

· 研究简报 ·

聚丙烯酰胺稀溶液的粘度与 剪切速率的关系的研究*

陈九顺 刘忠义 刘 波 张艳红

(黑龙江大学化学系, 哈尔滨, 150080)

关键词 聚丙烯酰胺、部分水解聚丙烯酰胺、粘度、剪切速率

水溶性高聚物聚丙烯酰胺(PAM)和部分水解聚丙烯酰胺(PHP)的水溶液是一种假塑性流体,其粘度值随剪切速率($\dot{\gamma}$)变化。Shamki等采用四球粘度计研究了PAM水溶液的变化规律^[1]。本工作根据同一原理设计了五球粘度计,使剪切速率的范围扩大为 $166.5(\frac{1}{s}) - 1020(\frac{1}{s})$,除对PAM还对PHP进行了研究,把水改为实用性更强的 $H_2O - NaNO_3$, $H_2O - NaCl$ 和 $H_2O - NaNO_3 -$ 乙醇胺溶剂体系。结果表明,相对粘度 η_r ,特性粘数 $[\eta]$ 和 $\dot{\gamma}$ 的关系,其基本规律与Shamki的纯水体系相近, η_r 、 $[\eta]$ 随 $\dot{\gamma}$ 的增大而降低,当 $\dot{\gamma}$ 增大到某一值后, $[\eta]$ 趋于定值。这一结果为粘度法准确测定PAM和PHP的 $[\eta]$ 和分子量及粘度计的选择提供了依据。本工作对油田开发等领域,如PAM,PHP水溶液在多孔介质中的流动行为的研究有一定的意义。

1. 试剂和仪器

PAM试样1, $\overline{M}_w$ 为364万;PHP试样2, $\overline{M}_w$ 为300万水解度分别为2-1, 3.9%, 2-2, 18.6%和2-3, 24.1%,该PHP试样由同一PAM,经温和水解制得,可认为其真实分子量相同。 $NaNO_3$, AR; $NaCl$, AR;乙醇胺, CP。

五球粘度计,见图1。毛细管直径为0.59 mm,长度为26 cm,通过计算和测定,由公式(1)、(2)求出各球对于纯水的流经时间 t ,剪切速率 $\dot{\gamma}$ 等参数,如表1所示。

$$t = \frac{128\eta lv}{\pi \rho g h d^4} \quad (1) \quad \dot{\gamma} = \frac{4v}{\pi t R^3} \quad (2)$$

式中各项分别表示纯水粘度、密度,毛细管长度、直径、半径,小球体积,高度及重力加速度。

Tab.1 Parameters of the Five Balls Viscometer

No.	1	2	3	4	5
V (ml)	4.8	3.5	2.5	1.5	0.75
H (cm)	14.7	9.2	6.7	4.4	2.4
t (s)	233.4	272.0	266.8	243.8	223.4
$\dot{\gamma}$ (1/s)	1020.1	638.2	464.8	305.2	166.5

* 1993年3月11日收到

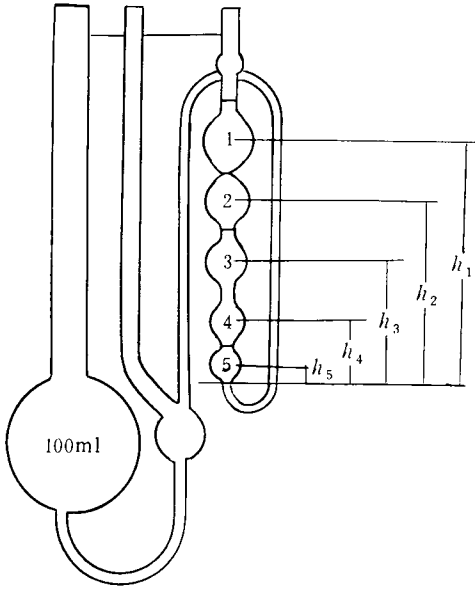


Fig.1 Five balls viscometer

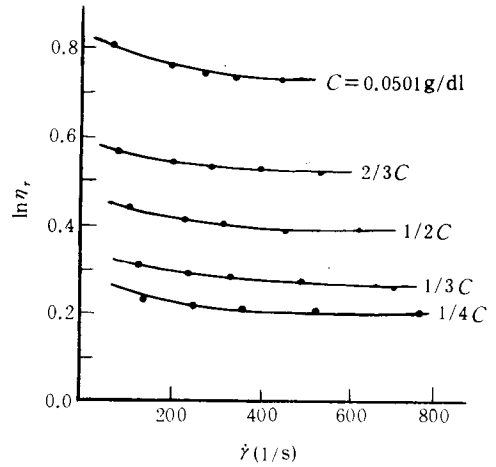


Fig.2 Relationship of $\ln \eta_r$ and $\dot{\gamma}$ for $\text{H}_2\text{O}-1\text{N}$ NaCl PAM solution

2. 实验步骤

采用国家标准 GB12005.1-89《聚丙烯酰胺特性粘数的测定方法》^[2] 分别测定对应于每个球的 PAM, PHP 溶液不同浓度下的流经时间 $t_1 \sim t_5$ 及溶剂流经时间 t_0 。 t_1 测定时取待测液 20 ml, 稀释时依次加入溶剂 10、10、20、20 ml, 使用两只秒表连续测定。完成一次测定, 可以得到对应于每个球的五组数据, 分别计算其 η_r 、 η_{sp} 、 $\frac{\eta_{sp}}{c}$ 、 $\frac{\ln \eta_r}{c}$, 用外推法求出对应于各球的 $[\eta]$ 。

$\dot{\gamma}$ 的确定: 将 (2) 式具体化为 (3) 式, 代入相应小球的体积 V (ml) 和不同浓度下的流经时间 t (s), 算得各自的 $\dot{\gamma}$ 值。

$$\dot{\gamma} = \frac{4V}{3.14 \times \left(\frac{1}{2} \times 0.59 \times 10^{-1}\right)^3 t} = 4.96 \times 10^4 \frac{V}{t} \text{ (s}^{-1}\text{)} \quad (3)$$

3. 结果与讨论

以 PAM 试样 1 的 $\text{H}_2\text{O}-1\text{N}$ NaCl 溶液用五球粘度计进行稀释法测定, 根据所测得的流经时间计算各球的剪切速率 $\dot{\gamma}$ 和 $\ln \eta_r$, 以 $\dot{\gamma}$ 为横坐标, 以 $\ln \eta_r$ 为纵坐标作图, 得图 2。由图 2 可见, $\ln \eta_r$ 随 $\dot{\gamma}$ 的增大缓慢下降, 并逐渐趋于定值。以各球的 $\frac{\eta_{sp}}{c'}$ 和 $\frac{\ln \eta_r}{c'}$ (c' 为相对浓度) 为纵坐标, 以 c' 为横坐标作图, 得图 3。由图 3 求得对应于各球的五个特性粘数 $[\eta]$, 以 $[\eta]$ 为纵坐标, 以各球不同浓度下的剪切速率的平均值 $\dot{\gamma}$ 为横坐标作图, 得图 4。

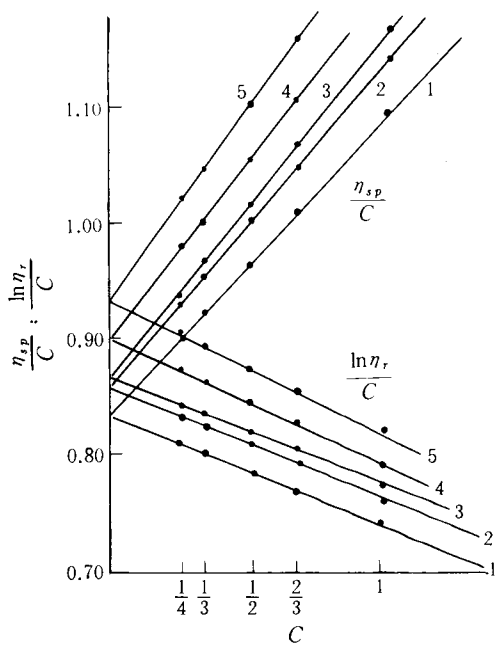


Fig.3 Relationship of viscosity- c' for $\text{H}_2\text{O}-1\text{N}$ NaCl PAM system

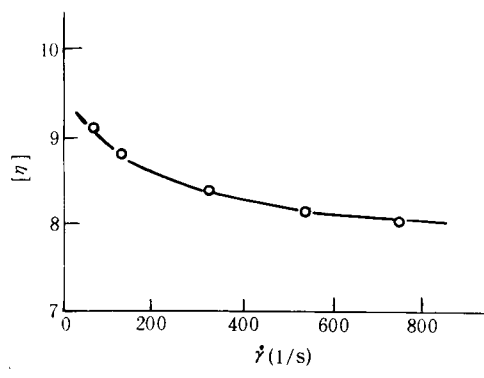


Fig.4 Graph of $[\eta]-\dot{\gamma}$ for $\text{H}_2\text{O}-1\text{N}$ NaCl PAM system

由图 4 可见, $[\eta]$ 随 $\dot{\gamma}$ 的增大而减小, 当 $\dot{\gamma}$ 在 700 附近时, $[\eta]$ 趋于 8。以上结果表明, PAM 的 $\text{H}_2\text{O}-1\text{N}$ NaCl 溶液为一典型的假塑性流体, 在低剪切速率区 $\dot{\gamma}$ 增大粘度下降, 逐渐发生流动取向, $\dot{\gamma}$ 值在 700 左右已完成流动取向, 之后进入第二牛顿流动区, 粘度已不随 $\dot{\gamma}$ 变化。

取真实分子量相同 (忽略侧基的影响)、水解度不同的 PHP 试样 2-1, 2-2, 2-3, 采用上述方法进行相同的测定和数据处理, 得图 5。

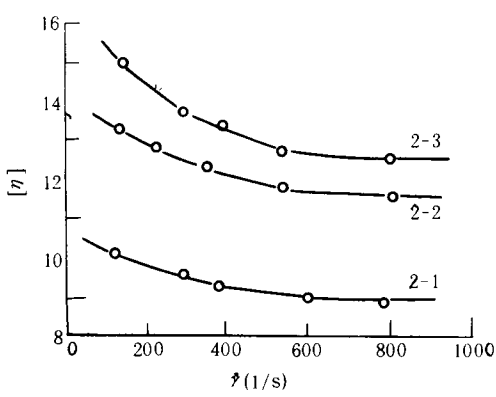


Fig.5 Graph of $[\eta]-\dot{\gamma}$ for $\text{H}_2\text{O}-1\text{N}$ NaCl PHP system

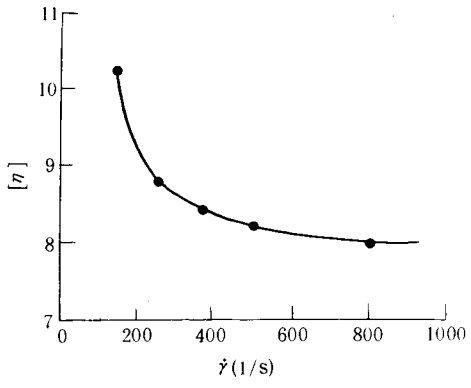


Fig.6 Relationship of $[\eta]-\dot{\gamma}$ for $\text{H}_2\text{O}-1\text{N}$ $\text{NaNO}_3-0.1\%$ ethanolamine system

由图 5 可见, 不同水解度的 PHP 的 $\text{H}_2\text{O}-1\text{N}$ NaCl 溶液的规律和 PAM 相同, 也呈现假塑性流动行为, 当 $\dot{\gamma}$ 在 700 以后曲线变得平直, 得到各自的由其水解度决定的 $[\eta]$ 值。图 5 中的三个样品 2-1、2-2、2-3 是用同一个真实分子量为 300 万 $[\eta]$ 为 7.02 的

PAM 母体经水解制得的不同水解度的产物, 在第二牛顿区其 $[\eta]$ 值分别为 9, 12 和 12.8. 由图 5 还可看到, 水解度不同的样品, $[\eta]$ 下降的幅度不同, 由球 5 到球 1、2-1 由 10.1 降至 9, 2-2 由 13.3 降至 12, 2-3 由 15 降至 12.8. 在本工作范围内, 水解度越高, 粘度值下降越大. 在聚合物三次采油中, PHP 水溶液在多孔砂岩的流动中剪切速率很低, 使用水解度 25 % 左右的 PHP 会造成比用粘度法测定的 $[\eta]$ 更高的粘度, 这对驱油是非常有利的.

以上结果也说明, 在用粘度法测定 PAM 和 PHP 的 $[\eta]$ 和分子量时, 其剪切速率必须要落在第二牛顿流动区内, 使用流经时间过长, $\dot{\gamma}$ 值太低的粘度计会造成 $[\eta]$ 过高的假象, 而且结果不易重复. 我们在制定 PAM 的 $[\eta]$ 测定方法的国标时, 选用了流经时间为 100—130 s, 小球体积为 4 ml, 毛细管直径为 0.55—0.56 mm 的标准粘度计, 在 PAM 和 PHP 溶液的实测中, 一方面可以不必进行动能校正, 又能使 $\dot{\gamma}$ 值在 1000 左右, 落在了第二牛顿流动区内.

用 $\text{H}_2\text{O}-1\text{N NaCl}$ 和 $\text{H}_2\text{O}-1\text{N NaNO}_3$ 体系对同一 PAM 和 PHP 样品进行测定, 其结果基本相同, 由 S. Rice 公式:

$$[\eta] = [\eta]_{\infty} + \frac{B}{(C_s^0)^{\frac{1}{2}}} \quad (4)$$

可以看到, $[\eta]$ 仅与外加盐浓度有关^[3], 即主要取决于离子强度, 所以两体系差别不大.

在原有体系中加入 0.1 % 的乙醇胺后进行测定, 结果如图 6 所示.

少量乙醇胺的加入可以抑制硅胶等无机物表面对 PAM 和 PHP 的吸附^[4]. 图 6 指出, 乙醇胺的存在使 $[\eta]$ 在低 $\dot{\gamma}$ 区升高很大, 这可能是由于乙醇胺可以和 PAM 形成较弱的氢键交联, 在低 $\dot{\gamma}$ 区, 呈现出较大的 $[\eta]$, 随 $\dot{\gamma}$ 增大, 这种氢键交联破坏, 而使 $[\eta]$ 值趋于定值. 当 $\dot{\gamma}$ 值在 150 左右时, $[\eta]$ 由 8.0 升高至 10.3, 这对于聚合物驱油是非常有利的, 这些工作正在进行中.

参 考 文 献

- [1] Shamki, J., *Appl. Polymer Sci.* **1979**, 23 (11)
- [2] 陈九顺、孟宪胜、方道斌, 国家标准 GB-12005.1-89
- [3] 陈九顺、王 玲, 应用化学, **1986**, 3 (2), 74
- [4] 陈九顺、谭占杰、孟宪胜, 高等学校化学学报, **1990**, 1 (8), 915

STUDY ON RELATIONSHIP OF VISCOSITY AND SHEAR RATE OF POLYACRYLAMIDE AND PARTIAL HYDROLIZED POLYACRYLAMIDE

CHEN Jiushun, LIU Zhongyi, LIU Bo, ZHANG Yanhong

(*Department of Chemistry, Heilongjiang University, Harbin, 150080*)

ABSTRACT

That work studies the relationship of viscosity and shear rate of polyacrylamide and partial hydrolized polyacrylamide solution by five balls viscometer at low shear rate area. Used solvents were $\text{H}_2\text{O} - 1\text{N NaCl}$, $\text{H}_2\text{O} - 1\text{N NaNO}_3$ and $\text{H}_2\text{O} - 1\text{N NaNO}_3 - \text{ethanolamine}$ systems. The results indicated that $\ln \eta_r$, $[\eta]$ steadily cut down and tend to fixed number along with increase of shear rate.

Key words Polyacrylamide, Partial hydrolized polyacrylamide, Solution viscosity, Shear rate