

# 聚丙烯酰胺水溶液的流变特性

孔祥平<sup>1</sup>, 王娟<sup>1</sup>, 武侠<sup>2</sup>

(1. 青岛农业大学 化学与药学院, 山东 青岛 266109; 2. 青岛农业大学 农学与植物保护学院, 山东 青岛 266109)

**摘要:**通过测定聚丙烯酰胺(PAM)水溶液不同状态下的表观黏度,研究了质量浓度、剪切速率和温度对PAM溶液流变特性的影响。结果表明,在浓度范围1.0~4.0 g/L时,PAM溶液表观黏度随浓度的增加呈线性递增。在浓度范围2.0~4.0 g/L时,PAM溶液表现为假塑性流体特性,其表观黏度随剪切速率的升高而降低,且两者的对数值呈线性关系,非牛顿指数 $n$ 随稠度系数 $K$ 的增加而降低;溶液表观黏度随温度的升高而降低,其黏流活化能约为10 kJ/mol。PAM溶液表现为明显的正触变性。

**关键词:**聚丙烯酰胺;流变特性;表观黏度;黏流活化能

中图分类号:TQ 317.4;O 631.4

文献标识码:A

文章编号:1671-3206(2012)05-0791-03

## Rheological properties of the polyacrylamide aqueous solution

KONG Xiang-ping<sup>1</sup>, WANG Juan<sup>1</sup>, WU Xia<sup>2</sup>

(1. College of Chemistry and Pharmacy, Qingdao Agricultural University, Qingdao 266109, China;

2. College of Agronomy and Plant Protection, Qingdao Agricultural University, Qingdao 266109, China)

**Abstract:** The effects of mass concentration, shearing speed and temperature on the rheological behaviors of polyacrylamide (PAM) aqueous solution were studied by measuring the apparent viscosity under different conditions. The results showed that the apparent viscosity of PAM aqueous solution increased linearly with the increasing concentration of 1.0 ~ 4.0 g/L. The PAM aqueous solution exhibited characteristics of pseudoplastic fluid at 2.0 ~ 4.0 g/L. The apparent viscosity decreased with the increasing shearing speed, and there was a linear relationship between the logarithms of them. The calculated non-newtonian index  $n$  decreased with the increase of the consistency coefficient  $K$ . The apparent viscosity decreased with the increasing temperature, and the flow activation energy was about 10 kJ/mol. The PAM aqueous solution showed positive thixotropy.

**Key words:** polyacrylamide; rheological property; apparent viscosity; flow activation energy

高分子聚丙烯酰胺(PAM)作为增稠剂、絮凝剂已广泛应用于石油开采、钻井、泥浆处理及污水处理等方面<sup>[1-3]</sup>。PAM水溶液最令人感兴趣的性能是其流变性,将其加入到驱油水溶液中就是为了增加驱替液的黏度,从而改善油水流量比,达到提高驱油效率的目的<sup>[4]</sup>。

采用表观黏度法对流体流变性进行研究,在油漆、树脂、化妆品、医药、农业以及食品工业等部门,已十分广泛,且具有重要意义<sup>[5-7]</sup>。关于PAM水溶液流变性的研究已见报道<sup>[4,8-9]</sup>,但总体上相关研究较少。为此,通过测定PAM水溶液不同状态下的表观黏度,研究其水溶液的流变学性质,为其多方面应用提供依据。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

聚丙烯酰胺(M > 300万,水解度30%),分析纯。

NDJ-4旋转黏度计;AR2140电子分析天平;HH-S数显恒温水浴锅;98-1磁力搅拌器。

### 1.2 实验方法

用旋转黏度计测定聚丙烯酰胺水溶液在不同质量浓度、剪切速率和温度下的表观黏度,除温度实验外,均在20℃下测定。

剪切时间触变性的测定采用“剪切-静置法”<sup>[10]</sup>。以60 r/min的转速高速剪切流体30 min,然后在6 r/min的速度下测定不同时间溶液的表观

收稿日期:2012-02-23 修改稿日期:2012-03-20

基金项目:山东省自然科学基金资助项目(ZR2010CM037);青岛农业大学实验技术研究项目资助(SYJK11-03)

作者简介:孔祥平(1977-),男,山东曲阜人,青岛农业大学讲师,博士,主要从事生物资源化学研究。电话:13465428696, E-mail: kxp2004@163.com

通讯联系人:武侠(1963-),男,吉林吉林人,青岛农业大学副教授。E-mail: wuxia3897@163.com

黏度,每隔5 min 读1次数,记录1 h 的读数。

## 2 结果与讨论

### 2.1 质量浓度对聚丙烯酰胺溶液表观黏度的影响

分别测定浓度为1.0,1.5,2.0,2.5,3.0,3.5,4.0 g/L 的聚丙烯酰胺水溶液在剪切速率  $D$  分别为0.05,0.2,1.0  $s^{-1}$  条件下的表观黏度,结果见图1。

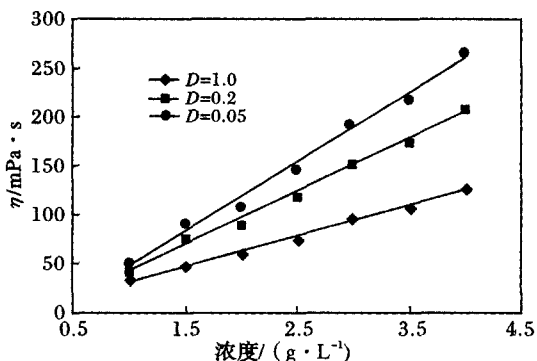


图1 浓度对聚丙烯酰胺溶液表观黏度的影响(20 °C)  
Fig.1 Effect of concentration on the apparent viscosity of PAM solution at 20 °C

由图1可知,在所测浓度范围内,聚丙烯酰胺水溶液的表观黏度在剪切速率为0.05,0.2,1.0  $s^{-1}$  时均随浓度的增加呈线性递增,相关系数分别为0.989 1,0.989 1,0.993 3,且剪切速率越小,增加幅度越大。这是由于质量浓度增加,聚丙烯酰胺高分子之间的缠绕程度增加,剪切速率越小,缠结点被破坏的越少的缘故。

### 2.2 剪切速率对聚丙烯酰胺溶液表观黏度的影响

测定浓度分别为2.0,3.0,4.0 g/L 的聚丙烯酰胺水溶液在剪切速率分别为0.05,0.1,0.2,0.5,1  $s^{-1}$  条件下的表观黏度,结果见图2。

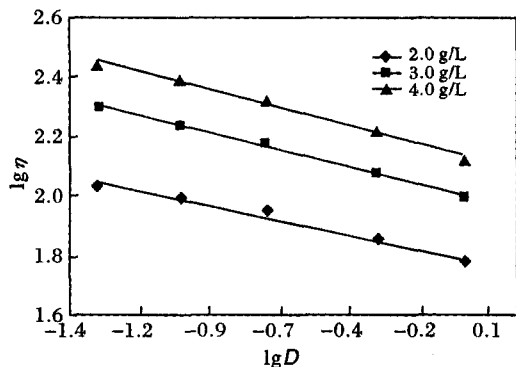


图2 剪切速率与聚丙烯酰胺溶液表观黏度的双对数关系(20 °C)

Fig.2 Effect of shearing speed on the apparent viscosity of PAM solution at 20 °C

由图2可知,表观黏度均随剪切速率的升高而降低,且随剪切速率的升高降低趋势减缓,随聚丙烯酰胺水溶液浓度的升高,降低趋势增加,表现出假塑性流体的特点。在切应力的作用下,高分子链段的缠结被拉伸,网状结构被破坏(或部分破坏),分子

取向一致性趋势增加;另外,粒子的溶剂化层会发生变形,致使阻力减小,表现为表观黏度的下降,故在相同的剪切速率下,溶液的浓度越高,其分子网状结构破坏的越严重,黏度下降的幅度就越大。当剪切速率足够大时,这些杂乱卷曲分子已经最大限度伸展和定向排列,表观黏度也达到了平衡,此时再增大剪切速率,表观黏度下降趋势趋于平缓,甚至不变<sup>[10]</sup>。

由非牛顿流体的流动行为公式  $\eta = KD^{n-1}$  可得到  $\lg \eta = \lg K + (n-1) \lg D$ 。黏度与剪切速率的双对数关系呈线性,浓度分别为2.0,3.0,4.0 g/L 的聚丙烯酰胺水溶液的相关系数分别为0.968 1,0.987 6和0.971 4(图2),据此可求出其K值分别为61.4,100.3,134.7  $mPa \cdot s^n$ ,n值分别为0.803,0.767,0.752。由此可知,稠度系数K随质量浓度的增加而增加,n随K的增加而降低,这与杨菊萍<sup>[8]</sup>的研究结果一致。

### 2.3 温度对聚丙烯酰胺溶液表观黏度的影响

测定浓度分别为2.0,3.0,4.0 g/L 聚丙烯酰胺水溶液在温度分别为25,30,35,40,45,50,55,60 °C 时的表观黏度,发现表观黏度随温度的升高而降低。原因是随着温度的升高,溶液中高分子链的热运动增强,范德华力和氢键作用减弱,因此缠结点数目下降,宏观表现为表观黏度的下降。

根据 Arrhenius 公式  $\eta = A \exp(E_a/RT)$ ,表观黏度的自然对数与温度的倒数呈线性关系,浓度分别为2.0,3.0,4.0 g/L 的聚丙烯酰胺水溶液的相关系数分别为0.980 6,0.992 3和0.985 8(见图3),据此可求出其黏流活化能分别为(10.48 ± 0.60), (10.10 ± 0.36), (9.45 ± 0.46) kJ/mol。由此可见,在浓度范围2.0~4.0 g/L,聚丙烯酰胺水溶液的黏流活化能变化不大,约为10 kJ/mol。

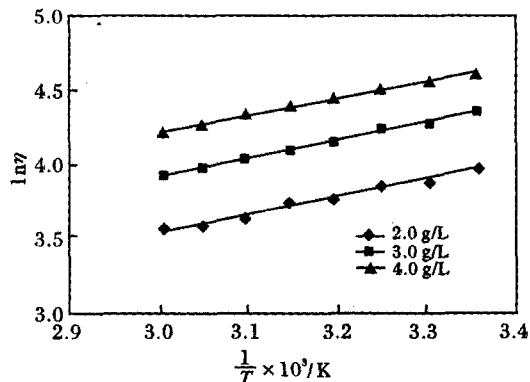


图3 温度对聚丙烯酰胺溶液表观黏度的影响(1.0  $s^{-1}$ )  
Fig.3 Effect of temperature on the apparent viscosity of PAM solution at 1.0  $s^{-1}$

### 2.4 触变性

触变性是指在外力作用停止后,体系的黏度或

应力随时间可逆变化的一种流变学现象。若在外切力的作用下,体系的黏度随时间下降,静止后又恢复时,即具有时间因素的切稀现象,称为正触变性;反之,若体系黏度上升,静止后又恢复时,即具有时间因素的切稠现象,称为负触变性。若先后呈现出正触变性和负触变性特征,则称之为复合触变性。20℃、4.0 g/L 聚丙烯酰胺水溶液在  $1\text{ s}^{-1}$  下剪切 0.5 h 后,表观黏度为  $127.5\text{ mPa}\cdot\text{s}$ ;当剪切速率降到  $0.01\text{ s}^{-1}$ ,表观黏度迅速(1 min)恢复为  $245\text{ mPa}\cdot\text{s}$ ,并在 1 h 内保持不变,表现为明显的正触变性。认为较强剪切力破坏了分子间缠结网状结构,使质点定向流动,黏度降低,切力减小,聚丙烯酰胺分子迅速不断碰撞并缠结,重新建立网状结构而恢复原状。

### 3 结论

在实验范围内,聚丙烯酰胺水溶液为假塑性流体,其表观黏度随浓度的增加呈线性递增;随剪切速率的升高而降低,且两者的对数值呈线性关系,稠度系数  $K$  随质量浓度的增加而增加,非牛顿指数  $n$  随  $K$  的增加而降低;溶液表观黏度随温度的升高而降低,其黏流活化能约为  $10\text{ kJ/mol}$ ;聚丙烯酰胺水溶液表现为明显的正触变性。

#### 参考文献:

- [1] Zolfaghari R, Katbab A A, Nabavizadeh J, et al. Preparation and characterization of nanocomposite hydrogels based on polyacrylamide for enhanced oil recovery applications[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2006, 100(3):2096-2103.
- [2] Mishra S, Mukul A, Sen G, et al. Microwave assisted synthesis of polyacrylamide grafted starch (St-g-PAM) and its applicability as flocculant for water treatment[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2011, 48(1):106-111.
- [3] 来水利, 杨宁. 阳离子聚丙烯酰胺絮凝剂的研制[J]. *应用化工*, 2011, 40(5):860-863.
- [4] 谢刚, 沈玥. 聚丙烯酰胺水溶液的流变性和粘弹性的研究[J]. *黑龙江大学自然科学学报*, 2003, 20(4):89-91.
- [5] Triebel C, Münstedt H. Temperature dependence of rheological properties of poly(methyl methacrylate) filled with silica nanoparticles[J]. *Polymer*, 2011, 52(7):1596-1602.
- [6] Mendez-Montealvo G, Wang Y J, Campbell M. Thermal and rheological properties of granular waxy maize mutant starches after  $\beta$ -amylase modification[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2011, 83(3):1106-1111.
- [7] Xin X, Xu G Y, Wu D, et al. The effect of  $\text{CaCl}_2$  on the interaction between hydrolyzed polyacrylamide and sodium stearate: Rheological property study[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochem Eng Aspects*, 2007, 305:138-144.
- [8] 杨菊萍. 水解聚丙烯酰胺盐水溶液半经验流变方程[J]. *化工学报*, 2002, 53(10):1089-1091.
- [9] 刘合, 朱怀江, 罗健辉, 等. 聚丙烯酰胺及其共聚物水溶液拉伸流变行为研究[J]. *石油学报*, 2010, 31(5):806-809.
- [10] 孔祥平, 王娟, 李磊, 等. 羧甲基壳聚糖水溶液的流变特性[J]. *兰州大学学报:自然科学版*, 2011, 47(6):115-119.

(上接第 790 页)

的软化点过高,色泽深、稳定性差,增粘效果不佳的后果;异戊二烯的含量则要求低于 2%~3%,否则会引起树脂的过度交联,使树脂的溶解、配伍性能变差,分子量也不易控制。

#### 2.6 放大实验结果

加入单烯烃原料 600 g,精  $\text{C}_5$  原料 1 400 g,甲苯 700 g,催化剂无水三氯化铝的质量 30 g,聚合温度 60~70℃,反应时间 1.5 h。三次重复实验,得到的树脂软化点在 94~102℃,熔融粘度  $\leq 345\text{ mPa}\cdot\text{s}$ ,色相在 4~5,满足石油树脂用作路标漆的各项指标。

### 3 结论

(1)放大实验的结果表明,采用以无水三氯化

铝为催化剂,甲苯为溶剂,精  $\text{C}_5$  质量浓度 68%~70%,聚合温度 60~70℃,催化剂的质量分数为 1.5%,反应时间 1.5 h,可以生产出优良的路标漆石油树脂。

(2)通过改变聚合反应工艺条件,可以得到不同牌号树脂产品。

#### 参考文献:

- [1] 王小强. 碳五分离与综合利用[J]. *甘肃石油和化工*, 2009(3):1-3.
- [2] 傅建松.  $\text{C}_5$  单烯烃馏分改性间戊二烯石油树脂[J]. *石油炼制与化工*, 2000, 31(5):33-36.