

## Sylwia RÓŻAŃSKA, Lubomira BRONIARZ-PRESS, Natalia FLIS

e-mail: sylwia.rozanska@put.poznan.pl

Zakład Inżynierii i Aparatury Chemicznej, Wydział Technologii Chemicznej, Politechnika Poznańska, Poznań

## Wpływ dodatku soli na właściwości reologiczne roztworów poliakryloamidu w przepływie rozciągającym

## Wstęp

Polielektrolity są wielkocząsteczkowymi związkami zawierającymi grupy jonowe lub zdolne do jonizacji. Charakterystyczną właściwością polielektrolitów jest zmiana lepkości ich roztworów pod wpływem dodatku soli prostych. Zmiany te są związane z wpływem siły jonowej roztworu na konfigurację łańcucha polimerowego. Do takich polimerów należy częściowo zhydrolizowany poliakryloamid. Dodatek jonów soli do roztworu takiego polimeru powoduje zmianę konformacji łańcucha polimeru w roztworze, co objawia się obniżeniem jego lepkości [Zhang i in., 2008; Różańska, 2015]. Ponieważ konfiguracja łańcuchów polimerowych w roztworze istotnie wpływa na ich właściwości w przepływie ścinającym, można przypuszczać, że dodatek soli do roztworu polimerów jonowych będzie miał także wpływ na ich zachowanie w przepływie wzdłużnym.

Celem pracy jest określenie wpływu stężenia soli na właściwości reologiczne roztworów poliakryloamidu w przepływie rozciągającym i ścinającym.

## Badania doświadczalne

**Aparatura.** Badania w przepływie ścinającym przeprowadzono przy użyciu reometru rotacyjnego *Physica MCR501* produkcji *Anton Paar* w układzie współosiowych cylindrów. Pomiary lepkości wzdłużnej wykonano przy użyciu reometru o przeciwnastawnych dyszach (Rys. 1). W badaniach wykorzystano dysze o średnicach 1, 2 i 3 mm. Odległość  $2h$  pomiędzy dyszami była równa ich średnicy. Pomiary przeprowadzono w zakresie zmian szybkości rozciągania od 3 do  $968 \text{ s}^{-1}$ . W trakcie pomiaru płyn był zasysany jednocześnie przez obie dysze za pomocą odpowiednio zaprojektowanego układu dwóch strzykawkę sterowanych przez komputer. Jedna z dysz była zamocowana na ruchomym ramieniu połączonym z momentomierzem.

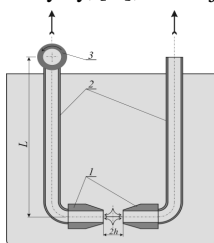
**Materiały.** Jako płyny modelowe w badaniach doświadczalnych wykorzystano wodne roztwory polimeru jonowego, którym był częściowo zhydrolizowany poliakryloamid (*Rokrysol WF2*) oraz według danych producenta poliakryloamid niejonowego (*Rokrysol WF1*) (*Tenis Sp. z o.o.*). *Rokrysol WF2* zawiera około 20 % grup zhydrolizowanych. Jako dodatek zastosowano chlorek sodu o stężeniach  $C_{p,s}$  odpowiednio 0,05; 0,1 i 0,3% mas. Stężenia  $C_{p,p}$  *Rokrysolu WF1* i *WF2* były stałe i wynosiły 0,2% wag.

**Metodyka.** Wartości pozornej lepkości wzdłużnej i pozornej szybkości rozciągania obliczono odpowiednio z zależności

$$\eta_{E,a} = \frac{M}{\dot{\epsilon}_a \pi R^2 L} = \frac{Fh}{\dot{V}} \quad (1)$$

$$\dot{\epsilon}_a = \frac{\dot{V}}{\pi R^2 h} \quad (2)$$

gdzie:  $M$  – moment obrotowy, [N·m];  $L$  – długość ramienia, [m];  $h$  – połowa odległości pomiędzy dyszami, [m];  $F$  – siła, [N];  $R$  – promień dyszy, [m];  $\dot{V}$  – objętościowe natężenie przepływu, [ $\text{m}^3/\text{s}$ ].



Rys. 1. Reometr o przeciwnastawnych dyszach: 1 – dysze, 2 – rurki odprowadzające płyn, 3 – przegub

Wartość stosunku *Troutona* dla płynów nienewtonowskich obliczono z zależności zaproponowanej przez *Jonesa i in.* [1987]:

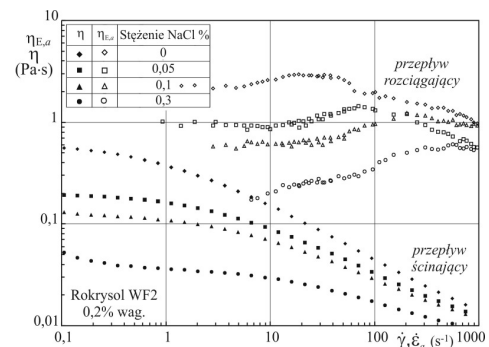
$$Tr_B = \frac{\eta_E(\dot{\epsilon})}{\eta(\sqrt{3}\dot{\epsilon})} \quad (3)$$

gdzie:  $\eta$  – lepkość przy szybkości ścinania  $\dot{\gamma} = \sqrt{3}\dot{\epsilon}$ .

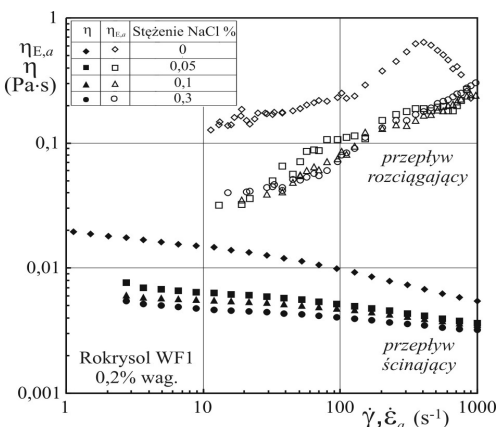
## Wyniki i dyskusja

Na rys. 2 i 3 przedstawiono porównanie pozornej lepkości wzdłużnej  $\eta_{E,a}$  i lepkości przy ścinaniu  $\eta$  dla użytych w badaniach wodnych roztworów polimerów.

We wszystkich przypadkach pozorna lepkość wzdłużna ma znacznie wyższe wartości od lepkości przy ścinaniu, a dodatek soli powoduje jej obniżenie. Jak już wcześniej wspomniano, według danych producenta *Rokrysol WF1* jest roztworem polimeru niejonowego. Obniżenie lepkości  $\eta_{E,a}$  i  $\eta$  roztworów tego polimeru po dodaniu soli może świadczyć, że również *Rokrysol WF1* zawiera pewną ilość formy zhydrolizowanego poliakryloamidu. Porównując przebieg krzywych lepkości uzyskanych w warunkach przepływu ścinającego roztworów *Rokrysolu WF1* i *WF2* można zaobserwować, że w pierwszym przypadku znaczne zmiany lepkości następują po dodaniu niewielkiej ilości soli (0,05 %), dalszy wzrost stężenia NaCl wywołuje niewielkie jej obniżenie (Rys. 3), natomiast w drugim przypadku, każda następną porcja soli wywołuje znaczne obniżenie lepkości (Rys. 2).



Rys. 2. Krzywe pozornej lepkości wzdłużnej i lepkości przy ścinaniu dla roztworów *Rokrysolu WF2* z dodatkiem i bez dodatku soli



Rys. 3. Krzywe pozornej lepkości wzdłużnej i lepkości przy ścinaniu dla roztworów *Rokrysolu WF1* z dodatkiem i bez dodatku soli

Dane te dowodzą, że *Rokrysol WF1* zawiera znacznie mniejszą ilość formy zhydrolizowanej poliakryloamidu.

Z przebiegu krzywych przedstawionych na rys. 2 wynika, że pozorna lepkość wzdłużna *Rokrysolu WF2* przy niskich szybkościach rozciągania ( $\dot{\epsilon}_a < 10 \text{ s}^{-1}$ ) ma w przybliżeniu stałą wartość, po czym zaczyna rosnąć osiągając maksimum  $\eta_{E,amax}$  przy wartości  $\dot{\epsilon}_{a,max}$ . Jest to tzw. zakres zagęszczania odkształceniem. Dla czystego roztworu *Rokrysolu WF2*  $\dot{\epsilon}_{a,max}$  wynosi  $33 \text{ s}^{-1}$  (Tab. 1). Powyżej  $\dot{\epsilon}_{a,max}$  zaczyna się zakres rozrzedzenia odkształceniem, w którym wartości  $\eta_{E,a}$  maleją.

Tab. 1. Maksymalne wartości  $\eta_{E,amax}$  dla roztworów polimerów

Polimer	Stężenie NaCl, [% mas.]	$\eta_{E,amax}$ [Pa·s]	$\dot{\epsilon}_{a,max}$ [ $\text{s}^{-1}$ ]
<i>Rokrysol WF1</i>	0	0,636	408
<i>Rokrysol WF2</i>	0	2,92	33
	0,05	1,44	70
	0,1	1,23	204

Występowanie zakresu zagęszczania odkształceniem w warunkach przepływu rozciągającego jest charakterystyczne dla roztworów polimerów o giętkim łańcuchu, którego makrocząsteczki w roztworze przyjmują konformację zwiniętego kłęбка. W zależności od stężenia polimeru występowanie zakresu zagęszczania odkształceniem może być spowodowane innymi przyczynami. W roztworach rozcieńczonych jest to wynikiem rozciągania uformowanych w stanie spoczynku kłębków. Efekt ten jest bardzo spektakularny, a przy bardzo wysokich szybkościach rozciągania, gdy makrocząsteczki polimeru są w pełni rozciągnięte lepkość wzdłużna ma stałą wartość.

Przy wyższych stężeniach polimeru w roztworze będzie dochodzić do splątania łańcuchów i jednocześnie do ich rozplątania w wyniku występowania ruchów *Browna*. Dynamika uformowanej w ten sposób przejściowej sieci będzie decydować o właściwościach reologicznych roztworu w przepływie wzdłużnym. Jeżeli średni czas życia splątań łańcuchów polimerów jest krótszy od odwrotności szybkości rozciągania  $\dot{\epsilon}$ , to giętki segment makrocząsteczki między dwoma splątaniem da chwilową odpowiedź sprężystą, z czym związane jest występowanie zakresu zagęszczania rozciąganiem. Powyżej pewnej szybkości rozciągania liczba splątań łańcuchów zaczyna ulegać zmniejszeniu, tym samym lepkość wzdłużna zaczyna maleć ze wzrostem szybkości odkształcenia [Barnes, 2000].

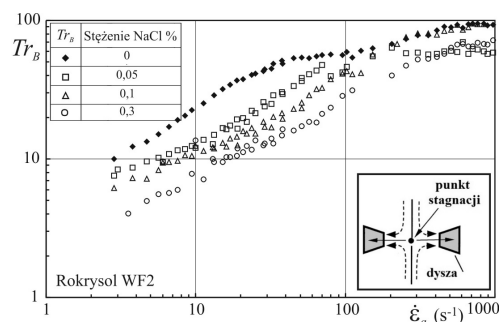
W przypadku roztworu *Rokrysolu WF2* występowanie zakresu zagęszczania ścinaniem należy wiązać z drugim mechanizmem, o czym świadczy występowanie zakresu rozrzedzenia odkształceniem powyżej  $\dot{\epsilon}_{a,max}$ . Dodatek NaCl do roztworu powoduje przesunięcie wartości  $\dot{\epsilon}_{a,max}$  w kierunku wyższych wartości. Przy stężeniach soli równych 0,05% oraz 0,1% wynoszą one odpowiednio  $70 \text{ s}^{-1}$  i  $204 \text{ s}^{-1}$  (Tab. 1). Wydłuża się również zakres występowania stałej wartości pozornej lepkości wzdłużnej przy niskich wartościach  $\dot{\epsilon}_a$ . Jest to spowodowane najprawdopodobniej zmianą rozmiarów statystycznego kłęбка ze wzrostem siły jonowej roztworu. W przypadku polielektrolitów występowanie jednoimiennych ładunków powoduje rozciąganie ich łańcucha. Dodatek soli powoduje ekranowanie tych ładunków, w wyniku czego następuje wzrost giętkości łańcucha polimeru i zmniejszenie się wymiarów kłęбка. Tym samym maleje liczba splątań łańcuchów ze wzrostem stężenia soli, co objawia się rozszerzeniem zakresu stałej lepkości wzdłużnej przy niskich szybkościach rozciągania, przesunięciem  $\dot{\epsilon}_{a,max}$  ku wyższym wartościom i zmniejszeniem maksymalnych wartości lepkości wzdłużnej  $\eta_{E,amax}$ .

Inny przebieg zmian krzywych lepkości wzdłużnej ze wzrostem stężenia soli można natomiast zaobserwować w roztworze *Rokrysolu WF1* (Rys. 3). W przypadku roztworu tego polimeru w czystej wodzie występuje zakres zagęszczania i rozrzedzenia odkształceniem, jednak dla roztworów z dodatkiem soli w całym zakresie zmian szybkości odkształcenia następuje wzrost lepkości wzdłużnej.

Taki przebieg krzywej lepkości wzdłużnej może świadczyć, że dodatek soli spowodował znaczne zmniejszenie rozmiarów kłębków polimerów i zanik splątań między łańcuchami. O zaniku przestrzennej sieci świadczy również przebieg krzywych lepkości uzyskanych w warunkach przepływu ścinającego. Lepkość przy ścinaniu jest stosunkowo niska i jedynie nieznacznie maleje ze wzrostem szybkości ścinania. Tym samym obserwowany wzrost lepkości wzdłużnej powinien być wynikiem rozciągania pojedynczych łańcuchów polimerów.

Występuje tu jednak problem z interpretacją wyników badań. W przypadku płynów newtonowskich reometr z przeciwnymi dyszami nie powinien być stosowany dla płynów o lepkości niższej niż  $50 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ . Lepkość przy ścinaniu roztworów *Rokrysolu WF1* z dodatkiem soli mieściła się w granicach od około 5,5 do  $7 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ . Oczywiście pomiar lepkości wzdłużnej roztworów polimerów, ze względu na znaczny opór stawiany przez płyn podczas rozciągania, może być prowadzony również przy niższej lepkości zerowej badanej cieczy. Jednak w przypadku roztworów *Rokrysolu WF1* z solą, wartość lepkości jest prawie 10-krotnie mniejsza, zatem nie można jednoznacznie stwierdzić, czy obserwowany wzrost lepkości wzdłużnej jest wynikiem rzeczywistych właściwości reologicznych płynu, czy też wynikiem zakłócenia przepływu podczas jego zasysania.

Na rys. 4 przedstawiono przykładową zależność liczby  $Tr_B$  od pozornej szybkości odkształcenia dla roztworów *Rokrysolu WF2*.



Rys. 4. Stosunek  $Tr_B$  dla roztworów *Rokrysolu WF2* z dodatkiem i bez dodatku soli

Z tych danych wynika, że dodatek soli spowodował obniżenie stosunku *Troutona*, co świadczy, że zmiany konformacji łańcuchów polimerów wpływają w większym stopniu na opór stawiany przez ciecz w warunkach rozciągania niż w warunkach ścinania.

## Wnioski

Przedstawione w pracy wyniki badań doświadczalnych wskazują, że dodatek soli powoduje obniżenie lepkości roztworów częściowo zhydrolizowanego poliakryloamidu zarówno w przepływie wzdłużnym, jak i ścinającym.

Obserwowane zmiany właściwości reologicznych roztworów *Rokrysolu WF2* i *WF1* w przepływie wzdłużnym pod wpływem dodatku soli są wynikiem, podobnie jak w przepływie ścinającym, zmian w konformacji łańcuchów polimeru.

## LITERATURA

- Barnes H.A., (2000). *A Handbook of Elementary Rheology*. University of Wales, Institute of Non-Newtonian Fluid Mechanics, Aberystwyth
- Jones D.M., Walters K., Williams P.R., (1987). On the extensional viscosity of mobile polymer systems. *Rheologica Acta*, 26, 20-30. DOI: 10.1007/BF01332680
- Różańska S., (2015). Porównanie właściwości reologicznych wodnych roztworów poliakryloamidu i hydroksyetylocelulozy w przepływie rozciągającym i ścinającym. *Polimery*, 60(10), 57-63, DOI: 10.14314/polimery.2015
- Trouton F.T., (1906). On the coefficient of viscous traction and its relation to that of viscosity. *Proc. Royal Soc.*, A77, 426-440
- Zhang Q., Zhou J., Zhai Y., Liu F., Gao G., (2008). Effect of salt solutions on chain structure of partially hydrolyzed polyacrylamide. *J. Cent. South Univ. Technol.* 15(1), 080-083. DOI: 10.1007/s11771-008-319-x