

УДК 541.64 : 532.77

© 1991 г. В. П. Будтов, Л. А. Ицкович, В. Я. Кабо,
В. А. Масленников, Л. В. Минеев

ВЯЗКОСТЬ УМЕРЕННО КОНЦЕНТРИРОВАННЫХ РАСТВОРОВ СОПОЛИМЕРОВ И ГОМОПОЛИМЕРА АКРИЛАМИДА

Изучены вязкости разбавленных и умеренно концентрированных растворов ПАА ($M \cdot 10^{-6} = 0,43 - 6,5$) в водных и водно-метанольных растворах и сополимеров акриламида и акрилата натрия (состав $\alpha_c = 0,05 - 0,6$, $M = 3,1 \cdot 10^6$) в водных растворах NaCl. Экспериментальные данные сопоставлены с теоретическими результатами. Получены корреляционные соотношения, описывающие наблюдаемые закономерности.

Полимеры акриламида и продукты его гидролиза (сополимеры акриламида и акрилат натрия) привлекают большое внимание в связи с применением их в процессе заводнения на нефтяных промыслах. В работах [1—4] рассматривают различные аспекты физикохимии растворов этих полимеров, однако вопрос о вязкости умеренно концентрированных растворов этих полимеров изучен недостаточно.

Общие вопросы вязкости концентрированных растворов гибкоцепных полимеров изучены достаточно хорошо [5, 6]. Предложены соотношения [7], описывающие основные экспериментальные закономерности. Однако применение этих модельных представлений к полимерам со специфическими взаимодействиями, в особенности к водным растворам полиэлектролитов, не проверено.

В данной работе изучена вязкость как разбавленных, так и концентрированных растворов полиакриламида (ПАА) и его гидролизованных сополимеров (ГПАА) при широком варьировании ММ, концентрации и в растворителях разного качества.

ПАА был получен радикальной полимеризацией акриламида в 10%-ном водном растворе, как описано в работах [8, 9]. Полимеры очищались дialisмом 2—5%-ных растворов против деионизированной воды. Контроль за наличием низкомолекулярных примесей и мономера вели с помощью УФ-поглощения (190—220 нм). Концентрацию полимера в очищенном растворе определяли по сухому остатку.

Образцы ГПАА ($M = 3,1 \cdot 10^6$) получали гидролизом ПАА в 0,1 н. растворе NaOH при 50—60° при концентрации полимера в растворе ~1%. Как показано в работе [9], при проведении гидролиза в этих условиях ММ полимера не меняется. Полученные образцы ГПАА очищали с использованием ионообменных смол. Содержание карбоксильных групп определяли потенциометрическим титрованием. Соль ГПАА-На получали добавлением стехиометрических количеств NaOH. Содержание акрилата натрия α_c изменяли в пределах 0,05—0,6. Для защиты щелочных растворов ГПАА от атмосферного углекислого газа измерения проводили под избыточным давлением очищенного газа.

ММ образцов определяли методом светорассеяния [10]. Интервал ММ (0,43—6,5) · 10⁶. Растворы готовили с использованием деионизированной воды.

В качестве растворителя также использовали смеси воды с метанолом и водный раствор NaCl. θ-растворителем для ПАА является смесь воды с 41 об.% метанола [10].

Измерение вязкости умеренно концентрированных растворов полимеров в диапазоне 2—100 сПз проводили в вискозиметре Брукфильда («BL Tokyo Keike Co Ltd») при 25° в диапазоне скоростей сдвига 6—60 с⁻¹.

Вязкость разбавленных растворов измеряли в капиллярном вискозиметре при 25°. Время истечения растворителя 83 с.

Для расчета коэффициента набухания макромолекулы $\alpha^3 = [\eta]/[\eta]_0$ величину $[\eta]_0$ рассчитывали по соотношению $[\eta]_0 = 0,15 \cdot 10^{-2} M^{0.5}$ [10].

На рис. 1 приведены типичные экспериментальные данные для вязкости растворов ПАА.

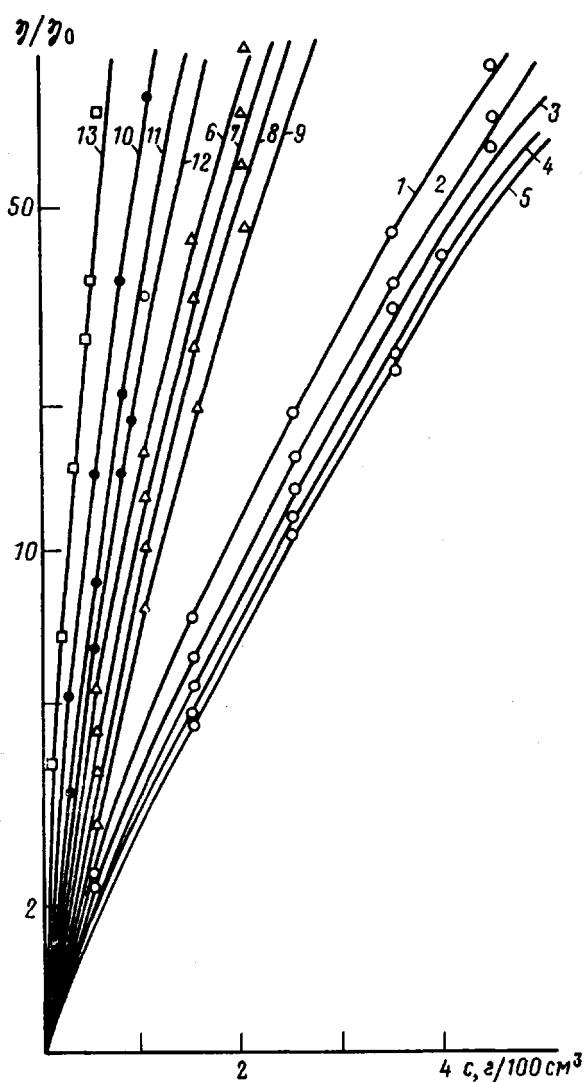


Рис. 1. Зависимость относительной вязкости η/η_0 от концентрации ПАА в водно-метанольных растворах. Для образцов с $M \cdot 10^{-6} = 0,43$ (1-5); 1,15 (6-9); 3,1 (10-12) и 6,5 (13). Содержание метанола 0 (1, 6, 10, 13), 10 (2, 7), 20 (3, 8, 11), 28 (4) и 34% (5, 9, 12)

Известно [6, 7], что вязкость умеренно концентрированных растворов гибкоцепных полимеров описывается соотношением

$$\eta = \eta_0 F(\phi) [1 + \gamma c[\eta]]^{1/\gamma}, \quad (1)$$

где $F(\phi)$ — функция, характеризующая изменение локальной подвижности с ростом объемной концентрации; γ — параметр, характеризующий межмолекулярное термодинамическое взаимодействие. Для рассматриваемых здесь примеров $F(\phi) \approx 1$, а $\gamma = 1 - 2 K_x$. Здесь K_x — константа Хаггингса в уравнении $\eta = \eta_0 \leq 1 + c[\eta] + K_x c^2 [\eta]^2 + \dots$. В работе [11] был проведен анализ вязкости широкого круга растворов полимеров и было показано, что формула (1) достаточно хорошо описывает вязкость растворов обычных полимеров.

С помощью программы для ЭВМ, реализующей алгоритм нелинейного оценивания [12], были найдены значения¹ γ и $[\eta]$, формулы (1), описывающие экспериментальные данные.

¹ $[\eta]$ — значение $[\eta]$, найденное по формуле (1) по данным, полученным для области концентрированных растворов.

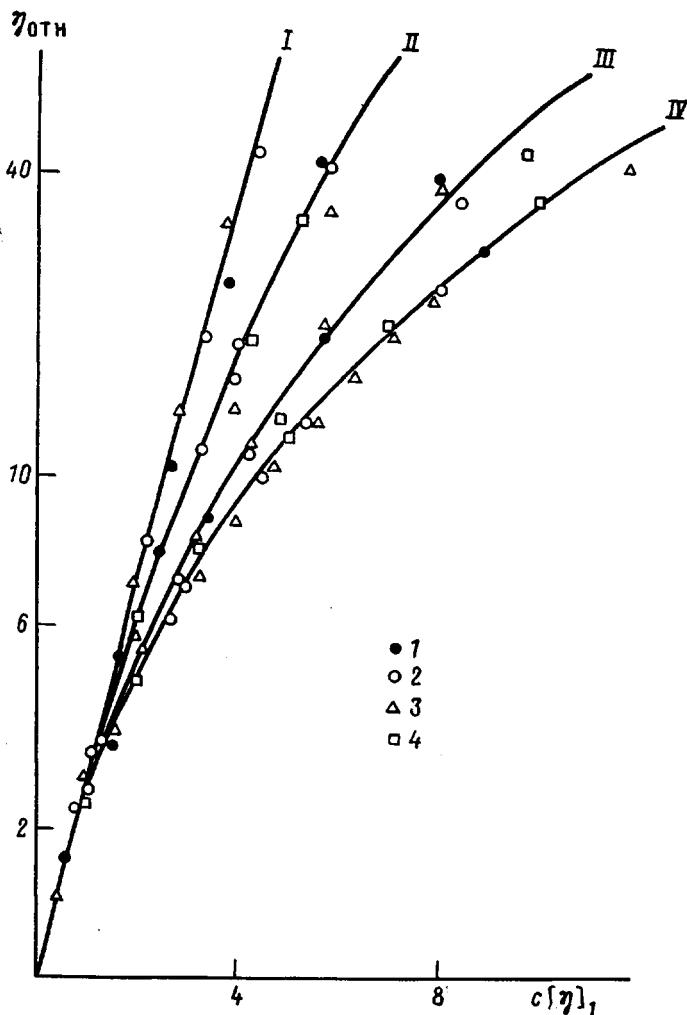


Рис. 2. Зависимость относительной вязкости водно-метанольных растворов ПАА (I, II) и водно-солевых растворов ГПАА (III, IV) от $c[\eta]_1$. Содержание метанола 34 (I) и 0% (II); концентрация соли $c_s=0,1$ (III) и 0,01 моль/л (IV). I, II: $M \cdot 10^6 = 0,43$ (1), 1,15 (2), 3,1 (3), 6,5 (4); III, IV: $M \cdot 10^6 = 3,1$; III: $\alpha_r = 6$ (1), 14 (2), 23 (3), 33 (4); IV: $\alpha_r = 7$ (1), 14 (2), 23 (3), 37 (4). Кривые соответствуют $\gamma = 0,04$ (I), 0,22 (II), 0,4 (III), 0,5 (IV)

На рис. 2 приведены зависимости вязкости растворов от приведенного параметра $c[\eta]_1$. Для образцов ПАА и ГПАА в разных растворителях зависимости расходятся вследствие различия в значениях γ . При одинаковых (или близких) величинах γ наблюдается хорошее совмещение зависимостей. Для образцов ПАА с различными ММ в воде данные обобщаются на одном графике (кривая II) при $\gamma = 0,22$, что соответствует типичным значениям для растворов гибкоцепных полимеров в хорошем по качеству растворителе. При ухудшении качества растворителя введением осадителя — метанола значения γ уменьшаются. При содержании метанола 34% (кривая I) значение $\gamma = 0,04$ близко к предсказываемому теорией значению ($\gamma = 0$) в θ -растворителе. При этом значения $[\eta]_1$ соответствуют значениям $[\eta]$, определенным экспериментально в области разбавленных растворов.

Для водно-солевых растворов ГПАА с содержанием NaCl 1—0,01 моль/л характерны более высокие значения γ , которые лежат в диапазоне 0,3—0,5. При этом γ зависит от состава полимера α_r и растворителя c_s и увеличивается с возрастанием α_r .

Экспериментальные данные по $[\eta]$ образцов ГПАА с $M = 0,43 \cdot 10^6$ (рис. 3) и $[\eta]_1$ для образцов ГПАА с $M = 3,1 \cdot 10^6$ (рис. 4) показывают, что

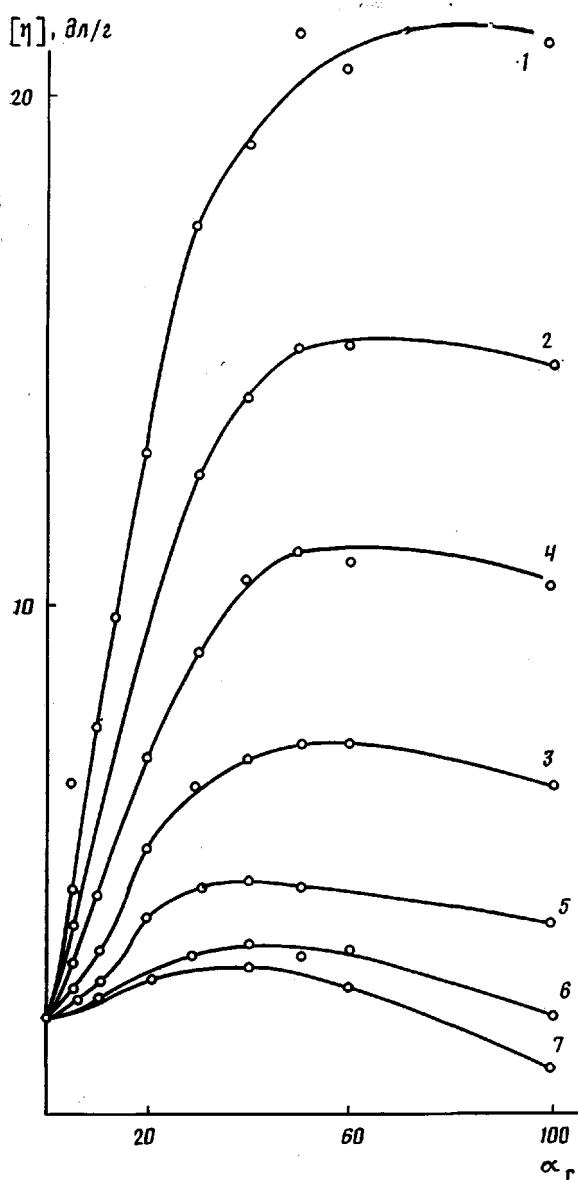


Рис. 3. Зависимость $[\eta]$ ГПАА от степени гидролиза α_r ($M=0,43 \cdot 10^6$). Концентрация соли $c_s=0,01$ (1), 0,02 (2), 0,04 (3), 0,1 (4), 0,3 (5), 1,0 (6) и 4,0 (7)

в этих системах реализуются высокие значения коэффициентов набухания α^3 , обусловленные полиэлектролитным набуханием макромолекул.

При низкой концентрации соли $c_s=0,01$ моль/л и высоких значениях $\alpha^3 > 10$ значения $\gamma \approx 0,5$, экспериментальные данные обобщаются на одном графике (кривая IV).

В растворах с $c_s=0,1$ моль/л различия в значениях сравнительно невелики (γ изменяется от 0,39 до 0,44 при изменении $\alpha_r=6$ до 33%), что допускает обобщение данных в диапазоне $c[\eta] \leq 10$ (кривая III). Для всех изученных систем в широкой области α^3 уравнение (1) хорошо описывает экспериментальные данные по вязкости растворов ПАА и ГПАА.

С учетом полученных данных вязкость водных растворов ПАА описывается следующим соотношением:

$$\eta = 0,89(1+0,22c[\eta])^{4,55} \quad (2)$$

Если использовать уравнение для $[\eta]=7,42 \cdot 10^{-3} M^{0,775}$ [10], то соотно-

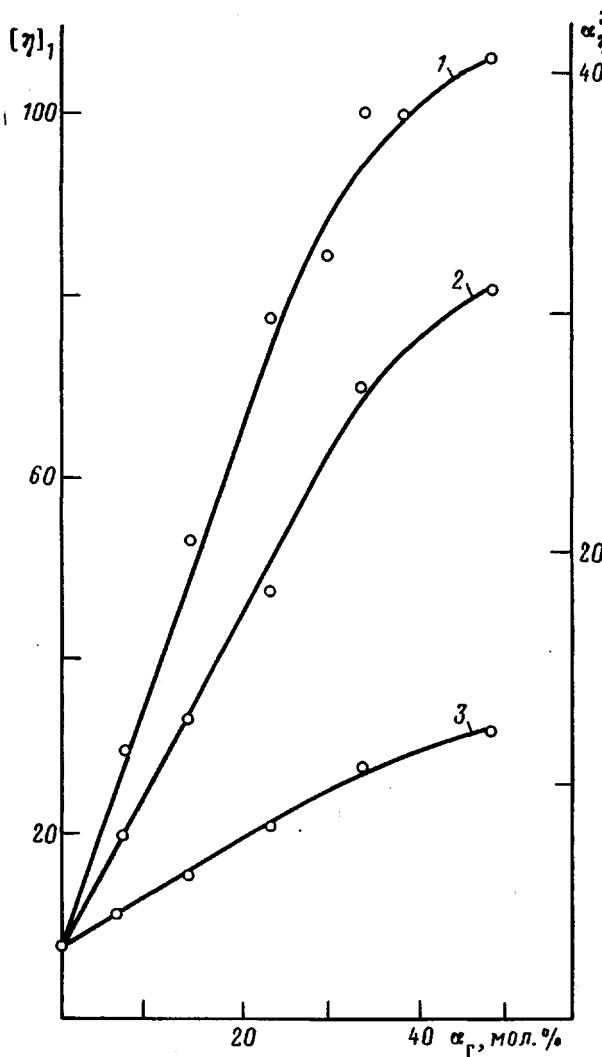


Рис. 4. Зависимость $[\eta]_1$ ГПАЛ от степени гидролиза ($M=3,1 \cdot 10^6$), $c_s=0,01$ (1), 0,02 (2) и 0,1 (3)

шение (2) примет вид

$$\eta = 0,89 (1 + 1,6 \cdot 10^{-3} c M^{0,775})^{4,55} \quad (3)$$

При $c[\eta] > 1$ получаем удобное и простое соотношение

$$\eta \sim c^{4,55} M^{3,63}, \quad (4)$$

что близко к данным работы [1].

При изменении качества растворителя величины γ и $[\eta]_1$ также изменяются, хотя форма соотношения (1) остается неизменной.

Были проведены измерения вязкости разбавленных растворов обсуждаемых образцов и определены $[\eta]$ и K_x .

Сопоставление величин $[\eta]_{\text{эксп}}$, экспериментально определенных, и $[\eta]_1$, рассчитанных по вязкости умеренно концентрированных растворов, показало, что для низкомолекулярных образцов ПАЛ наблюдается хорошее соответствие этих величин. С ростом ММ наблюдается расхождение величин $[\eta]_{\text{эксп}}$ и $[\eta]_1$. Мы связываем это с различными режимами изменения. Действительно, величины $[\eta]_{\text{эксп}}$ были измерены при скорости сдвига $g=10^3 \text{ с}^{-1}$. Если учесть градиентные зависимости $[\eta]_{\text{эксп}}$ [10, 13], то можно пересчитать величины $[\eta]_{\text{эксп}}$ на нулевой градиент скорости.

При этом наблюдается хорошее соответствие величин $[\eta]$ (коэффициент корреляции 0,96), полученных из данных для разбавленных и кон-

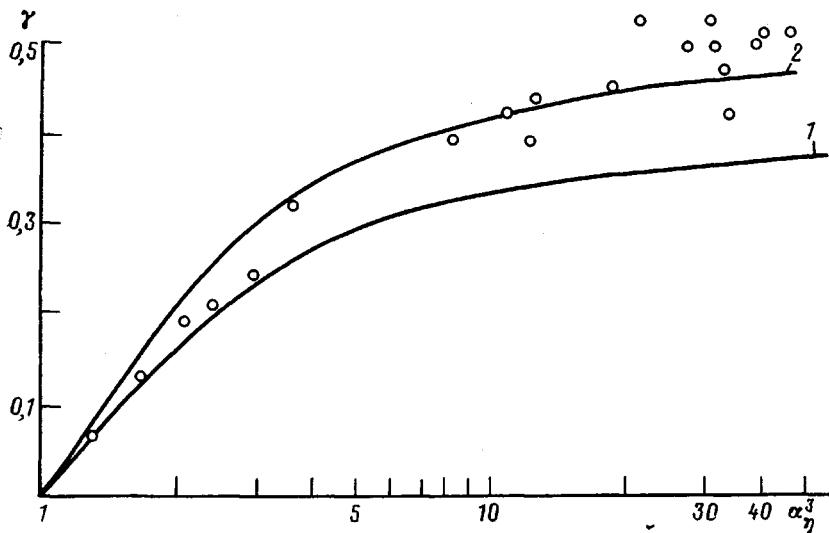


Рис. 5. Зависимость γ от α^3 для исследованных образцов. Пояснения в тексте

центрированных растворов полимеров. Значения K_x (область разбавленных растворов) и γ (область умеренно концентрированных растворов) соответствуют уравнению $\gamma=1-2K_x$. Наблюдается типичная зависимость K_x от α^3 для изученных растворов. При $\alpha^3>6$ K_x составляет $0,25\pm 0,05$ и фактически не зависит от α^3 . Этот результат находится в хорошем соответствии с данными для ГПАА в разных растворителях [14, 15].

На рис. 5 приведена зависимость γ от α^3 . При $\alpha^3>10$ значения γ рассеиваются около значения γ , равного 0,5. На этом же рисунке приведены теоретические зависимости $\gamma(\alpha^3)$, рассчитанные на основе известных соотношений [5]. Величина зависит от параметра исключенного объема z и α^3

$$\gamma=3,81 \left\{ 1,08 \ln \left(1+5,274 \frac{z}{\alpha^3} \right) - \ln \left(1+5,73 \frac{z}{\alpha^3} \right) \right\} \quad (5)$$

Для связи между z и α^3 в области больших объемных эффектов не существует окончательно проверенных соотношений. Наиболее близко к экспериментальным данным по зависимости в области $\alpha^3=1-3$ дает соотношение Ямакавы – Танаки (рис. 5, кривая 1):

$$\alpha^2=0,541+0,459(1+6,04z)^{0,46}$$

Однако наилучшую корреляцию с экспериментальными данными во всей изученной области ($\alpha^3=1-50$) дает соотношение (5) с численным коэффициентом 5 вместо 3,81 и уравнением Птицына (рис. 5, кривая 2)

$$5,12\alpha^2=4,12+(1+9,79z)^{\frac{1}{2}}$$

Результаты исследования зависимости $[\eta]$ от α_r (рис. 3, 4) при разных концентрациях c_s соли NaNO_3 показывают наличие экстремальной зависимости $[\eta]$ от α_r . На рис. 3 приведены данные во всей области вплоть до ПАК. При этом экстремум более выражен с ростом концентрации соли c_s .

Такое поведение может быть объяснено изменением баланса вкладов в набухание макромолекулы электростатической и неэлектростатической компоненты параметра исключенного объема. В случае полимеров акриламида неэлектростатическая составляющая положительна, с ростом концентрации соли наблюдается эффект всаливания [4]. Наоборот, в случае ПАК неэлектростатическая составляющая отрицательна, наблюдается высыпающий эффект соли [16]. В растворах с низкой ионной силой электростатическая составляющая играет основную роль: наблюдается рост $[\eta]$ с ростом плотности заряда. В растворах с высоким содержанием соли электростатические взаимодействия существенно экранированы и не могут

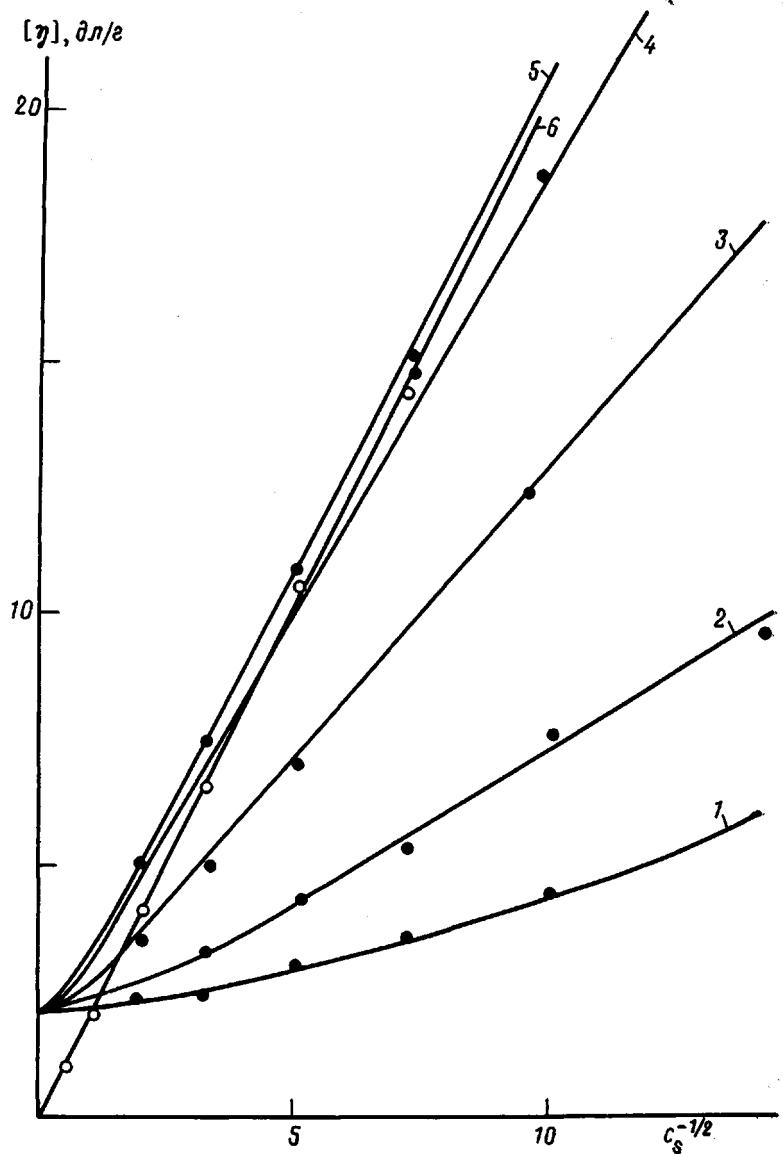


Рис. 6. Зависимость $[\eta]$ от c для образцов ГПАА ($M=0,43 \cdot 10^6$) при степенях гидролиза $\alpha_r=5$ (1), 10 (2), 20 (3), 40 (4), и 60 (5); 6 – ПАК

компенсировать высаливающий эффект соли, неэлектростатические взаимодействия становятся определяющими, приводя к появлению максимума на кривых.

На рис. 6 представлено традиционное построение для полиэлектролитов: $[\eta] \sim c_s^{-1/2}$. Видно, что в значительной области c наблюдаются линейные зависимости $[\eta]$ от $c_s^{-1/2}$, что соответствует как литературным данным [16], так и современным теориям [17, 18] в области, когда электростатические взаимодействия сказываются только на эффектах исключенного объема, а не жесткости цепи. Наклон экспериментальных прямых увеличивается с ростом количества ионов в макромолекуле (увеличение α_r – увеличение карбоксильсодержащих групп).

С целью выяснения влияния α_r на $[\eta]$ были проведены измерения активности γ_p иона натрия в растворах Na-солей ГПАА с помощью Na-селективного электрода [10]. Точка $\alpha_r=100\%$ соответствует ПАК. Результат для ПАК ($\gamma_p=0,28$) хорошо согласуется с литературными данными (0,29) [19]. Полученная зависимость γ_p от α_r означает, что уменьшение плотности заряда на цепи приводит к увеличению активности противоиона. По-

лученные закономерности показывают, что для построения обобщенной зависимости $[\eta] = f(c_s, \alpha_r)$ необходимо учесть и зависимость γ_p от α_r . Естественно ожидать, что величина $\alpha_r \gamma_p$ пропорциональна действующим зарядам цепи. Соответствующий анализ экспериментальных данных показывает линейную зависимость между $[\eta]$ и $\alpha_r \gamma_p$, близкую предсказанной теоретическими расчетами [18, 20].

Отсюда следует, что

$$[\eta] = [\eta]_{\text{ПАА}} [1 + 3,65 c_s^{-1/4} \alpha_r \gamma_p] \quad (6)$$

Соотношение (6) неприменимо в области $c_s > 0,2$ из-за особенностей поведения полиэлектролитов при высоких концентрациях низкомолекулярных электролитов [21].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kulicke W., Kniewske R., Klein J. // Progr. Polymer Sci. 1982. V. 8. № 2. P. 373.
2. Kulicke W., Horl A. // Colloid and Polymer Sci. 1985. V. 263. № 7. P. 530.
3. Muller G., Laine L., Jenyo J. // J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed. 1979. V. 17. № 3. P. 659.
4. Кабо В. Я. Дис. ... канд. хим. наук. Уфа: Институт химии БФ АН СССР, 1984. 158 с.
5. Рафиков С. Р., Будтов В. П., Монаков Ю. Б. Введение в физикохимию растворов полимеров. М., 1978. 328 с.
6. Будтов В. П., Консетов В. В. Тепломассоперенос в полимеризационных системах. Л., 1983. 256 с.
7. Будтов В. П. // Высокомолек. соед. А. 1970. Т. 12. № 7. С. 1355; Будтов В. П. // Механика полимеров. 1976. № 1. С. 172.
8. Масленников В. А., Городнов В. П. // Тр. ин-та «Гипровостокнефть». Вып. 23. Куйбышев, 1975. С. 184.
9. Минеев Л. В., Масленников В. А., Городнов В. П. // Тр. ин-та «Гипровостокнефть». Вып. 32. Куйбышев, 1978. С. 123.
10. Изюмников Н. А., Минеев Л. В., Масленников В. А., Сидорина Л. С., Самсонова О. С., Абкин А. Д. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 5. С. 1030.
11. Ровенкова Г. А., Бабушкина М. П., Корецкая А. Н., Горчакова И. А., Кудрявцева Г. И. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 8. С. 1759.
12. Джонсон К. Численные методы в химии. М., 1983. С. 504.
13. Shawska S., Hamielec A. // J. Appl. Polymer Sci. 1979. V. 23. № 12. P. 3323.
14. Масленников В. А., Кабо В. Я. // Тез. докл. конф. «Водорастворимые полимеры и их применение». Иркутск, 1982. С. 77.
15. Ицкович Л. А., Кабо В. Я., Будтов В. П. // Высокомолек. соед. Б. 1986. Т. 28. № 8. С. 610.
16. Takahashi A., Nagasawa M. // J. Amer. Chem. Soc. 1964. V. 86. № 2. P. 543.
17. Odijk T., Houwink C. // J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed. 1978. V. 16. № 3. P. 627.
18. Fixman M., Skolnick J. // Macromolecules. 1978. V. 11. № 4. P. 863.
19. Costantino L., Crescenzi V., Quadrifoglio F., Vitagliano V. // J. Polymer Sci. A-2. 1967. V. 5. № 4. P. 771.
20. Khoklov A., Khachaturian K. // Polymer. 1982. V. 23. № 11. P. 1742.
21. Кабо В. Я., Ицкович Л. А., Будтов В. П. // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 10. С. 1986.

Государственный институт по проектированию
и исследовательским работам в нефтяной
промышленности «Гипровостокнефть»

Поступила в редакцию:
25.02.90

Охтинское научно-производственное
объединение «Пластполимер»

V. P. Budtov, L. A. Itskovich, V. Ya. Kabo, V. A. Maslennikov,
L. V. Mineev

VISCOSITY OF THE MODERATE-CONCENTRATED SOLUTION OF ACRYLAMIDE HOMO- AND COPOLYMERS

Summary

Viscosities of dilute and moderate-concentrated PAA solutions ($M = (0.43-6.5) \cdot 10^6$) in water and water-methanol mixtures and of copolymers of acrylamide and sodium acrylate (content of the sodium acrylate units $\alpha = 0.05-0.5$, $M = 3.1 \cdot 10^6$) in aqueous solutions of NaCl have been studied. The experimental data are compared with theoretical ones. The correlational expressions describing the observed regularities are obtained.