

水解聚丙烯酰胺溶液粘弹特性的研究

赵 丰^{1,2} 杜玉扣¹ 李兴长² 唐季安² 杨 平¹ 苏州大学化学化工系, 苏州 215006; ² 中国科学院化学研究所 胶体与界面科学重点实验室, 北京 100080

摘要 通过锥板测量系统对水解聚丙烯酰胺 (HPAM) 溶液的粘弹性进行了研究. 结果表明, 这种锥板测量系统能较灵敏地检测出溶液粘弹性结构的存在, 并得到了聚合物溶液的弹性成份和粘性成份的关系. 发现随着 HPAM 溶液浓度的增大, 聚合物溶液的弹性成份起初迅速增大, 随后增大的趋势变慢而趋于平缓, 在经历一最大值后又略有下降. 在剪切速率 $\dot{\gamma} = 0.36 \text{ s}^{-1}$ 下, 超高分子量的 HPAM ($M = 1.65 \times 10^7$) 溶液 ($c = 1.5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$) 具有明显的粘弹特性; 随着盐的加入, 溶液的粘弹性下降, 当盐浓度达到一定值的时候, 溶液内部的网络结构遭到破坏, 其弹性行为完全消失. 对于聚丙烯酰胺 (PAAM, $M = 2.0 \times 10^5$) 溶液 ($c = 2.0 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$) 在剪切速率 ($\dot{\gamma} = 0.36 \sim 1.36 \text{ s}^{-1}$) 范围内没有观察到粘弹行为, 只在 $\dot{\gamma} \geq 1.65 \text{ s}^{-1}$ 时, 才能观察到微弱的粘弹现象.

关键词: 聚丙烯酰胺 (HPAM) 溶液, 弹性成份, 粘性成份, 粘弹性结构

中图分类号: O648

在极稀的聚合物溶液中, 聚合物的大分子链彼此相距很远, 分子链之间的相互作用可以忽略, 溶液的性质完全由聚合物分子与溶剂水分子之间的相互作用决定; 随着聚合物浓度的增加, 大分子链之间相互作用变得越来越强, 当聚合物的浓度超过某一浓度时, 即临界交叠浓度, 聚合物分子链开始相互缠绕, 即所谓的“缠绕作用”(entanglement effect)^[1-2], 溶液内部分子间形成了类似网络的结构, 这时溶液的性质将变得较为复杂. 从流变学角度说, 溶液将出现复杂的流变特性, 具有粘性与弹性的双重特性. 具有粘弹性的聚合物溶液在石油采收工业中有着重要的应用. 作为驱替液的聚合物溶液其粘弹特性有利于驱扫孔径盲端的残余油和急变孔径的油膜^[3], 对提高石油采收率有重要的作用. 对聚合物溶液粘弹性的研究已有大量的文献报道^[4-8], 但大都涉及溶液的整体粘弹性, 对整体粘弹性中粘性成份和弹性成份则很少区分开且研究的浓度都很高 (一般 $w > 0.4\%$). 本文采用锥板测量系统研究了稀溶液 ($w < 0.2\%$) 水解聚丙烯酰胺 (HPAM) 的粘弹性, 进一步区分了整体粘弹性中弹性成份和粘性成份所占比例大小, 明确了它们之间的相互关系. 同时研究了在低剪切速率下聚丙烯酰胺溶液的粘弹特性, 对进一步认识聚合物粘弹特

性在驱油过程中的作用提供了理论基础.

1 实验部分

1.1 试剂

部分水解聚丙烯酰胺, 水解度为 26% ~ 28%, 分子量为 1.65×10^7 (美国 Pfizer 公司), 粉末状商业产品. 甘油, 分析纯. 未水解聚丙烯酰胺 (PAAM) 按照文献 [9] 制备, 分子量为 2.0×10^5 . 实验用水均为二次蒸馏水.

1.2 锥板测量系统

实验所用的锥板测量系统见参考文献 [10]. 在实验中, 当盛溶液的外筒旋转时, 锥板对样品溶液施加了一定的剪切应力, 使扭力吊丝发生偏转, 所受的剪切应力 (或偏转角度的大小) 可由安装在吊丝上的反射镜的偏转测出, 即可以作出剪切应力 - 时间的曲线图.

2 结果与讨论

2.1 溶液弹性特性和粘性特性的确定

图 1 是甘油在剪切速率 $\dot{\gamma} = 0.36 \text{ s}^{-1}$ 时的剪切应力 - 时间关系图. 从图 1 可以看出, 甘油所受的剪切应力随时间开始快速增加, 然后平稳而缓慢地到达平衡值, 然后不再随时间而变化, 是一条典型

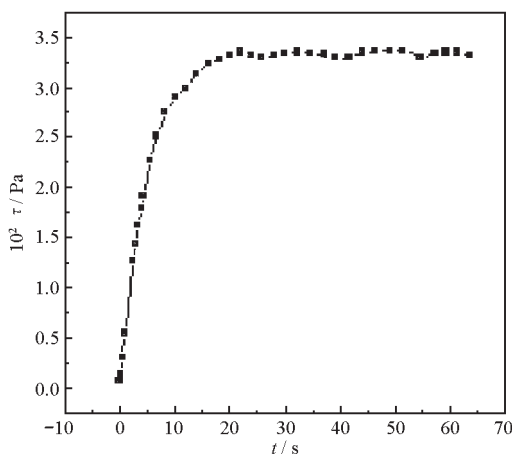


图1 甘油水溶液的剪切应力-时间关系图

Fig. 1 Dependence of the shear stress (τ) on time (t) for the glycerine solution at $\bar{\gamma} = 0.36 \text{ s}^{-1}$

的纯粘性流体的蠕变曲线。

图2是 $0.77 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的HPAM溶液在剪切速率 $\bar{\gamma} = 0.36 \text{ s}^{-1}$ 时的剪切应力-时间关系图。剪切应力随时间增加,在经历了一个最大值后,又逐渐下降,直到平衡值,剪切应力不再随时间而变化。

图1与图2相比,一个最大的区别就在于图2有一个峰值,这一峰值的出现说明了HPAM溶液是粘弹性的液体。从本质上说,溶液具有弹性是因为在溶液的内部形成了分子间或颗粒间的键合力网络(极性力或范德华力等)。这些力限制了体积元位置的变化而使溶液具有固体的弹性特征。对于本实验来说,随着外盘的旋转,对样品溶液施加了剪切应力,溶液发生快速的弹性形变,剪切应力出现一个瞬时的台阶式的增大,如图2中的I阶段。随后溶液出现粘弹响应,对应于图2中的II阶段,在这

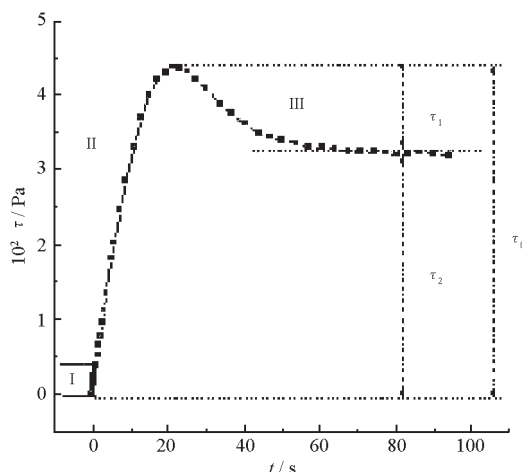


图2 水解聚丙烯酰胺溶液的剪切应力-时间关系图

Fig. 2 Dependence of the shear stress (τ) on time (t) for HPAM solution ($c = 0.77 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$) at $\bar{\gamma} = 0.36 \text{ s}^{-1}$

一区域剪切应力的增长被延迟。随着外盘的持续转动,样品溶液内部的弹性网络结构被强制解体,溶液所能承受的剪切应力又逐渐下降,直到达平衡值,对应于图2中的III阶段。

从图2中,可以很容易地区分出溶液的弹性成份与粘性成份,即

$$\text{弹性成份} \quad E = \frac{\tau_1}{\tau_0} = \frac{\tau_1}{\tau_1 + \tau_2}$$

$$\text{粘性成份} \quad E' = \frac{\tau_2}{\tau_0} = \frac{\tau_2}{\tau_1 + \tau_2} \quad (1)$$

式中 E 为溶液的弹性成份, E' 为溶液的粘性成份。从图1可以看到甘油的 $\tau_1 = 0 \text{ Pa}$,粘性成份为100%,即是纯粘性的。从图2中可以知道HPAM溶液的 $\tau_0 = 4.4 \times 10^{-2} \text{ Pa}$, $\tau_1 = 1.0 \times 10^{-2} \text{ Pa}$, $\tau_2 = 3.4 \times 10^{-2} \text{ Pa}$,则粘性成份为77%,弹性成份为23%。在这里我们通过弹性特性和粘性特性对剪切应力贡献的相对大小来表示弹性成分和粘性成分。弹性特性所贡献的剪切应力与粘性特性所贡献的剪切应力之比值直接反映了粘弹性溶液的弹性和粘性。常用的表示溶液粘弹性的参数弹性模量和粘度则是从所受的力与相应的形变或位移之间的相互关系来表征溶液粘弹性的,是绝对概念的范畴。当然我们的这种定量表示式只在低剪切速率下才适用,在高剪切速率下应力平衡值就会有法向应力的贡献,这样用上式来表示粘弹性就不合适了。

2.2 不同浓度的HPAM溶液的粘弹性

图3是 $0.29 \sim 1.5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的HPAM溶液在 $\bar{\gamma} =$

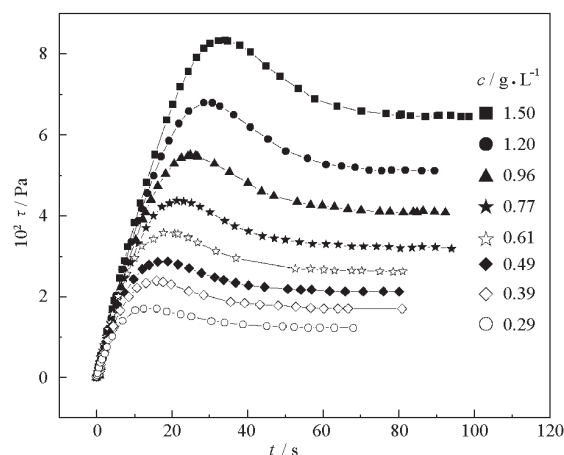


图3 不同浓度的HPAM溶液的剪切应力-时间的关系图

Fig. 3 Plots of the shear stress (τ) versus time (t) for HPAM solution at various concentrations at $\bar{\gamma} = 0.36 \text{ s}^{-1}$

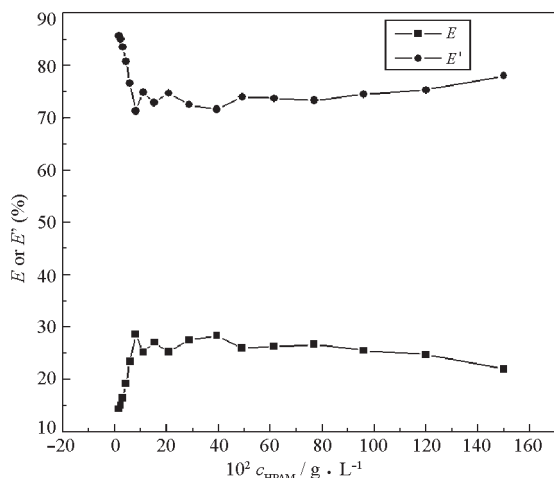


图4 HPAM 溶液的粘性与弹性成份与浓度的关系
Fig. 4 Concentration dependence of elastic component and viscous component for HPAM solution

0.36 s⁻¹ 时的剪切应力与时间关系图。浓度范围在 0.21 ~ 0.016 g · L⁻¹ 内 HPAM 溶液的剪切应力与时间关系图呈现出和图 3 相同的规律(图略)。按照式 (1), 可以得到不同浓度 HPAM 溶液中弹性成份与粘性成份的比例关系图, 如图 4 所示。

从图 4 可以看出, 随着 HPAM 溶液浓度的增加, 其溶液的弹性成份在开始时 ($c < 0.1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$) 快速增加, 随后在 $0.1 \sim 0.4 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的浓度范围内稍有浮动, 基本不变, 随着浓度的进一步增加 ($c > 0.4 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$), 其弹性成份又略有下降。开始时弹性成份的快速增加是由于 HPAM 溶液中大分子链之间的缠绕、交联作用, 使溶液内部形成了类似网络的结构, 导致其溶液中弹性成份的迅速增加。随着 HPAM 溶液浓度的升高, 其溶液中逐渐地形成了均一完整的网络结构, 这时溶液的弹性成份达到一个峰值。当 HPAM 的浓度再进一步增大时, 由于溶液中分子链之间相互作用力持续加强使网络结构中出现了不均匀性, 导致网络结构趋向塌缩, 从而引起溶液的弹性成份又略有下降。

2.3 不同盐浓度 HPAM 溶液的粘弹性

图 5 是 HPAM 溶液 ($c = 1.5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$) 在剪切速率 $\dot{\gamma} = 0.36 \text{ s}^{-1}$ 时, 不同 NaCl 浓度下的剪切应力 - 时间的曲线图。从图上可以看到随着 NaCl 浓度的增加, HPAM 溶液出现的峰值强度逐渐减小, 当 NaCl 浓度增加到 $0.47 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 从图上已经看不到明显的峰值出现了, 这时 HPAM 溶液内部的网络结构已经被破坏了, 每个聚丙烯酰胺分子链单独分散在水中, 溶液整体的粘弹特性已经消失了。部

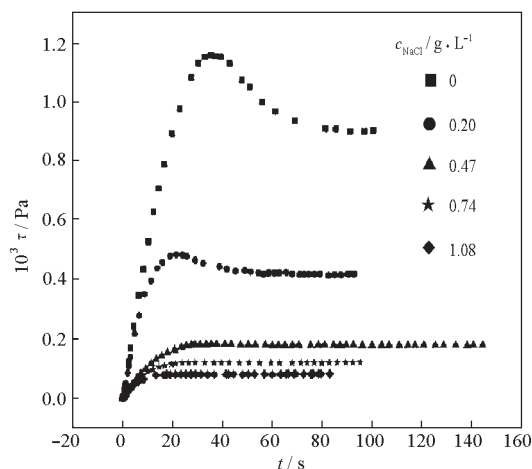


图5 不同 NaCl 浓度下的 HPAM 溶液 ($c = 1.5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$) 在 $\dot{\gamma} = 0.36 \text{ s}^{-1}$ 时剪切应力 - 时间关系图
Fig. 5 Plots of the shear stress (τ) versus time (t) for HPAM solution ($c = 1.5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$) at various NaCl concentrations at $\dot{\gamma} = 0.36 \text{ s}^{-1}$

分水解聚丙烯酰胺是聚电解质, 大分子链在水溶液中形成双电层。加入 NaCl 后, 与大分子链上的极性带电基团 COO⁻ 相应的反性离子 Na⁺ 将进入双电层, 使扩散双电层厚度下降, 致使 ζ 电位下降。随着 NaCl 含量的增大, 大分子链中分子内部的排斥力减小, HPAM 分子链将逐渐呈现蜷缩构象。在分子链蜷缩的同时, Na⁺ 周围溶剂化层的水分子被挤掉, 降低了聚合物链与相互作用的水分子间的氢键, 伸展大分子的网状结构被破坏, 导致分子的流体学半径减小, 即所谓的盐效应。溶液的粘弹性降低。

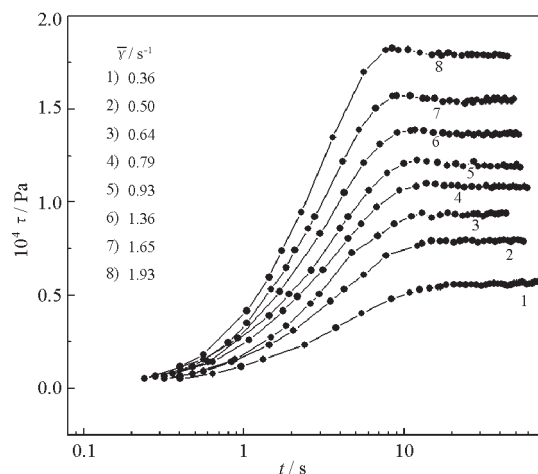


图6 PAAM 溶液 ($c = 2.0 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$) 在不同剪切速率下的剪切应力 - 时间的曲线图
Fig. 6 Plots of the shear stress (τ) versus time (t) for PAAM solution ($c = 2.0 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$) at various shear rates

2.4 低分子量的 PAAM 溶液的粘弹性

图 6 是 PAAM 溶液 ($c = 2.0 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$) 在不同剪切速率下的剪切应力 - 时间的曲线图. 从图 6 可以看到, 在 $\bar{\gamma} = 0.36 \sim 1.36 \text{ s}^{-1}$ 时, PAAM 溶液几乎观察不到峰值的出现, 只在较高的剪切速率下 ($\bar{\gamma} > 1.65 \text{ s}^{-1}$, 图中曲线 7), 才能看到微弱的峰值出现. 对于这种分子量较小的高分子溶液, 溶液内部由分子链缠绕所形成的网络结构很微弱, 只有在较高的剪切速率下才能呈现出弹性特征.

3 结 论

(1) 通过锥板测量系统能较灵敏地检测出溶液粘弹性结构的存在, 同时从实验结果中还得到了聚合物溶液的弹性成份和粘性成份的关系. 发现随着 HPAM 溶液浓度的增大, 聚合物溶液的弹性成份起初迅速增大, 随后增大的趋势变慢而趋于平缓, 在达到一最大值后又略有下降.

(2) 超高分子量的 HPAM ($M = 1.65 \times 10^7$) 溶液 ($c = 1.5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$) 具有明显的粘弹特性; 随着盐的加入, 溶液的粘弹性下降, 当盐浓度达到一定值时, 溶液内部的网络结构遭到破坏, 其弹性行为完全消失.

(3) 对于 PAAM ($M = 2.0 \times 10^5$) 溶液 ($c = 2.0$

$\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$) 在剪切速率 $\bar{\gamma} = 0.36 \sim 1.36 \text{ s}^{-1}$ 范围内未观察到粘弹行为, 只在剪切速率 $\bar{\gamma} \geq 1.65 \text{ s}^{-1}$ 时, 才能观察到微弱的粘弹现象.

References

- 1 Doi, M.; Edwards, S. F. *The theory of polymer dynamics*. Oxford: Clarendon Press, 1986
- 2 Marrucci, G.; Ianniruberto, G. *Chem. Eng. Sci.*, **2001**, **56**: 5539
- 3 Xia, H. F.; Wang, D. M.; Liu, Z. C.; Yang, Q. Y. *Acta Petroli Sinica*, **2001**, **22**(4): 59 [夏惠芬, 王德民, 刘中春, 杨清彦. 石油学报 (*Shiyu Xuebao*), **2001**, **22**(4): 59]
- 4 Zhang, D. Q.; Cao, Y.; Zhang, H. D.; Yang, Y. L.; Zhang, Y. X. *Polymer*, **2002**, **43**: 2075
- 5 Lev, B.; Marina, T.; Ralph, H. C. *Langmuir*, **2000**, **16**: 2609
- 6 Kelarakis, A.; Mingvanish, W.; Daniel, C.; Li, H.; Havredaki, V.; Booth, C.; Hamley, I. W.; Ryan, A. J. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2000**, **2**: 2755
- 7 Huitric, J.; Meseric, P.; Moan, M.; Jarrin, J. *Polymer*, **1998**, **39**(20): 4849
- 8 Sato, T.; Watanabe, H.; Osaki, K. *Macromolecules*, **2000**, **33**: 1686
- 9 Effing, J. J.; McLennan, I. J.; Kwak, J. C. *J. Phy. Chem.*, **1994**, **98**: 2499
- 10 Zhao, F.; Du, Y. K.; Li, X. C.; Tang, J. A.; Yang, P. *Chin. Sci. Bulletin*, **2004**, **49**: 335 [赵 丰, 杜玉扣, 李兴长, 唐季安, 杨 平. 科学通报 (*Kexue Tongbao*), **2004**, **49**: 335]

Study on Viscoelastic Properties of Partially Hydrolyzed Polyacrylamide Solution

Zhao Feng^{1,2} Du Yu-Kou¹ Li Xing-Chang² Tang Ji-An² Yang Ping¹

(¹Department of Chemistry and Chemical Engineering, Suzhou University, Suzhou 215006; ²CAS Key Laboratory of Colloid and Interface Science, Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080)

Abstract In this paper, the viscoelastic properties of partially hydrolyzed polyacrylamide(HPAM) solution were investigated with a cone-and-plate measuring system. Results show that the existence of viscoelastic structure in HPAM solution can be detected quite sensitively by the apparatus. Meanwhile, we also obtained the relationship between the elastic component and the viscous component. It is shown that there exists a maximum value corresponding to the elastic component of solution at the HPAM concentration range of $0.1 \sim 0.4 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$. At shear rate $\bar{\gamma} = 0.36 \text{ s}^{-1}$, high molecular weight hydrolyzed polyacrylamide solution has apparent viscoelastic properties. With the addition of salts, viscoelastic properties of HPAM solution decrease. Moreover, the network structures in HPAM solution are destroyed at higher salt concentration, and the elastic behaviors vanish. For PAAM(polyacrylamide) solution, viscoelastic properties weren't observed at the range of $0.36 \sim 1.36 \text{ s}^{-1}$. A weak viscoelasticity was observed only when $\bar{\gamma} \geq 1.65 \text{ s}^{-1}$.

Keywords: Hydrolyzed polyacrylamide(HPAM), Elastic component, Viscous component, Viscoelastic properties structure