

УДК 541.64:532(135+73)

ПОВЕДЕНИЕ РАСТВОРОВ ГИДРОЛИЗОВАННОГО ПОЛИАКРИЛАМИДА ПРИ СДВИГОВОМ И СХОДЯЩЕМСЯ ТЕЧЕНИЯХ

© 1994 г. Ю. В. Бресткин, С. Я. Френкель, З. Ф. Зоолшоев,
О. В. Николаева, Н. Г. Бельникович, С. А. Агранова

Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук
199004 Санкт-Петербург, Большой пр., 31

Поступила в редакцию 20.10.93 г.

Исследованы градиентные зависимости вязкости полуразбавленных водных растворов высокомолекулярного гидролизованного полиакриламида при сдвиговом течении в приборах типа цилиндр-цилиндр и при сходящемся течении во входной зоне короткого капилляра. Показано, что с ростом градиента скорости для сдвигового течения характерно падение вязкости, а для интенсивного сходящегося течения – увеличение вязкости. Уменьшение концентрации полимера в растворе или добавление в него соли ослабляют эти эффекты. Изменение вязкости определяется двумя конкурирующими процессами – разрушением флюктуационной сетки в полуразбавленном растворе и разворачиванием макромолекул. При интенсивном сходящемся течении вклад последнего процесса является доминирующим.

Проблема отклика макромолекул на сильные и слабые динамические воздействия является одной из важных проблем современной физики полимеров. Сильные воздействия реализуются при продольном (элонгационном) течении полимерных растворов, когда деформация макромолекулярных клубков не сопровождается их вращением. Если время действия продольного гидродинамического поля на порядок превосходит время релаксации цепи как целого τ_0 , а градиент скорости порядка $1/\tau_0$, макромолекулы переходят в практически полностью развернутое состояние [1 - 4]. Эту трансформацию, наблюдавшуюся в аппаратах, предложенных Келлером [1], в случае гибких цепей большой массы относят к неравновесным фазовым переходам первого рода [2 - 4]. Слабые динамические воздействия на макромолекулы реализуются при сдвиговом течении в аппаратах Куэттова или Пуазейлева типа, где скорость деформации элемента объема равна скорости его вращения. При установленном сдвиговом течении с градиентом скорости порядка $1/\tau_0$ макромолекулярные клубки деформируются на десятки процентов [5].

Менее изучено поведение макромолекул при сходящемся течении, при котором происходит как продольная деформация элемента объема раствора на оси или плоскости симметрии гидродинамического поля, так и сдвиговая деформация [6, 7]. Между тем сходящееся течение часто реализуется при получении полимерных волокон и пленок, когда раствор продавливается через фильтры различной формы, или при использовании полуразбавленных растворов полимеров для по-

вышения отдачи нефтеносных пластов [8], когда раствор проходит по порам переменного сечения.

В нефтедобыче широко используются полимеры акриламида и продукты его гидролиза. Различные аспекты реологии растворов этих полимеров при установленном сдвиговом течении рассматриваются в работах [9 - 11]. Цель настоящей работы – исследование градиентных зависимостей вязкости полуразбавленных растворов высокомолекулярного гидролизованного полиакриламида (ГПАА) при сдвиговом и сходящемся течениях.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Использовали ГПАА марки ДСК-ОРР 40НТ (Япония) со степенью гидролиза 15%, средней ММ, определенной методом светорассеяния, $\bar{M}_w = 15 \times 10^6$. Исследовали водные растворы в интервале концентраций полимера от 0.01 до 0.09 мас. %. Для оценки эффектов полизелектролитного набухания макромолекул в раствор добавляли соль (NaCl) в количествах 0.02 и 1%. Измеренная на вискозиметре Уббелоде вязкость исследованных растворов более чем вдвое превосходила вязкость растворителей. Следовательно, данные растворы являются полуразбавленными, и на их динамические свойства существенное влияние оказывают эффекты перекрывания макромолекулярных клубков.

Сдвиговую вязкость растворов измеряли на вискозиметре "Реотест-2" с рабочим узлом цилиндр–цилиндр в интервале градиентов скорости $3 - 1300 \text{ с}^{-1}$ и на вискозиметре малых вязкостей

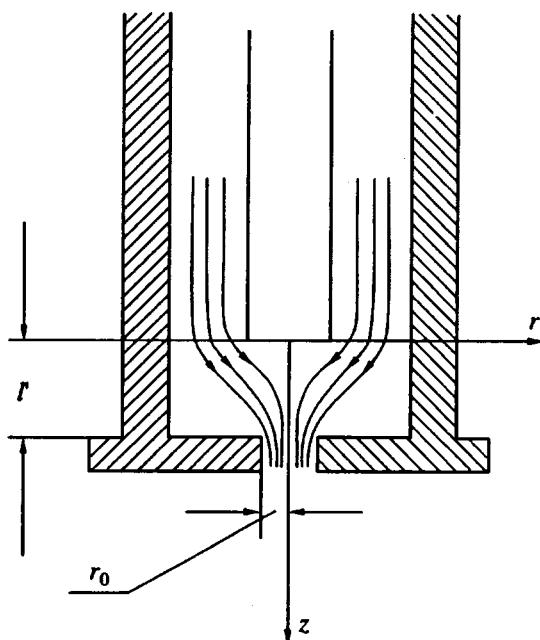


Рис. 1. Схема гидродинамической ячейки, используемой для исследования сходящегося течения.

ВМВ, изготовленном в СКБ Института нефтехимического синтеза РАН, в диапазоне градиентов скорости $0.1 - 10^3 \text{ с}^{-1}$. Диапазон измеряемых вязкостей $0.001 - 30 \text{ Па с}$.

Для оценки сопротивления растворов продольной деформации определяли эффективную вязкость при течении через короткий капилляр, радиус которого $r_0 = 0.25 \text{ мм}$ и длина $l = 0.2 \text{ мм}$. Для стабилизации сходящегося течения во входной зоне капилляра устанавливали цилиндрическое препятствие, ось которого совпадала с осью капилляра. Диаметр препятствия 3 мм ; его длина на порядок превосходит радиус. Торцевую плоскость цилиндра располагали на расстоянии $l' = 5 \text{ мм}$ от входа в капилляр (рис. 1). В такой гидродинамической ячейке продольное (эллонгационное) течение реализуется в окрестности оси капилляра между входом в него и плоскостью препятствия. Продольный градиент скорости растет по мере приближения элемента объема раствора к отверстию. В соответствии с приведенным ниже анализом сходящегося течения максимальное значение градиента скорости может быть рассчитано по формуле

$$(g_{\parallel})_{\text{м}} = \frac{4\bar{v}}{l'}, \quad (1)$$

где \bar{v} – средняя скорость течения раствора через капилляр. Эффективную вязкость $\eta_{\text{эфф}}$ при сходящемся течении определяли на основании калибровочных зависимостей Δt от η и Re , найденных при протекании через короткий капилляр водно-глицериновыми растворами. Вязкость η этих рас-

творов в диапазоне $10^{-3} - 0.3 \text{ Па с}$ измеряли на вискозиметрах Уббелоде и "Реотест-2". Здесь Δt – перепад давления, под действием которого происходит течение, t – время протекания заданного объема раствора. $Re = (2\bar{v}\rho r_0)/\eta$ – число Рейнольдса, ρ – плотность жидкости. Опыты с водно-глицериновыми растворами показали, что при $Re \leq 10$ величина Δt не зависит от Re . Зависимость Δt от η описывается формулой

$$\Delta t = \eta v_s \frac{8[l'/r_0 + 1.178]}{r_0^3}, \quad (2a)$$

найденной ранее [10] для цилиндрических капилляров конечной длины. При $Re \geq 10$

$$\Delta t = 190\eta[1 + 0.026(Re - 10) - 1.5 \times 10^{-10}(Re - 10)^3]. \quad (2b)$$

Следует отметить, что в случае полимерных растворов определяемая по формулам (2) эффективная вязкость связана с потреблением энергии не только на трение, но и на разворачивание макромолекул.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Зависимости вязкости растворов от градиента скорости g_{\perp} при стационарном сдвиговом течении даны на рис. 2 в двойных логарифмических координатах. Такие зависимости характерны для растворов, в которых благодаря контактам мономеров различных цепей возникла флюктуационная сетка [5, 9]. Под действием гидродинамического поля сетка разрушается, что проявляется в падении вязкости с ростом градиента скорости. Чем выше концентрация полимера, тем больше плотность флюктуационной сетки в покоящемся растворе, и тем сильнее оказывается влияние градиента скорости на вязкость. Так, для бессолевого раствора ГПАА с концентрацией 0.05% при возрастании градиента от 1 до 10^3 с^{-1} сдвиговая вязкость падает от 0.37 до 0.0079 Па с , тогда как для раствора с концентрацией 0.027% – от 0.126 до 0.0043 Па с . Менее сильные эффекты падения сдвиговой вязкости наблюдаются для растворов, содержащих соль. Это объясняется уменьшением размеров макромолекулярных клубков и, следовательно, плотности сетки зацеплений при добавлении соли в раствор.

Совершенно иначе выглядят градиентные зависимости эффективной вязкости при сходящемся течении (рис. 3). В данном случае вязкость возрастает с увеличением градиента скорости. Рост вязкости тем больше, чем выше концентрация полимера. При добавлении в раствор соли повышение вязкости становится менее заметным. Отметим, что регистрируемые при сходящемся течении значения $\eta_{\text{эфф}}$ намного превосходят значения η , фиксируемые при низких g_{\perp} в сдвиговом поле (рис. 2 и 3, таблица). В качестве примера

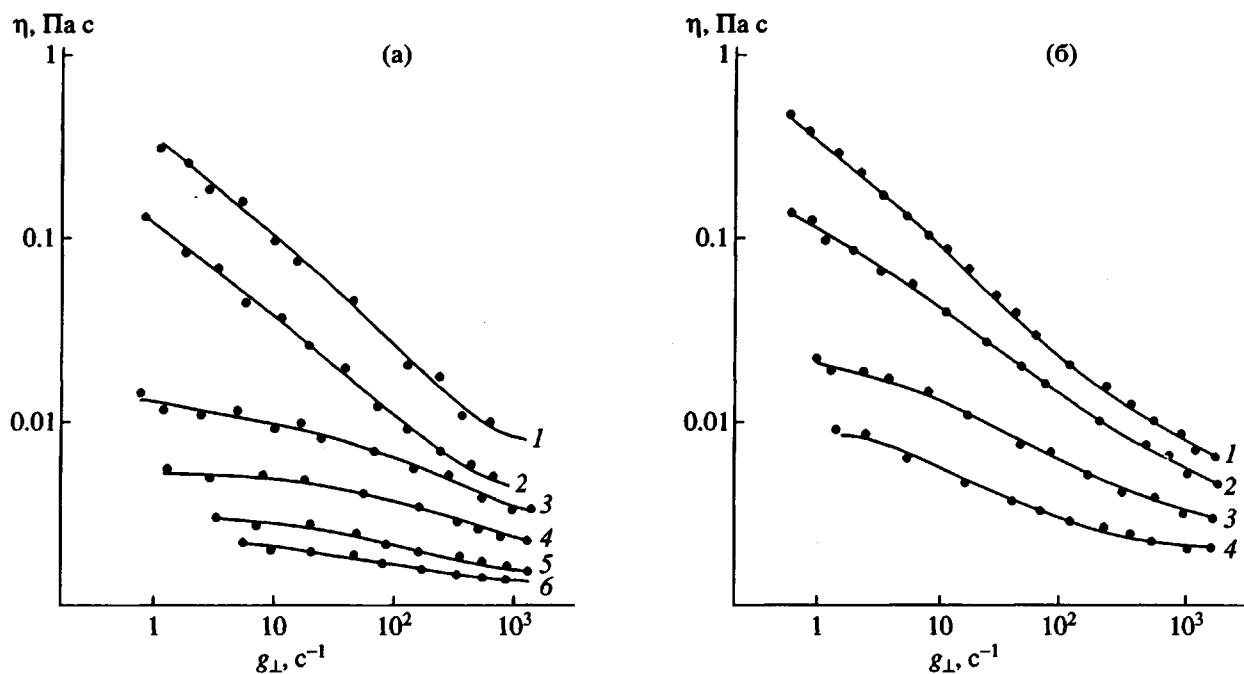


Рис. 2. Зависимость сдвиговой вязкости η от градиента скорости g_{\perp} . а: концентрация соли в растворе $c_c = 0$ (1, 2) и 1% (3 - 6); концентрация полимера $c_n = 0.05$ (1); 0.027 (2); 0.09 (3); 0.05 (4); 0.02 (5) и 0.01% (6). б: $c_c = 0.02\%$; $c_n = 0.09$ (1); 0.05 (2); 0.025 (3) и 0.01% (4).

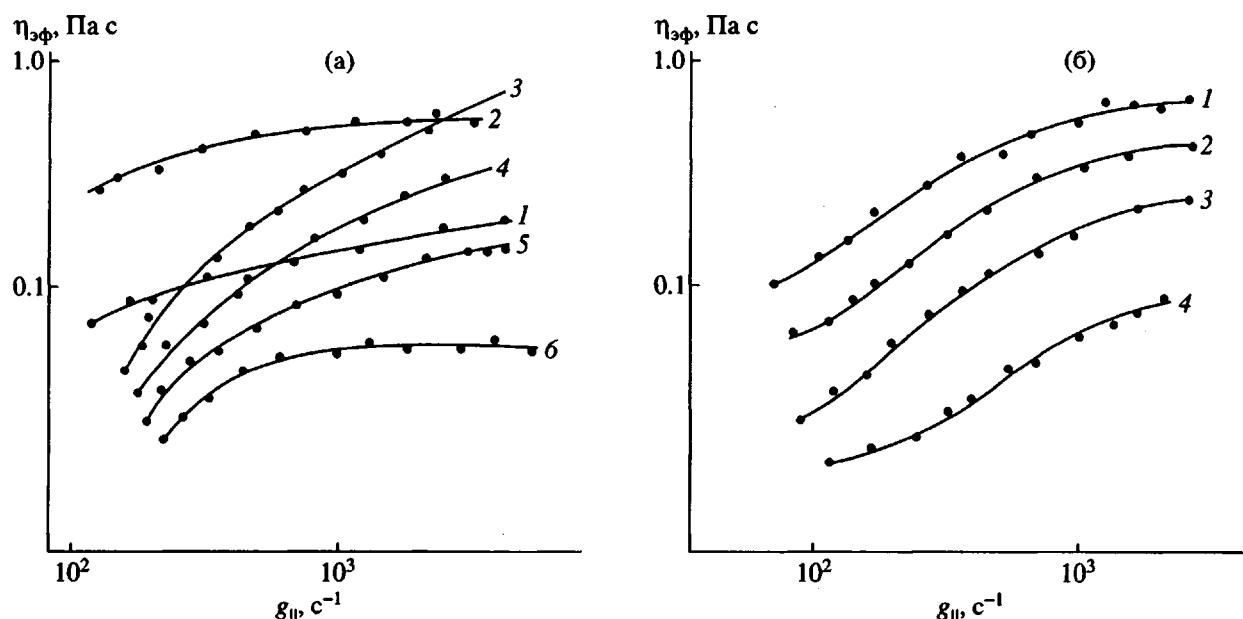


Рис. 3. Зависимость эффективной вязкости $\eta_{3\phi}$ от градиента скорости g_{\parallel} . а: $c_c = 0$ (1, 2) и 1% (3 - 6); $c_n = 0.05$ (1); 0.01 (2); 0.09 (3); 0.05 (4); 0.02 (5) и 0.01% (6). б: $c_c = 0.02\%$; $c_n = 0.09$ (1); 0.05 (2); 0.02 (3) и 0.01% (4).

приведем данные для раствора с концентрацией полимера $c_n = 0.09\%$ и соли $c_c = 0.02\%$. Для этого раствора при $g_{\perp} = 1 \text{ c}^{-1}$ $\eta = 0.32 \text{ Па с}$, при $g_{\perp} = 10^3 \text{ c}^{-1}$ $\eta = 0.008 \text{ Па с}$, но при $g_{\perp} = 10^3 \text{ c}^{-1}$ $\eta_{3\phi} = 0.40 \text{ Па с}$. Аналогичные результаты были получены для раствора с $c_n = 0.05\%$ и $c_c = 0.02\%$ (таб-

лица). Эти данные показывают, что при сходящемся течении в растворе происходят такие структурные изменения, которые при больших градиентах скорости приводят к росту вязкости, перекрывающему ее падение, обусловленное разрушением флюктуационной сетки.

Для интерпретации экспериментальных данных, представленных на рис. 3, нами был проведен анализ структуры гидродинамического поля, генерируемого в капиллярной установке, и оценена возможность эффективного разворачивания макромолекул в таком поле. Этот анализ включал ориентировочный расчет поля скоростей. При проведении расчета мы исходили из того, что при сходящемся течении полимерного раствора в пространстве между входом в капилляр и плоскостью препятствия при числах Рейнольдса от 10 до 10^3 образуется затопленная входная струя. Это явление было обнаружено при наблюдениях за течением растворов ГПАА во входной зоне короткого капилляра, опущенного в кювету с плоскими стеклянными стенками. Для визуализации линий тока в раствор вводили мелкие двулучепреломляющие частицы. За их движением следили, используя поляризационный микроскоп. Поперечный размер входной струи растет по мере приближения к плоскости препятствия. У входа в капилляр диаметр струи совпадает с диаметром капилляра. Скорость течения внутри струи максимальна на ее оси и минимальна на ее границе. Поэтому при проведении описываемого ниже расчета поля скоростей принимали, что в нулевом приближении скорость течения на границе струи равна нулю.

Введем цилиндрическую систему координат r , z , ϕ с осью z , совпадающей с осью симметрии капиллярной установки (рис. 1). Плоскость $z = 0$ совместим в торцевой поверхностью препятствия. Запишем зависимость радиальной компоненты скорости течения в виде ряда

$$v_r = \sum_k \sum_m a_{km} z^m r^k. \quad (3a)$$

Здесь a_{km} – коэффициенты, подлежащие определению. Поскольку на торцевой поверхности препятствия ($z = 0$) модуль вектора скорости течения v равен нулю, в соответствии с уравнением неразрывности ($\operatorname{div} v = 0$) значения показателей k и m должны быть не ниже единицы. Используя уравнение (3а) и уравнение неразрывности течения,

Величины η и $\eta_{\text{зф}}$ для исследованных растворов

$c_n, \%$	$c_c, \%$	$g_{\perp}, \text{с}^{-1}$	$\eta, \text{Па с}$	$g_{\parallel}, \text{с}^{-1}$	$\eta_{\text{зф}}, \text{Па с}$
0.09	0.02	1	0.32	–	–
0.09	0.02	1000	0.008	1000	0.40
0.05	0.02	1	0.13	–	–
0.05	0.02	1000	0.002	1000	0.26
0.05	0	1	0.40	–	–
0.05	0	1000	0.007	1000	0.38

получаем выражение для продольной компоненты скорости

$$v_z = - \sum_k \sum_m a_{km} \frac{z^{m+1}}{m+1} (k+1) r^{k-1}. \quad (3b)$$

В соответствии с используемым приближением ($v = 0$ на границе струи) из уравнений (3а) и (3б) следует, что $a_{km} = 0$ только при $k = m$. Потребовав $\operatorname{rot} v = 0$ при $r = 0$ и ограничиваясь членами разложения $z^m r^m$ со степенями m не выше четвертой, получаем $a_{22} = 0$. Так как граница должна проходить через кромку отверстия капилляра, имеющую координаты $x = l$ и $r = r_0$, находим $a_{33} = -a_{11}/(l^2 r_0^2)$,

$$v_r = a_{11} z r - a_{11} \frac{z^3 r^3}{l^2 r_0^2}, \quad (4a)$$

$$v_z = -a_{11} z^2 + a_{11} \frac{z^4 r^2}{l^2 r_0^2}. \quad (4b)$$

Уравнение (4б) позволяет установить зависимость a_{11} от средней скорости течения $\bar{v} = r_0^{2\pi} / \int_0^{2\pi} v_z r dr d\phi / \pi r_0^2$ через отверстие капилляра. Эта зависимость имеет вид

$$a_{11} = -(2 \bar{v}) / l^2. \quad (5)$$

Комбинируя выражения (4а), (4б) и (5) и переходя к безразмерным величинам $Z = z/r_0$, $R = r/r_0$ и $L = l/r_0$, получаем окончательно

$$v_r = -\frac{2\bar{v}}{L^2} Z R \left(1 - \frac{Z^2 R^2}{L^2} \right), \quad (6a)$$

$$v_z = \frac{2\bar{v}}{L^2} Z^2 \left(1 - \frac{Z^2 R^2}{L^2} \right). \quad (6b)$$

Согласно уравнениям (6а) и (6б), линиями тока во входной зоне капилляра должны быть равнобочные гиперболы. Это качественно согласуется с наблюдениями за движением мелких двулучепреломляющих частиц. Плоскость $z = 0$ является плоскостью застоя. Продольное течение должно происходить в окрестности оси симметрии поля с градиентом скорости, линейно зависящим от координаты

$$g_{\parallel} = \frac{\partial v_z}{\partial z} = \frac{4\bar{v}z}{l^2}. \quad (7)$$

Величина g_{\parallel} достигает максимального значения у входа в капилляр при $z = l$. Это значение определяется формулой (1). Согласно выражениям (1) и (7), среднее по z значение градиента скорости вдвое меньше (g_{\parallel})_м.

Для оценки возможности эффективного разворачивания макромолекул в окрестности оси симметрии гидродинамического поля, генерируемого при сходящемся течении, был проведен расчет зависимости степени развернутости цепи $\beta = \langle h^2 \rangle^{1/2} / L'$ от координаты z при вариации безразмерного произведения $g_{\parallel} \tau_0$. Здесь $\langle h^2 \rangle$ средний квадрат расстояния между концами цепи, L' – ее контурная длина. Расчет проводили в рамках нелинейной гантельной модели цепи с использованием приближения Петерлина–де–Женна [13] по методу, подробно изложенному в работах [4, 14]. Результаты расчетов для случая, когда расстояние от плоскости застоя до входа в капилляр в 20 раз превосходит его радиус, представлены на рис. 4. На этом рисунке увеличение координаты z/r_0 от 0 до 20 соответствует перемещению элемента объема раствора к отверстию капилляра. Видно, что по мере этого перемещения степень развернутости монотонно растет. При $g_{\parallel} \tau_0 = 10$ и выше величина β^2 у входа в капилляр приближается к предельно возможному значению – единице.

Приведенные результаты теоретического анализа показывают возможность практически полного разворачивания макромолекул при сходящемся течении. Однако для достижения этого разворачивания цепи требуются гораздо большие градиенты скорости, чем в продольном поле с постоянным градиентом скорости. В первом приближении такое поле реализуется в зазоре между соосными капиллярами или щелями [1, 2, 4]. Здесь макромолекулярный клубок теряет устойчивость при $g_{\parallel} \tau_0 = 0.5$. При сходящемся течении, как показывают данные рис. 4, для достижения развернутого состояния требуются на порядок более высокие градиенты скорости.

Причина различия состоит в том, что в зазоре между соосными капиллярами области больших градиентов соответствуют малые скорости течения, поэтому макромолекулы достаточно долго подвергаются сильному гидродинамическому воздействию. При сходящемся течении области больших градиентов соответствуют область больших скоростей течения. Вследствие этого макромолекулы подвергаются интенсивному воздействию гидродинамических сил короткое время. Заметим, что градиенты скорости, при которых в настоящей работе были зафиксированы большие η_{eff} , значительно превосходят критические g_{\parallel} , необходимые для разворачивания макромолекул с $M > 10^6$ в зазоре между соосными капиллярами. Таким образом, как данные теоретического анализа, так и результаты экспериментов показывают, что по интенсивности воздействия на полимерные цепи сходящееся течение является промежуточным между продольным течением с постоянным градиентом скорости и установившимся сдвиговым течением.

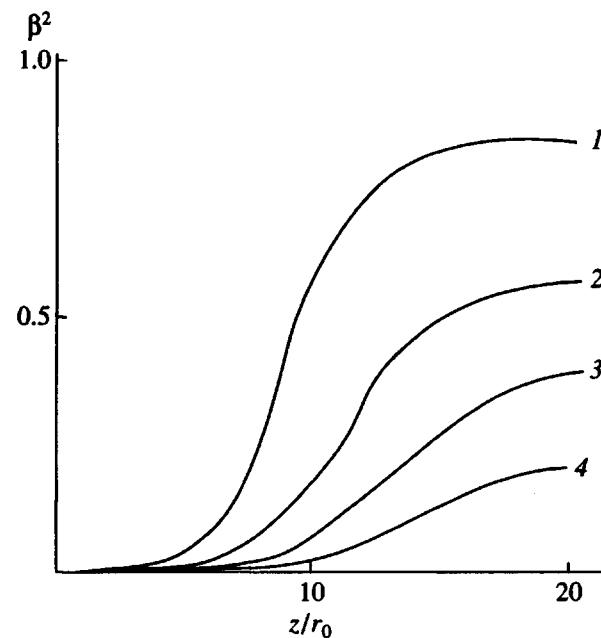


Рис. 4. Рассчитанные зависимости квадрата средней степени развернутости макромолекул β^2 от координаты z/r_0 при $(g_{\parallel} \tau_0)_m = 20$ (1), 10 (2), 5 (3) и 2.5 (4).

Как уже было отмечено, величины η_{eff} , регистрируемые при сходящемся течении, определяются не только рассеянием энергии при трении, но и затратами энергии на разворачивание полимерных цепей. Поэтому повышение η_{eff} с ростом g_{\parallel} можно связать как с возрастанием диссипации энергии при трении растворителя о развернутые цепи, так и непосредственно с самим процессом разворачивания макромолекул. Легко показать [4], что в случае полуразбавленных растворов вклад первого из указанных процессов в η_{eff} на 1 - 2 порядка превосходит вклад второго. Это позволяет рассматривать повышение η_{eff} с ростом g_{\parallel} как свидетельство увеличения доли развернутых цепей во входной зоне капилляра. Тот факт, что данное повышение проявляется заметнее с ростом концентрации полимера, также связан с увеличением содержания в растворе развернутых цепей макромолекул. Ослабление зависимости η_{eff} от g_{\parallel} при добавлении в раствор соли, по–видимому, обусловлено сжатием клубка полизелектролита вследствие ослабления электростатического отталкивания. При этом уменьшается время релаксации цепи, и для разворачивания клубка требуются более высокие градиенты скорости, чем реализованные в настоящей работе.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Keller A., Odell J.A. // Coll. and Polym. Sci. 1985. V. 263. № 3. P. 181.

2. *Brestkin Yu.V. // Acta Polymerica.* 1987. V. 38. № 8. S. 470.
3. *Бресткин Ю.В., Дьяконова Н.Е., Френкель С.Я., Петропавловский Г.А., Холмуминов А.А., Бочек А.М., Агранова С.А. // Высокомолек. соед. А.* 1992. Т. 34. № 5. С. 15.
4. *Бресткин Ю.В. Дис. ... д-ра физ.-мат. наук ИВС АН СССР.* 1990.
5. *Готлиб Ю.Я., Даринский А.А., Светлов Ю.Е. Физическая кинетика макромолекул.* Л.: Химия, 1986.
6. *Сульженко Л.Л., Кувшинский Е.В. // Высокомолек. соед. Б.* 1972. Т. 14. № 3. С. 59.
7. *Погребняк В.Г., Иванюта Я.Ф., Френкель С.Я. // Высокомолек. соед. А.* 1992. Т. 34. № 3. С. 133.
8. *Kulicke W.M., Haas R. // Ind. Eng. Chem. Fundam.* 1984. V. 23. № 3. P. 308.
9. *Бельникович Н.Г., Болотникова Л.С., Коростелева Е.А., Кочеткова И.С. Новичкова Л.М., Панов Ю.Н., Ростовский Е.Н., Френкель С.Я. // Высокомолек. соед. Б.* 1981. Т. 23. № 8. С. 557.
10. *Будтов В.П., Изкович Л.А., Кабо В.Я., Масленников В.А., Манаев Л.В. // Высокомолек. соед. А.* 1991. Т. 33. № 5. С. 950.
11. *Роговина Л.З., Шавалеева С.М., Глебов А.Н., Бактурдов Т.А., Журавлева Н.Е. // Высокомолек. соед. А.* 1993. Т. 35. № 1. С. 78.
12. *Barр G. Вискозиметрия.* М.; Л.: ГОНТИ, 1938.
13. *De Gennes P.G. // J. Chem. Phys.* 1974. V. 60. P. 5030.
14. *Бресткин Ю.В., Готлиб Ю.Я., Клушин Л.И. // Высокомолек. соед. А.* 1989. Т. 31. № 6. С. 1143.

Behavior of the Solutions of Hydrolyzed Polyacrylamide in Shear and Converging Flows

**Yu. V. Brestkin, S. Ya. Frenkel', Z. F. Zoolshoev, O. V. Nikolaeva,
N. G. Bel'nikovich, and S. A. Agranova**

*Institute of Macromolecular Compounds, Russian Academy of Sciences,
Bol'shoi pr. 31, St. Petersburg, 199004 Russia*

Abstract – Viscosity of semidilute aqueous solutions of high-molecular-mass polyacrylamide was examined as a function of velocity gradient in shear flow in a cylinder-in-cylinder cell and in converging flow at the inlet of a narrow capillary. It was demonstrated that in shear flow, the viscosity decreased with an increase in velocity gradient, whereas the effect of velocity gradient was the opposite in the case of intensely converging flow. Decreasing polymer concentration in solution or adding salt reduced these effects. Viscosity variation is controlled by two competing processes: deterioration of the fluctuation network in semidilute solution and uncoiling of macromolecules. In an intensely converging flow, chain uncoiling was found to dominate.