

[15]. Al- Muntasheri GA., Hussein IA., Nasr- El- Din HA. and Amin MB., "*Viscoelastic Properties of a High Temperature Cross- Linked Water Shut- off Polymeric Gel*", J. Polymer. Sci., 55, pp. 56- 66, 2007.

[16]. Romo G.A.F., Leyva H.H., Cinco Presidentes Asset Team., Pemex., Aguilar R.B., Campos C.C., Eoff L., Dalrymple D., and Halliburton., "*Advanced Technology to Reduce Water Cut: Case Studies from the Pemex Southern Region*", SPE 102711, International Symposium on Oilfield Chemistry, Houston, Texas, U.S.A., 28 February-2 March 2007.

[17]. Vossoughi S., "*Profile Modification Using in Situ Gelation Technology- a Review*", J. Pet. Sci. Eng., 26 (4), pp. 199–209, 2000.

[18]. Moradi Araghi A., "*A Review of Thermally Stable Gels for Fluid Diversion in Petroleum Production*", J. Pet. Sci. Eng., 26 (1), pp. 1-10, 2000.

[19]. Albonico P. and Lockhart T.P., "*Divalent ion-Resistant Polymer Gels for High Temperature Applications: Synerisis Inhibiting Additives*", SPE 25220, International Symposium on Oilfield Chemistry, New Orleans, Louisiana, 2-5 March 1993.

[20]. Moradi Araghi A. and Doe P.H., "*Hydrolysis and Precipitation of Polyacrylamides in Hard Brines at Elevated Temperatures*", SPE 13033, SPE Reservoir Engineering, 1987.

[21]. Grattoni C. A., Al-Sharji H. H., Yang C., Muggeridge A. H., and Zimmerman R.W., "*Rheology and Permeability of Crosslinked Polyacrylamide Gel*", J. Colloid. Interface Sci., 240 (2), pp. 601- 607, 2001.

[22]. Wang Y. and Seright R.S., "*Correlating gel rheology with behavior during extrusion through fractures*", SPE 99462, Symposium on Improved Oil Recovery held in Tulsa, Oklahoma, U.S.A., 22-26 April 2006.