

Физика

Научная статья

УДК 541.182.022:532.135

**НЕНЬЮТОНОВСКОЕ ТЕЧЕНИЕ
РАСТВОРА ГИДРОЛИЗОВАННОГО ПОЛИАКРИЛАМИДА**

Юрий Николаевич Тимошин^{1*}, Евгений Александрович Кирсанов²

¹*Коломенский институт (филиал) Московского политехнического университета,
Коломна, Московская область, Россия*

²*Государственный социально-гуманитарный университет,
Коломна, Московская область, Россия*

ИНФОРМАЦИЯ

История статьи:

Поступила 12.12.2022

Одобрена 27.02.2023

Принята 20.03.2023

Ключевые слова:

реология,
полимерный раствор,
гидролизованный
полиакриламид,
структурная реологическая
модель

АНОТАЦИЯ

Структурная реологическая модель использована для описания реологического поведения водных растворов гидролизованного полиакриламида. Изменение вязкости при стационарном течении объясняется изменением структуры полимерного раствора, связанной с контактами между макромолекулами. Кривые течения хорошо аппроксимируются обобщенным уравнением течения, за исключением участка высоких скоростей сдвига, где наблюдается явление сдвигового затвердевания. Поведение коэффициентов реологического уравнения при изменении концентрации полимера в растворе согласуется с выводами структурной реологической модели.

DOI:

10.18083/LCAppl.2023.3.77

Для цитирования:

Тимошин Ю. Н., Кирсанов Е. А. Неньютоновское течение раствора гидролизованного полиакриламида // Жидк. крист. и их практич. использ. 2023. Т. 23, № 3. С. 77–86.

*Адрес для переписки: timoshin58@mail.ru

© Тимошин Ю. Н., Кирсанов Е. А., 2023

Physics

Research Article

NON-NEWTONIAN FLOW OF HYDROLYZED POLYACRYLAMIDE SOLUTION

Yuriy N. Timoshin^{1*}, Evgeniy A. Kirsanov²

¹*Kolomna Institute (branch) Moscow Polytechnic University,
Kolomna, Moscow Region, Russia*

²*State University of Humanities and Social Studies,
Kolomna, Moscow Region, Russia*

ARTICLE INFO:

Article history:

Received 12 December 2022

Approved 27 February 2023

Accepted 20 March 2023

Key words:

rheology,

polymer solution,

hydrolyzed polyacrylamide,

structural rheological model

ABSTRACT

Structural rheological model is used to describe the rheological behavior of hydrolyzed polyacrylamide aqueous solutions. The change in viscosity during stationary flow is explained by structure change of the polymer solution associated with contacts between macromolecules. Flow curves are well approximated by the generalized flow equation, except for the region of high shear rates, where the phenomenon of shear thickening is observed. The behavior of the rheological equation coefficients with a change in the polymer concentration is consistent with the conclusions of the structural rheological model.

DOI:

10.18083/LCAppl.2023.3.77

For citation:

Timoshin Yu. N., Kirsanov E. A. Non-newtonian flow of hydrolyzed polyacrylamide solution. *Liq. Cryst. and their Appl.*, 2023, **23** (3), 77–86 (in Russ.).

*Corresponding author: timoshin58@mail.ru

© Timoshin Yu. N., Kirsanov E. A., 2023

Введение

Структурная реологическая модель [1] рассматривает полимерные растворы как дисперсные системы, где роль частиц играют макромолекулы, а роль контактов между частицами выполняют зацепления или прямое взаимодействие между химическими группами, входящими в состав макромолекул. Для разрыва таких контактирующих макромолекул необходимо приложить определенные силы, например, гидродинамические, обусловленные сдвиговым течением. При больших скоростях сдвига столкновения макромолекул могут привести к увеличению количества контактов и увеличению их прочности. Таким образом, увеличивается количество макромолекул, вовлеченных в коллективное движение. Это явление может привести к повышению вязкости с ростом скорости сдвига. Подобный эффект известен в концентрированных суспензиях под названием «сдвигового затвердевания». В области низких скоростей сдвига часто наблюдается ньютоновский режим течения с постоянной вязкостью, в области средних скоростей – сдвиговое разжижение (пластичное или псевдо-пластичное течение).

Обсуждение экспериментальных результатов

В настоящее время растворы полимеров часто используются как составная часть буровых растворов при добыче нефти. В работе [2] был исследован частично гидролизованный полиакриламид в водном растворе с добавлением 6 г NaCl и

1 г NaHCO₃ на литр дистиллированной воды. Вязкость растворителя равна примерно 10⁻³ Па с при 22 °C.

Кривые вязкости [2] гидролизованного полиакриламида (HPAM) отличаются от кривых течения большинства полимерных растворов тем, что при высоких скоростях сдвига $\dot{\gamma}$ вязкость η начинает резко увеличиваться. В рамках структурной реологической модели [1] подобное явление можно объяснить увеличением при высоких скоростях количества контактов между частицами или количества зацеплений между макромолекулами.

Табличные данные и графики, приведенные в работе [2] для водного раствора полимера HPAM 3630S, демонстрируют несомненное сдвиговое разжижение на среднем интервале скоростей сдвига, постепенный переход к ньютоновскому течению при низких скоростях и резкое увеличение вязкости при скоростях около 100 с⁻¹ и выше. В наибольшей степени сдвиговое разжижение выражено при высоких концентрациях полимера (рис. 1).

Сплошные кривые на рисунках получены с помощью аппроксимации обобщенным уравнением течения [1]:

$$\tau^{1/2} = \frac{\tau_c^{1/2}}{1 + \chi/\dot{\gamma}^{1/2}} + \eta_c^{1/2} \dot{\gamma}^{1/2}. \quad (1)$$

Первое слагаемое относится к потерям энергии вязкого течения при движении ассоциатов макромолекул, т.е. групп макромолекул, связанных зацеплениями. Второе слагаемое описывает потери энергии при движении отдельных макромолекул, не связанных зацеплениями.

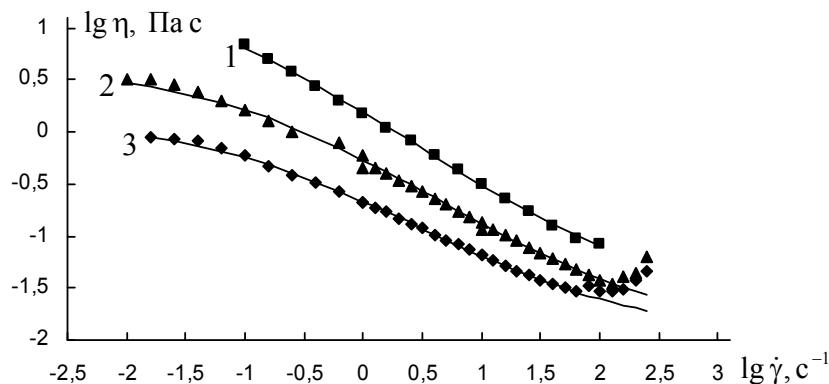


Рис. 1. Кривые вязкости водного раствора полимера HPAM 3630S в двойных логарифмических координатах для различных концентраций полимера: 5000 ppm (1), 3000 ppm (2), 2000 ppm (3). Экспериментальные данные из [2]

Fig. 1. Viscosity curves of an aqueous solution of HPAM 3630S polymer in double logarithmic coordinates for various polymer concentrations: 5000 ppm (1), 3000 ppm (2), 2000 ppm (3). Experimental data are taken from [2]

Коэффициент χ указывает на тенденцию к образованию бесконечно большого объединения макромолекул (сплошная сетка зацеплений при $\chi \rightarrow 0$). Он определяет пластичное или псевдопластичное поведение структурированной системы. В полимерных системах коэффициент χ достаточно велик, что указывает на малые размеры ассоциатов макромолекул. Коэффициент $\tau_c^{1/2}$ характеризует степень агрегации частиц (величину прочности зацеплений). Коэффициент вязкости Кэссона η_c равен вязкости системы при полном отсутствии зацеплений, т.е. полимерный раствор рассматривается как обычная молекулярная жидкость.

Аппроксимация проводится путем минимизации суммы квадратов разностей

$\text{СКР} = \sum (\tau_i^{1/2} - \tau_{i\text{расч}}^{1/2})^2$, что наиболее хорошо видно на графиках в корневых координатах (рис. 2).

Значения коэффициентов реологического уравнения приведены в табл. 1. При уменьшении концентрации становится более выраженным переход к ньютоновскому течению в области низких скоростей сдвига (рис. 3–6).

При концентрациях ниже 600 ppm сдвиговое разжижение практически отсутствует и наблюдается ньютоновское течение на всем интервале низких скоростей сдвига. При скоростях около 100 c^{-1} вязкость начинает резко увеличиваться, демонстрируя сдвиговое затвердевание. Экспериментальные данные при таких низких концентрациях не рассматриваются.

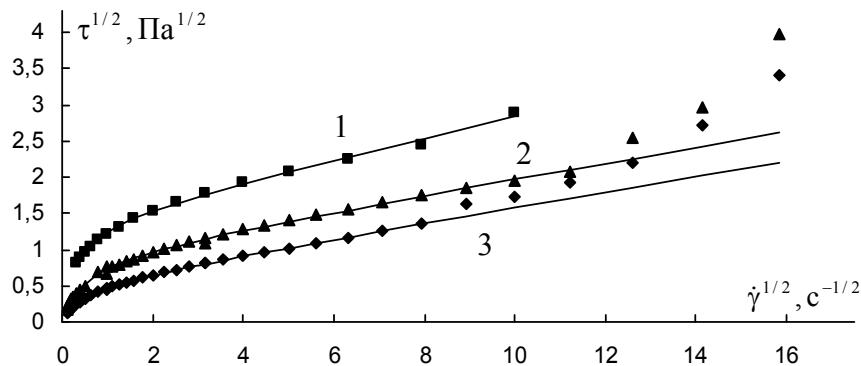


Рис. 2. Кривые течения водного раствора полимера HPAM 3630S в корневых координатах для различных концентраций полимера: 5000 ppm (1), 3000 ppm (2), 2000 ppm (3)

Fig. 2. Flow curves of an aqueous solution of HPAM 3630S polymer in root coordinates for different polymer concentrations: 5000 ppm (1), 3000 ppm (2), 2000 ppm (3)

Таблица 1. Коэффициенты обобщенного уравнения течения для раствора полимера HPAM 3630S при различных концентрациях, значения корня предельной нулевой вязкости и корня структурной вязкости

Table 1. Coefficients of the generalized flow equation for the solution of HPAM 3630S polymer at various concentrations; the values of the root of limiting zero viscosity and the root of structural viscosity

C, ppm	600	800	1000	1500	2000	3000	5000
$\tau_c^{1/2}, \text{Па}^{1/2}$	0,270	0,345	0,335	0,450	0,550	0,925	1,395
$\eta_c^{1/2}, (\text{Па с})^{1/2}$	0,053	0,059	0,069	0,085	0,105	0,108	0,149
$\chi, \text{с}^{-1/2}$	2,43	1,948	1,301	0,841	0,534	0,477	0,276
$\tau_c^{1/2} / \chi$	0,111	0,177	0,257	0,535	1,029	1,941	5,057
$\eta^{1/2}(0)$	0,165	0,236	0,326	0,620	1,135	2,050	5,206

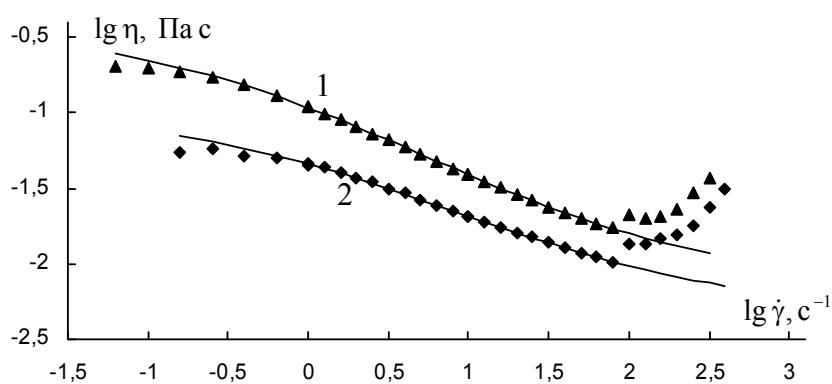


Рис. 3. Кривые вязкости водного раствора полимера HPAM 3630S в двойных логарифмических координатах для различных концентраций полимера: 1500 ppm (1), 1000 ppm (2). Экспериментальные данные из [2]

Fig. 3. Viscosity curves of an aqueous solution of HPAM 3630S polymer in double logarithmic coordinates for various polymer concentrations: 1500 ppm (1), 1000 ppm (2). Experimental data are taken from [2]

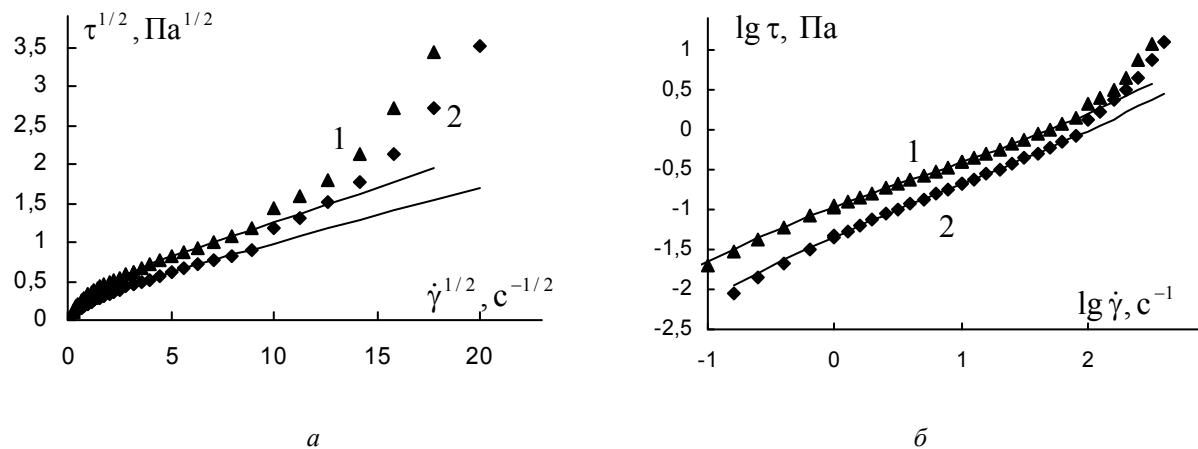


Рис. 4. Реологическое поведение водного раствора полимера HPAM 3630S для различных концентраций полимера 1500 ppm (1), 1000 ppm (2):
 а – кривые течения в корневых координатах, б – кривые течения в двойных логарифмических координатах

Fig. 4. Rheological behavior of an aqueous solution of HPAM 3630S polymer for various polymer concentrations 1500 ppm (1), 1000 ppm (2):
 a – flow curves in root coordinates, b – flow curves in double logarithmic coordinates

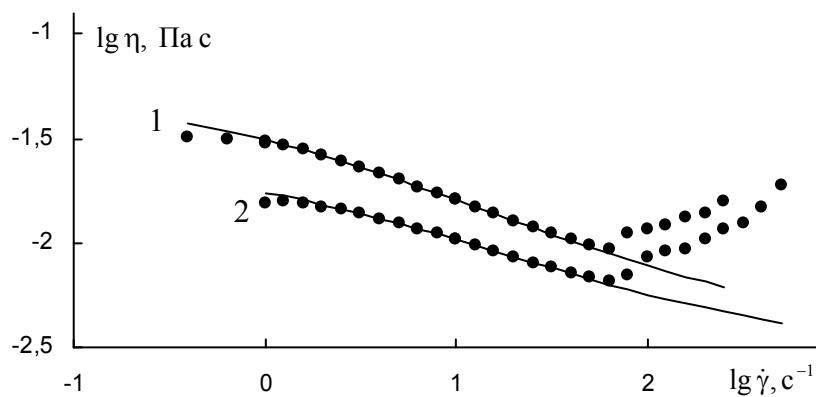


Рис. 5. Кривые вязкости водного раствора полимера HPAM 3630S в двойных логарифмических координатах для различных концентраций полимера: 800 ppm (1), 600 ppm (2). Экспериментальные данные из [2]

Fig. 5. Viscosity curves of an aqueous solution of HPAM 3630S polymer in double logarithmic coordinates for various polymer concentrations: 800 ppm (1), 600 ppm (2). Experimental data are taken from [2]

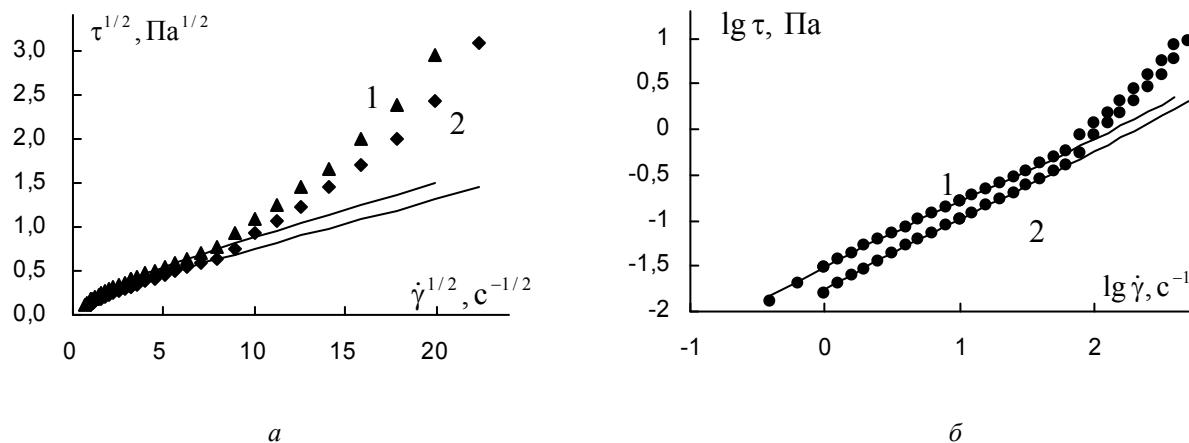


Рис. 6. Реологическое поведение водного раствора полимера HPAM 3630S для различных концентраций полимера 800 ppm (1), 600 ppm (2):
 a – кривые течения в корневых координатах, b – кривые течения в двойных логарифмических координатах

Fig. 6. Rheological behavior of an aqueous solution of HPAM 3630S polymer for various polymer concentrations 800 ppm (1), 600 ppm (2):
 a – flow curves in root coordinates, b – flow curves in double logarithmic coordinates

Рассмотрим зависимость коэффициентов реологического уравнения (1) от концентрации полимера в растворе.

Расчет коэффициентов трехпараметрического уравнения по экспериментальным данным является обратной задачей, что приводит к неизбежной погрешности величины коэффициентов.

Это обстоятельство выражается в разбросе точек на зависимости коэффициента от концентрации (рис. 7). Приближенно эти экспериментальные зависимости можно описать прямолинейной зависимостью.

С точки зрения структурной модели [1], коэффициент вязкости Кэссона $\eta_c^{1/2}$ при увеличении концентрации должен возрастать, поскольку увеличивается количество частиц, а точнее, их объемная доля в растворе.

Коэффициент агрегации $\tau_c^{1/2}$ растет, поскольку количество контактов между частицами должно увеличиваться с концентрацией. Если роль частиц играют макромолекулы, то контактам соответствуют зацепления между макромолекулами.

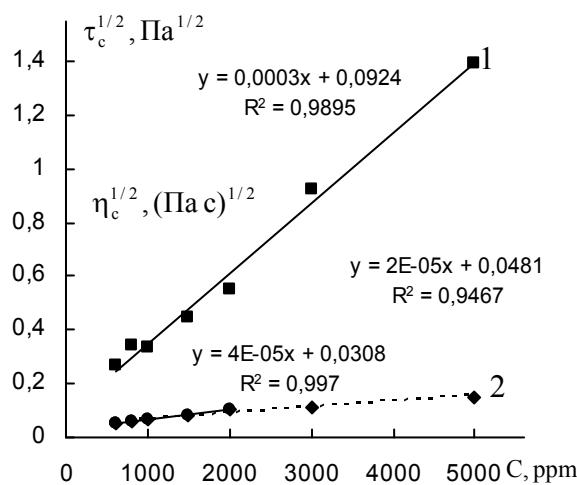


Рис. 7. Зависимость коэффициента агрегации $\tau_c^{1/2}$ (1) и коэффициента вязкости Кэссона $\eta_c^{1/2}$ (2) от концентрации C (ppm) полимера HPAM 3630S

Fig. 7. Dependence of the aggregation coefficient $\tau_c^{1/2}$ (1) and the Casson viscosity coefficient $\eta_c^{1/2}$ (2) on the concentration C (ppm) of HPAM 3630S polymer

Отметим, что на интервале низких концентраций экспериментальные значения $\eta_c^{1/2}$ с хорошей точностью описываются прямой (рис. 7). Экстраполяция этой зависимости к нулевой концентрации показывает величину корня вязкости Кэссона $\eta_c^{1/2} = 0,0308$ (Па с)^{1/2}, которая соответствует вязкости чистого растворителя $\eta_0 = 0,00095$ (Па с), т.е. вязкости воды.

Коэффициент компактности χ пропорционален вероятности разрыва зацеплений между макромолекулами. Если зацепления не способны разрываться, то χ равно нулю и образуется

сплошная сетка зацеплений. Если зацепления отсутствуют, то величина χ стремится к бесконечности, а обратная величина $1/\chi$ стремится к нулю. Поэтому проведем аппроксимацию зависимости $1/\chi$ от концентрации полимера прямой, проходящей через начало координат (рис. 8, а).

Структурная вязкость и нулевая вязкость, выраженные в виде ($\tau_c^{1/2} / \chi$) и ($\eta_c^{1/2}(0)$), должны увеличиваться при увеличении концентрации полимера, что подтверждается кривыми на рис. 8, б.

То обстоятельство, что сдвиговое затвердение начинается для всех концентраций полимера (от 100 до 5000 ppm) при примерно одинаковой скорости сдвига, позволяет предположить, что аномальный рост количества зацеплений вызван увеличением относительной скорости соседних макромолекул при столкновениях в ходе течения.

Табличные данные и графики, приведенные в работе [2] для водного раствора полимера HPAM 3230S, также демонстрируют сдвиговое разжижение на среднем интервале скоростей сдвига, постепенный переход к ньютоновскому течению при низких скоростях и явление сдвигового затвердевания при высоких скоростях сдвига.

Полимер HPAM 3230S имеет длину молекулярной цепи меньше, чем HPAM 3630S. Соответственно уменьшается величина вязкости полимерного раствора. Кривые течения этих двух типов гидролизованного полиакриламида сходны между собой. Кроме того, наблюдается постепенное увеличение скорости начала перехода к сдвиговому затвердеванию в интервале от 100 с^{-1} до 1000 с^{-1} при увеличении концентрации.

Кривые течения и кривые вязкости для раствора HPAM 3230S представлены на рис. 9–11. В наибольшей степени сдвиговое разжижение выражено при высоких концентрациях полимера. При низких концентрациях полимера (менее 1000 ppm) наблюдается большой разброс экспериментальных точек, что не позволяет получить достаточно надежную аппроксимацию с помощью обобщенного уравнения течения. Коэффициенты реологического уравнения и другие реологические параметры приведены в табл. 2.

Значения коэффициентов трехпараметрического реологического уравнения имеют некоторый разброс. Однако и в этом случае можно утверждать, что с уменьшением концентрации полимера

коэффициент вязкости Кэссона в общем уменьшается, приближаясь в вязкости растворителя ($\eta_0^{1/2} \approx 0,0316$ (Па с) $^{1/2}$). Коэффициент компактно-

сти χ уменьшается с увеличением концентрации полимера, что демонстрирует тенденцию к образованию сетки зацеплений.

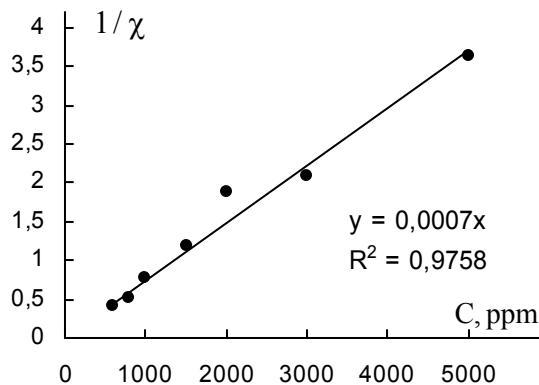
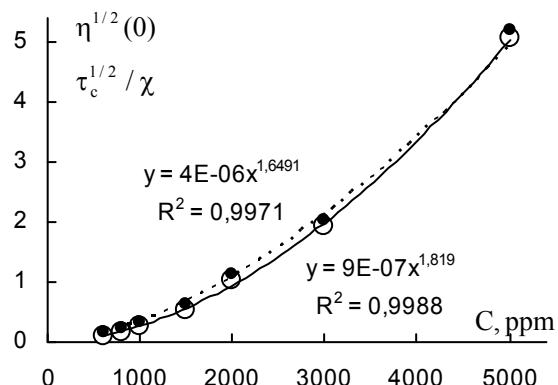
*a**b*

Рис. 8. Зависимость реологических параметров раствора полимера HPAM 3630S от концентрации полимера:
а – зависимость обратной величины коэффициента компактности ($1/\chi$), *б* – зависимость нулевой структурной вязкости $\tau_c^{1/2}/\chi$ (кружки) и нулевой вязкости $\eta^{1/2}(0)$ (точки)

Fig. 8. Dependence of rheological parameters of HPAM 3630S polymer solution on polymer concentration:
a – dependence of the reciprocal value of the compactness factor ($1/\chi$), *b* – dependence of zero structural viscosity $\tau_c^{1/2}/\chi$ (circles) and zero viscosity $\eta^{1/2}(0)$ (dots)

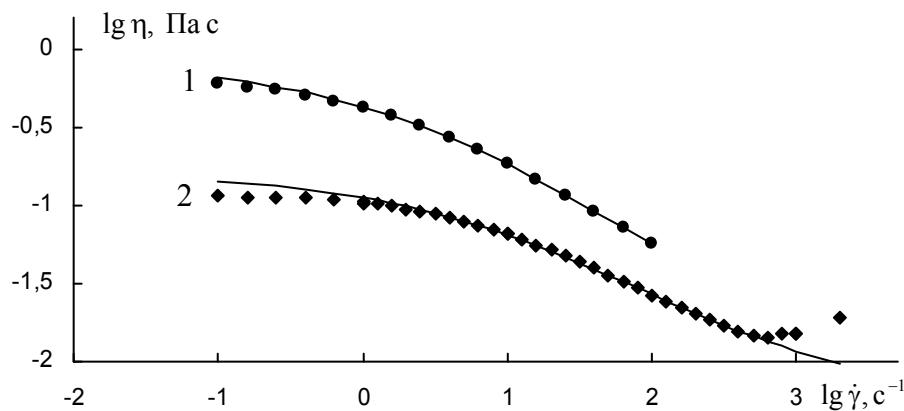


Рис. 9. Кривые вязкости водного раствора полимера HPAM 3230S в двойных логарифмических координатах для различных концентраций полимера: 5000 ppm (1), 3000 ppm (2). Экспериментальные данные из [2]

Fig. 9. Viscosity curves of an aqueous solution of HPAM 3230S polymer in double logarithmic coordinates for various polymer concentrations: 5000 ppm (1), 3000 ppm (2). Experimental data are taken from [2]

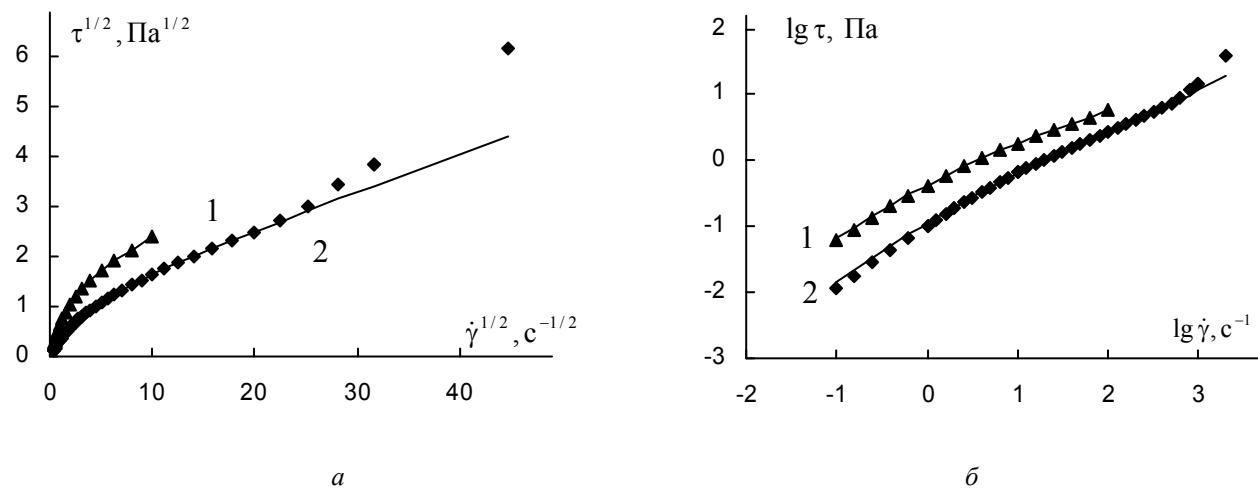


Рис. 10. Реологическое поведение водного раствора полимера HPAM 3230S для различных концентраций полимера 5000 ppm (1), 3000 ppm (2):

a – кривые течения в корневых координатах, *б* – кривые течения в двойных логарифмических координатах

Fig. 10. Rheological behavior of an aqueous solution of HPAM 3230S polymer for various polymer concentrations 5000 ppm (1), 3000 ppm (2):
a – flow curves in root coordinates, *b* – flow curves in double logarithmic coordinates

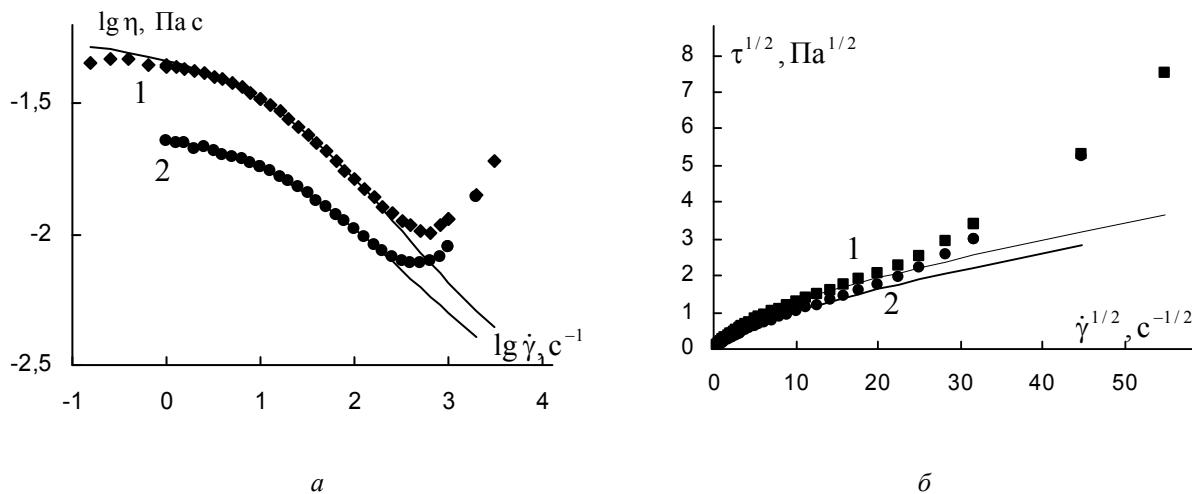


Рис. 11. Реологическое поведение водного раствора полимера HPAM 3230S для различных концентраций полимера 2000 ppm (1), 1500 ppm (2):

a – кривые вязкости в двойных логарифмических координатах, *б* – кривые течения в корневых координатах

Fig. 11. Rheological behavior of an aqueous solution of HPAM 3230S polymer for various polymer concentrations 2000 ppm (1), 1500 ppm (2):
a – viscosity curves in double logarithmic coordinates, *b* – flow curves in root coordinates

Таблица 2. Коэффициенты обобщенного уравнения течения для раствора полимера HPAM 3230S при различных концентрациях, значения корня предельной нулевой вязкости и корня структурной вязкости

Table 2. Coefficients of the generalized flow equation for a solution of HPAM 3230S polymer at various concentrations, the values of the root of the limiting zero viscosity and the root of the structural viscosity

C, ppm	1500	2000	3000	5000
$\tau_c^{1/2}$, Па $^{1/2}$	1,23	1,51	1,26	1,80
$\eta_c^{1/2}$, (Па с) $^{1/2}$	0,041	0,042	0,072	0,092
χ , с $^{-1/2}$	10,1	7,78	3,81	2,20
$\tau_c^{1/2} / \chi$	0,122	0,195	0,332	0,816
$\eta^{1/2}(0)$	0,163	0,237	0,404	0,908

Выводы

Рассмотрено реологическое поведение водных растворов гидролизованного полиакриламида с точки зрения структурной реологической модели. Эти полимерные растворы демонстрируют явление сдвигового затвердевания при достаточно высоких скоростях сдвига. В то же время на участках низких и средних скоростей сдвига поведение растворов хорошо описывается структурной моделью, причем коэффициенты реологического уравнения изменяются с концентрацией полимера в соответствии с предсказаниями структурной реологической модели.

Список источников / References

- Кирсанов Е. А., Матвеенко В. Н. Неньютоновское течение дисперсных, полимерных и жидкокристаллических систем. Структурный подход. М. : Техносфера, 2016. 384 с. [Kirsanov E.A., Matveenko V.N. Non-Newtonian flow of dispersed, polymer and liquid crystal systems. Structural approach. Moscow : Technosphere, 2016, 384 p. (in Russ.)].

2. Larsen J.O. Rheology of synthetic polymers in porous. *Media Master Thesis*. Reservoir physics centre for integrated petroleum research department of physics and technology University of Bergen, June 2014, 94 p.

Вклад авторов:

Авторы сделали эквивалентный вклад в подготовку публикации.

Contribution of the authors:

The authors contributed equally to this article.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

The authors declare no conflicts of interests.

Тимошин Ю. Н. – <https://orcid.org/0000-0003-3833-1721>
 Кирсанов Е. А. – <https://orcid.org/0000-0003-3030-7989>

Поступила 12.12.2022, одобрена 27.02.2023, принята 20.03.2023
 Received 12.12.2022, approved 27.02.2023, accepted 20.03.2023