

# Właściwości reologiczne wodnych roztworów poliakryloamidu i hydroksyetylocelulozy w przepływie rozciągającym i ścinającym

Sylwia Różańska<sup>1)</sup>

DOI: dx.doi.org/10.14314/polimery.2015.657

**Streszczenie:** Porównano właściwości reologiczne, w przepływie rozciągającym i ścinającym, wodnych roztworów polimerów: jonowego poliakryloamidu (WF2) oraz niejonowych – częściowo zhydrolizowanego poliakryloamidu (WF1) i hydroksyetylocelulozy (HEC) – różniących się budową łańcucha polimerowego. Pomiar w przepływie rozciągającym wykonano z wykorzystaniem reometru własnej konstrukcji. Uzyskane wyniki wskazują, że polimery o giętkiej budowie łańcucha polimerowego (WF1, WF2) charakteryzują się większymi wartościami pozornej lepkości wzdłużnej i stosunku Troutona ( $Tr_B$ ). W przypadku polimerów o sztywnej budowie łańcucha (HEC), w zakresie pozornej szybkości rozciągania od 1 do 8 s<sup>-1</sup>, liczba  $Tr_B$  przybiera w przybliżeniu wartość stałą z przedziału 3–5. W przypadku większych wartości szybkości rozciągania ( $\dot{\epsilon}_a$ ) liczba  $Tr_B$  zwiększa się do ok. 41.

**Słowa kluczowe:** lepkość wzdłużna, stosunek Troutona, reometr wzdłużny, polimery.

## Rheological properties of aqueous solutions of polyacrylamide and hydroxyethylcellulose in extensional and shear flow

**Abstract:** The aim of this work was to compare the rheological properties in shear and extensional flow of polymer aqueous solutions: ionic polyacrylamide (Rokrysol WF2), non-ionic partially hydrolyzed polyacrylamide (Rokrysol WF1) and hydroxyethylcellulose (HEC) – differing in the structure of the polymer chain. Extensional viscosity measurements were made with an opposed-nozzle self-designed device. The experimental results show that polymers with a flexible chain structure (WF1, WF2) have higher values of the apparent extensional viscosity and Trouton ratio  $Tr_B$ . In the rheometric curves of Rokrysol WF1 and WF2 solutions the shear thinning and shear thickening ranges can be observed. In the case of the polymer having a rigid chain structure (HEC) the Trouton number shows an approximately constant value between 3 and 5 s<sup>-1</sup> in the range of the apparent strain rate from 1 to 8 s<sup>-1</sup>. At higher strain rate values ( $\dot{\epsilon}_a$ ) the  $Tr_B$  increases to about 41.

**Keywords:** extensional viscosity, Trouton ratio, extensional rheometer, polymers.

Poliakryloamid (PAA), częściowo zhydrolizowany poliakryloamid (HPAM) oraz hydroksyetyloceluloza (HEC) to syntetyczne wielkocząsteczkowe polimery, tworzące roztwory o złożonych cechach reologicznych. Ze względu na wielokierunkowe działanie są stosowane m.in. do stabilizowania ścian otworów wiertniczych, wspomagania procesu filtracji i regulowania właściwości reologicznych płuczek wiertniczych – jako zagęstniki, upłynniacze i flokulanty [1–4]. HEC jest pochodną celulozy, wykorzystywaną na szeroką skalę jako zagęstnik w przemyśle farmaceutycznym i kosmetycznym [5, 6]. W wielu rzeczywistych procesach, w których kanały ulegają ciągłym rozszerzeniom i zwężeniom, roztwory tych polimerów są poddawane nie tylko ścinaniu, ale także

rozciąganiu. Przykładem są przepływy płynu przez płytowe wymienniki ciepła, złoża porowate oraz szczeliny skał podczas wydobycia ropy naftowej.

Roztwory polimerów wykazują znaczne różnice zachowań w przepływie rozciągającym i ścinającym [7–9], dlatego w celu pełnego scharakteryzowania właściwości reologicznych tej klasy płynów konieczne jest poznanie ich zachowania w przepływie rozciągającym.

W jednoosiowym przepływie rozciągającym lepkość wzdłużną definiujemy jako stosunek różnicy naprężeń normalnych  $\sigma_{xx} - \sigma_{yy}$  do szybkości rozciągania  $\dot{\epsilon}$  [10]:

$$\eta_E = \frac{\sigma_{xx} - \sigma_{yy}}{\dot{\epsilon}} \quad (1)$$

Badania nad lepkością wzdłużną zostały zapoczątkowane przez Troutona [11]. Wykazał on, że dla płynów newtonowskich stosunek obu lepkości w warunkach rozciągania jednoosiowego wynosi 3. Jest to tzw. stosunek Troutona:

<sup>1)</sup> Politechnika Poznańska, Instytut Technologii i Inżynierii Chemicznej, Zakład Inżynierii i Aparatury Chemicznej, ul. Berdychowo 4, 60-965 Poznań; e-mail: Sylwia.Rozanska@put.poznan.pl

$$Tr = \frac{\eta_E}{\eta} = 3 \quad (2)$$

gdzie:  $\eta$  — lepkość poprzeczna, odnosząca się do lepkości w przepływie ścinającym.

Jones i in. [12] zaproponowali, aby w przypadku płynów nienewtonowskich wartość stosunku Troutona obliczać z zależności:

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

gdzie:  $\eta$  — lepkość poprzeczna, określana przy szybkości ścinania obliczonej jako  $\sqrt{3}\dot{\epsilon}$ .

Jones i in. [12] wykazali, że w przypadku czysto lepkich i izotropowych płynów nienewtonowskich wartości liczby Troutona, obliczone z równania (3), w całym zakresie zmian szybkości odkształcenia są równe 3. Odstępstwo liczby  $Tr_B$  od tej wartości świadczy o wpływie właściwości sprężystych na wartość lepkości wzdłużnej. Z analizy przeprowadzonej przez Jonesa i współpr. [12] wynika także, że czysto lepki płyn rozrzedzany ścinaniem powinien być także rozrzedzany rozciąganiem. Wszelkie odstępstwa od tej reguły wynikają z właściwości sprężystych płynu.

Pomiary lepkości wzdłużnej stwarzają więcej trudności niż pomiary lepkości w przepływie ścinającym. Dotyczy to zwłaszcza płynów o lepkości mniejszej niż  $1 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ . Jedną z dwóch metod pomiaru, stosowanych w przypadku substancji o tak małej lepkości, jest pomiar momentu skręcającego podczas zasysania płynu przez dwie przeciwstawne dysze. Metoda ta, opracowana przez Fullera i współpr. [13], nie pozwala na dokonanie pomiaru rzeczywistej równowagowej lepkości wzdłużnej, dlatego wartości  $\eta_E$  uzyskane w taki sposób będą nazywane pozornymi. Autorzy pracy [13] przeprowadzili pomiary pozornej lepkości wzdłużnej płynów o bardzo małej lepkości (poniżej  $1 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ ). Były to wodne roztwory gliceryny (płyny newtonowskie) oraz gumy ksantanowej i poliakryloamidu z dodatkiem gliceryny. Wyznaczone wartości liczby  $Tr$  w odniesieniu do płynów newtonowskich mieściły się w granicach 2,25–3,60.

Właściwości reologiczne wodnych roztworów poliakryloamidu w przepływie ścinającym były przedmiotem kilkunastu prac [14–18]. Duże wartości liczby  $Tr$ , odpowiadające wodnym roztworom poliakryloamidu, wynikają z giętkiej budowy łańcucha makrocząsteczki (*flexible*) [16]. Wykazano, że w trakcie przepływu rozciągającego łańcuchy takiego polimeru zmieniają konfigurację z postaci zwiniętego kłęбка do pręcikowej, co powoduje wzrost dyssypacji energii. Skutkiem tego jest zwiększenie lepkości wzdłużnej wraz z szybkością rozciągania [19–23]. Zmianę konfiguracji łańcucha polimeru stwierdzili także Fuller i Lear [21] na podstawie pomiarów dwójłomności w przepływie rozciągającym, w młynku o czterech walcach.

Hydroksyetylocelulozę zalicza się do polimerów o sztywnej strukturze łańcucha (*rigid*) [23]. W odniesieniu do tego typu roztworów polimerów wartości stosunku  $Tr$  przybierają mniejsze wartości. Właściwości reologiczne

wodnych roztworów HEC w przepływie rozciągającym, jak dotąd, opisali jedynie Meadows i współpr. [24]. Wykazali oni, że w przypadku roztworów HEC wartości  $Tr$  są zależne od ciężaru cząsteczkowego polimeru. Wartość  $Tr$  roztworów HEC o dużych ciężarach cząsteczkowych ( $M_v = 450\,000$ ) rosły wraz z szybkością rozciągania i wynosiły ok. 33, natomiast wartości  $Tr$  roztworów małowadnych ( $M_v = 64\,000$ ) były niezależne od szybkości rozciągania i mieściły się w zakresie od 3,5 do ok. 5,5, co nieznacznie wykaczało poza wartości odpowiadające płynom newtonowskim.

Celem prezentowanej pracy jest porównanie właściwości reologicznych polimerów zbudowanych z łańcuchów sztywnych lub giętkich, w przepływie rozciągającym i ścinającym. Jako płyny modelowe zastosowano: wodny roztwór polimeru jonowego, który stanowił częściowo zhydrolizowany poliakryloamid (Rokrysol WF2) o zawartości ok. 20 % grup karboksylowych [25], oraz wodne roztwory dwóch polimerów niejonowych — poliakryloamidu (Rokrysol WF1) i hydroksyetylocelulozy (HEC). Według danych literaturowych, zarówno poliakryloamid, jak i częściowo zhydrolizowany poliakryloamid mają giętkie łańcuchy, natomiast HEC charakteryzuje się łańcuchem sztywnym [23]. Badania przeprowadzono powyżej krytycznego stężenia przenikania się łańcuchów polimerowych.

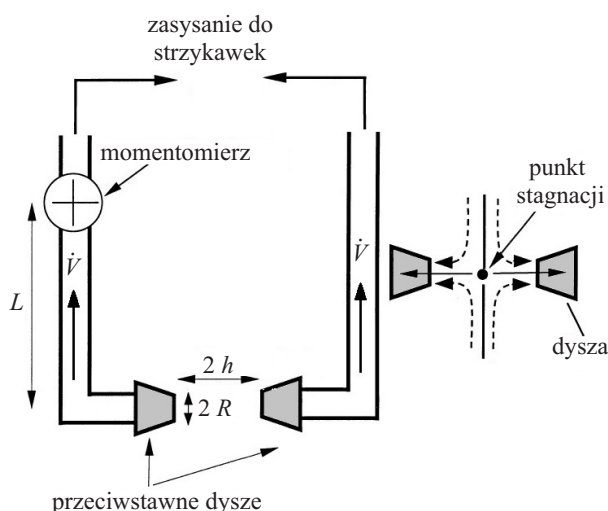
## CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

### Materiały

W badaniach wykorzystano wodne roztwory trzech polimerów: niejonowego poliakryloamidu (Rokrysol WF1, Rokita S.A.), o lepkościowo średnim ciężarze cząsteczkowym  $M_v = 4,4 \cdot 10^6$ , częściowo zhydrolizowanego jonowego poliakryloamidu (Rokrysol WF2, Rokita S.A.) oraz niejonowej hydroksyetylocelulozy (HEC, Merck). Stężenia roztworów Rokrysolu zarówno WF1, jak i WF2 wynosiły 0,05, 0,1 oraz 0,2 % mas., natomiast stężenia roztworów HEC: 0,6, 0,7 i 0,8 % mas. Na podstawie zależności lepkości zerowej od stężenia polimeru wyrażonego w procentach masowych wyznaczono krytyczne stężenia nakładania się łańcuchów polimerów; wynosiły one: 0,01 % — Rokrysol WF1, 0,006 % — Rokrysol WF2 i 0,24 % — HEC.

### Metody badań

— Lepkość wzdłużną wyznaczano z zastosowaniem reometru wykorzystującego przepływ stagnacyjny między dwiema przeciwstawnymi dyszami (rys. 1). Urządzenie wyposażono w zestaw wymiennych przeciwstawnych dysz o średnicach 1, 2 i 3 mm, a także układ do automatycznej regulacji szczeliny oraz pomiaru temperatury. Odległość  $2h$  między dyszami była równa ich średnicy. Dysze ustawiono osiowo ręcznie przy użyciu dwóch śrub drobnozwojowych. W trakcie pomiaru płyn



Rys. 1. Schemat reometru wzdłużnego wykorzystującego przepływ stagnacyjny między przeciwstawnymi dyszami

Fig. 1. Scheme of the extensional rheometer with stagnation flow between opposed nozzles

był zasysany jednocześnie przez obie dysze za pomocą odpowiednio zaprojektowanego układu składającego się z dwóch strzykawek połączonych z siłownikiem śrubowym, napędzanym silnikiem krokowym. Prędkość obrotów silnika krokowego była sterowana przez, specjalnie w tym celu napisany, program komputerowy, umożliwiający prowadzenie pomiarów przy różnych zadanych wartościach objętościowego natężenia przepływu (od  $1 \cdot 10^{-8} \text{ m}^3/\text{s}$  do  $4 \cdot 10^{-7} \text{ m}^3/\text{s}$ ).

Pomiary przeprowadzono w zakresie  $0,9\text{--}1019 \text{ s}^{-1}$  zmian szybkości rozciągania ( $\dot{\epsilon}$ ). Jedną z dysz zamocowano na ruchomym ramieniu połączonym z momentomierzem, zbudowanym w Pracowni Elektroniki Romana Pomianowskiego, służącym do pomiaru momentu obrotowego  $M$ . Na podstawie wartości  $M$  obliczano siłę  $F$ . Wartości pozornej lepkości wzdłużnej i pozornej szybkości rozciągania wyznaczano bezpośrednio z równań zaproponowanych przez Fullera i współpr. [13]:

$$\eta_{E,a} = \frac{M}{\dot{\epsilon} \cdot \pi \cdot R^2 \cdot L} = \frac{F \cdot h}{\dot{V}} \quad (4)$$

$$\dot{\epsilon}_a = \frac{\dot{V}}{\pi \cdot R^2 \cdot h} \quad (5)$$

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

W urządzeniu użytym do pomiaru lepkości wzdłużnej między dwiema przeciwstawnymi dyszami występuje przepływ stagnacyjny. Z przeprowadzonych testów wynika, że podczas przepływu płynu między dyszami ma miejsce nie tylko czyste jednoosiowe rozciąganie, ale także ścinanie przy powierzchni dyszy [26]. Stwierdzono też, że w przypadku większych wartości liczby Reynoldsa, obliczanej dla płynów newtonowskich z równania (6), duży wpływ na mierzoną wartość momentu skręcającego ma inercja [27, 28].

$$Re_s = \frac{\rho \cdot \dot{\epsilon} \cdot h^2}{\eta} \quad (6)$$

gdzie:  $\eta$  — lepkość poprzeczna odnosząca się do lepkości w przepływie ścinającym ( $\text{Pa} \cdot \text{s}$ ),  $\rho$  — gęstość płynu ( $\text{kg}/\text{m}^3$ ).

Równanie (6) jest słuszne w przypadku, gdy odległość między dyszami jest równa ich średnicy. W literaturze podano różne wartości krytycznej liczby Reynoldsa, powyżej których inercja rzeczywiście wpływa na mierzoną lepkość wzdłużną. Dontula i współpr. [28] zalecają wykonywanie pomiarów przy  $Re_s < 1$ , natomiast według Eastmana i współpr. [29] wartość  $Re_s$  nie powinna przekraczać 10. Wielkości te są słuszne dla płynów newtonowskich.

— Pomiary w przepływie ścinającym prowadzono przy użyciu reometru rotacyjnego Physica MCR501 (Anton Paar), z wykorzystaniem układów stożek-platek oraz współosiowych cylindrów, natomiast w przepływie oscylacyjnym w układzie płytka-płytka. Zakres lepkości liniowej ustalono na podstawie testu, w którym rejestrowano zmianę wartości modułu zespolonego w funkcji amplitudy odkształcenia przy częstotliwości 1 Hz. Dla analizowanych roztworów polimerów dobrano wartość amplitudy odkształcenia  $\gamma = 0,1 \%$ . Wszystkie pomiary prowadzono w temp.  $20 \pm 0,1 \text{ }^\circ\text{C}$ .

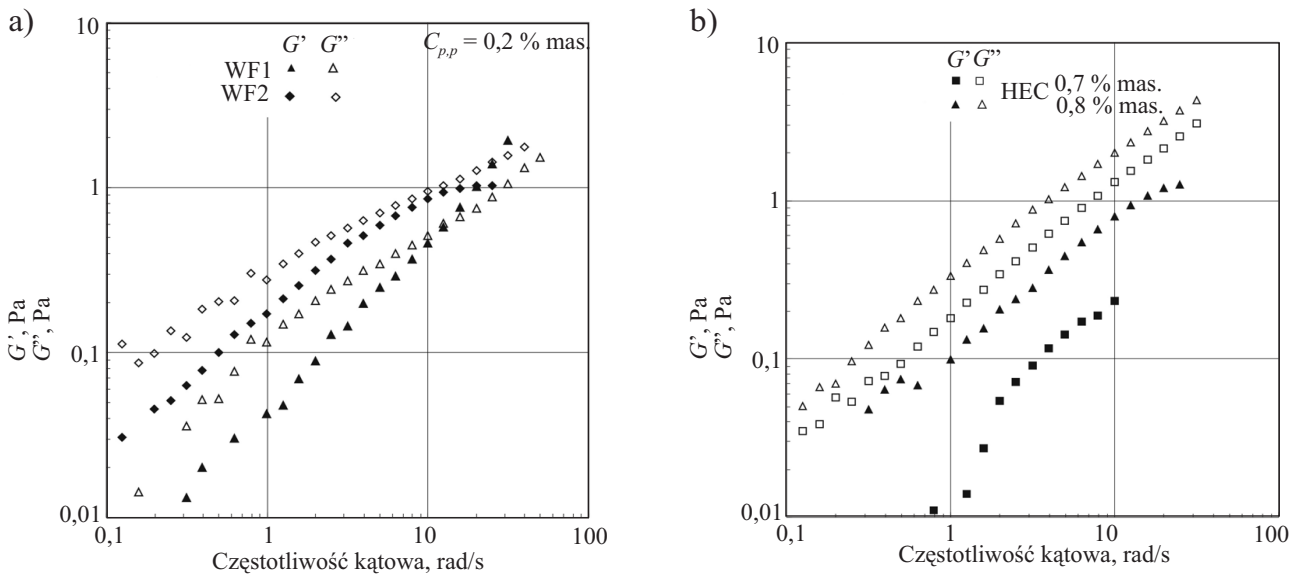
## WYNIKI I ICH OMÓWIENIE

W celu pełniejszej charakterystyki reologicznej użytych płynów najpierw omówiono wyniki badań w przepływie oscylacyjnym.

Na rys. 2 przedstawiono spektra mechaniczne wodnych roztworów badanych polimerów o największym zastosowanym stężeniu. Wartości modułu sprężystości ( $G'$ ) i modułu stratności ( $G''$ ) zwiększają się wraz z częstotliwością kątową ( $\omega$ ). W przypadku roztworów HEC moduł sprężystości  $G'$  jest mniejszy niż moduł stratności  $G''$ , w całym zakresie zmian prędkości kątowej. Oznacza to, że dominującymi właściwościami roztworów hydroksyetylocelulozy są cechy lepkie.

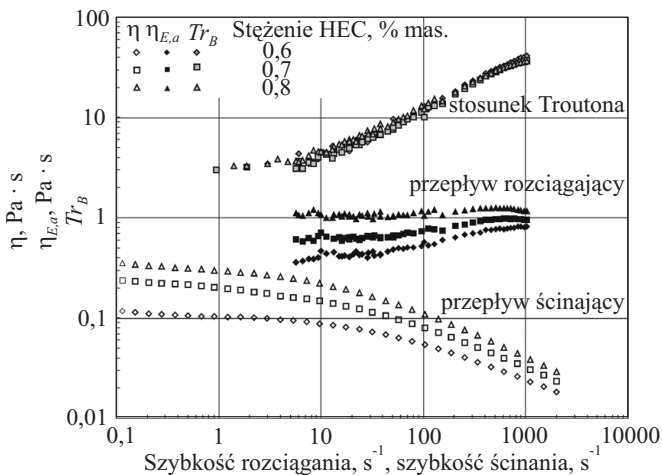
W przypadku roztworu Rokrysolu WF1 można zaobserwować przecięcie krzywych zależności  $G' = f(\omega)$  i  $G'' = f(\omega)$  przy wartości  $\omega_c \approx 12,5 \text{ rad/s}$ , natomiast wartości modułów  $G'$  i  $G''$  Rokrysolu WF2 zrównują się przy większych częstotliwościach oscylacji. Przebieg zależności  $G' = f(\omega)$  i  $G'' = f(\omega)$ , z charakterystycznym ich przecięciem, jest typowy dla lepkościowych roztworów polimerów, w których doszło do wytworzenia przestrzennej sieci zbudowanej ze wzajemnie splątanych łańcuchów.

Rysunki 3–5 przedstawiają krzywe pozornej lepkości wzdłużnej  $\eta_{E,a}$  i lepkości poprzecznej  $\eta$  badanych wodnych roztworów polimerów. We wszystkich przypadkach wartości  $\eta_{E,a}$  są znacznie większe niż wartości lepkości poprzecznej. Lepkość poprzeczna zwiększa się ze stężeniem polimeru, a punkty doświadczalne odpowiadające dyszom o różnych średnicach tworzą jedną zależność. Uzyskana, wspólna zależność odnosząca się do dysz o różnych średnicach świadczy o tym, że siły



Rys. 2. Zależność modułu sprężystości ( $G'$ ) i modułu stratności ( $G''$ ) od częstotliwości kątovej wodnych roztworów polimerów: a) Rokrysole WF1 i WF2, b) HEC

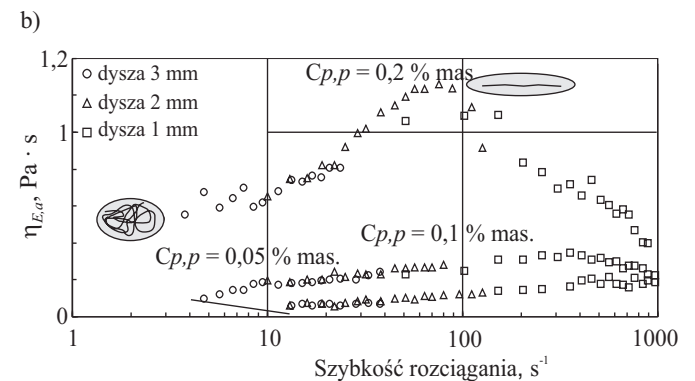
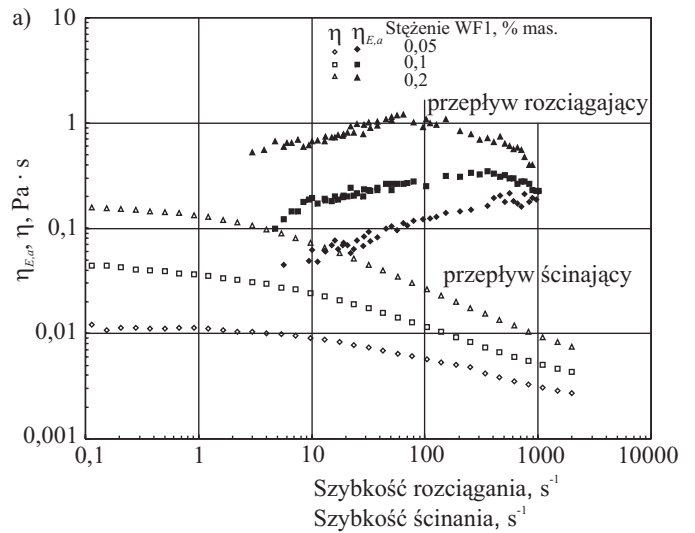
Fig. 2. Dependence of elastic modulus ( $G'$ ) and loss modulus ( $G''$ ) on the angle frequency for aqueous polymer solutions: a) Rokrysol WF1 and WF2, b) HEC



Rys. 3. Krzywe pozornej lepkości wzdłużnej ( $\eta_{E,a}$ ), lepkości poprzecznej ( $\eta$ ) i stosunku Troutona ( $Tr_B$ ) wodnych roztworów HEC

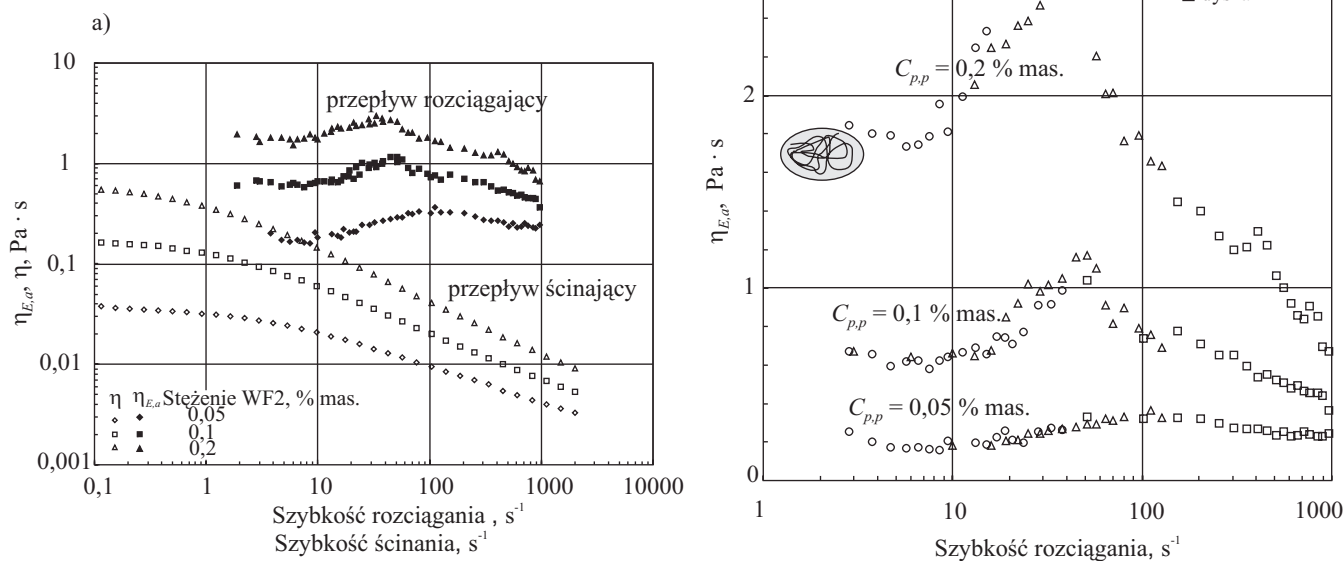
oddziałujące na ramię dyszy, wywołane przepływem płynu w zlewce podczas jego zasysania, są zanedbywalnie małe.

Z danych doświadczalnych wynika (rys. 3), że pozorna lepkość wzdłużna wodnych roztworów HEC ma stałą wartość do pewnej wartości  $\dot{\epsilon}_a$ , po czym nieznacznie rośnie wraz z pozorną szybkością rozciągania, a następnie stabilizuje się na stałym poziomie. W analogicznym zakresie zmian szybkości rozciągania lepkość poprzeczna maleje wraz ze wzrostem  $\dot{\gamma}$ . Wartość pozornej szybkości rozciągania, przy której zaczyna się wzrost  $\eta_{E,a}$  zależy od stężenia polimeru i w przypadku roztworów o stężeniu 0,6, 0,7 i 0,8 % mas. wynosi, odpowiednio, 32, 51 i 153  $s^{-1}$ .



Rys. 4. Krzywe pozornej lepkości wzdłużnej ( $\eta_{E,a}$ ) i lepkości poprzecznej ( $\eta$ ) wodnych roztworów Rokrysolu WF1

Fig. 4. Apparent extensional viscosity ( $\eta_{E,a}$ ) and shear viscosity ( $\eta$ ) curves for aqueous solutions of Rokrysol WF1



Rys. 5. Krzywe pozornej lepkości wzdłużnej ( $\eta_{E,a}$ ) i lepkości poprzecznej ( $\eta$ ) wodnych roztworów Rokrysolu WF2  
 Fig. 5. Apparent extensional viscosity ( $\eta_{E,a}$ ) and shear viscosity ( $\eta$ ) curves for aqueous solutions of Rokrysol WF2

Odpowiadające wyżej wymienionym pozornym szybkościom rozciągania wartości liczb Reynoldsa  $Re_s$  wynoszą 0,44, 0,51 i 0,4 i są mniejsze niż podane w literaturze krytyczne wartości liczb  $Re_{s,kr}$  przy których jest zauważalny wpływ sił bezwładności na moment skręcający. Po uwzględnieniu najbardziej rygorystycznego kryterium, zaproponowanego przez Dontulę i współpr. [28], według którego oddziaływanie sił bezwładności w płynach newtonowskich zaczyna się przy  $Re_{s,kr} = 1$ , wzrost lepkości wzdłużnej powinien być obserwowany w warunkach szybkości rozciągania równiej 64, 96 i 306  $s^{-1}$ , roztworów o stężeniach, odpowiednio, 0,6, 0,7 i 0,8 % mas. Dodatkowo, z przebiegu zależności  $\eta_{E,a} = f(\dot{\epsilon}_a)$  wynika, że przy większych pozornych szybkościach rozciągania wartość  $\eta_{E,a}$  stabilizuje się na stałym poziomie, a w przypadku stężeń 0,7 i 0,8 % zaczyna maleć w zakresie  $\dot{\epsilon}_a$  od 840 do 1019  $s^{-1}$ . Jeżeli zaobserwowany wzrost pozornej lepkości wzdłużnej byłby wynikiem wpływu sił bezwładności, to wartość  $\eta_{E,a}$  nie powinna się stabilizować na stałym poziomie, a tym bardziej — maleć. Z danych zestawionych w pracy Meadowsa i współpr. [24], dotyczących wodnych roztworów HEC o różnych średnich ciężarach cząsteczkowych, wynika, że wpływ sił bezwładności na lepkość wzdłużną tego polimeru uwidacznia się przy  $Re_E \approx 8$ , podczas gdy badania prezentowane w pracy [24] były przeprowadzone w zakresie  $Re_E$  od ok. 0,002 do 0,6. Można więc uznać, że obserwowany przebieg krzywych lepkości wzdłużnej odzwierciedla rzeczywiste właściwości roztworów HEC w warunkach przepływu rozciągającego.

Odmiennie zachowanie w przepływie rozciągającym wykazują wodne roztwory Rokrysolu WF1 i WF2. W przypadku Rokrysolu WF1 (rys. 4) o stężeniu 0,05 % mas.

pozorna lepkość wzdłużna rośnie w całym zakresie zmian  $\dot{\epsilon}_a$ . Pomiarów dokonywano w zakresie  $Re_{s,kr}$  od 0,25 do 78, przy czym już przy  $\dot{\epsilon}_a = 22 s^{-1}$  liczba Reynoldsa osiągała wartość 1. Prawdopodobnie, w tym przypadku siły bezwładności mogą w istotnym stopniu wpływać na pozorną lepkość wzdłużną. W odniesieniu do roztworów Rokrysolu WF1 o stężeniach 0,1 i 0,2 % mas. pomiary przeprowadzono także w stosunkowo szerokim zakresie liczb Reynoldsa. Wartości liczby  $Re_s$  roztworu o stężeniu 0,1 % mas. mieściły się w zakresie 0,06—49, natomiast  $Re_s$  roztworu o stężeniu 0,2 % mas. od 0,02 do 26,8. W przypadku takich stężeń polimeru pozorna lepkość wzdłużna osiągała maksimum przy wartościach  $\dot{\epsilon}_{a,maks.}$  wynoszących 80 i 356  $s^{-1}$ , po czym rozpoczynał się zakres rozrzedzenia rozciąganiem. Występowanie zakresu, w którym zachodzi rozrzedzenie rozciąganiem świadczy o tym, że obserwowany wzrost  $\eta_{E,a}$  przy niższych wartościach  $\dot{\epsilon}_a$  nie jest skutkiem oddziaływania sił bezwładności. W celu lepszego zobrazowania krzywych lepkości wzdłużnej, na rys. 4b zamieszczono dodatkowo zależności  $\eta_{E,a} = f(\dot{\epsilon}_a)$  w skali półlogarytmicznej.

Podobne zachowanie w przepływie rozciągającym wykazują roztwory Rokrysolu WF2. W tym przypadku  $\dot{\epsilon}_{a,maks.}$  przybiera mniejsze wartości niż w przypadku Rokrysolu WF1 (tabela 1).

Można stwierdzić, że  $\dot{\epsilon}_{a,maks.}$  maleje wraz ze wzrostem stężenia polimeru w roztworze. W przypadku roztworu Rokrysolu WF2 o stężeniu 0,2 % mas. wartości pozornej szybkości rozciągania, przy której lepkość wzdłużna osiąga maksimum, są ponad dwukrotnie mniejsze ( $\dot{\epsilon}_{a,maks.} = 33 s^{-1}$ ) niż w przypadku Rokrysolu WF1 o takim samym stężeniu ( $\dot{\epsilon}_{a,maks.} = 80 s^{-1}$ ). Ponadto, w odniesieniu do roztworów Rokrysolu WF2 zarejestrowano zakres odpowia-

dający stałej pozornej lepkości wzdłużnej przy szybkościach odkształcenia mniejszych niż ok.  $10 \text{ s}^{-1}$ .

**T a b e l a 1.** Maksymalne wartości pozornej lepkości wzdłużnej wodnych roztworów polimerów

**T a b l e 1.** Maximum values of the apparent extensional viscosity for aqueous polymer solutions

Polimer	$C_{p,p}$ , % mas.	$\eta_{E,a \text{ maks.}}$ , Pa · s	$\dot{\epsilon}_{a \text{ maks.}}$ , $\text{s}^{-1}$
Rokrysol WF1	0,05	—	—
	0,10	0,35	356
	0,20	1,29	80
Rokrysol WF2	0,05	0,36	111
	0,10	1,16	51
	0,20	2,95	33

Różnice w zachowaniu badanych roztworów polimerów w przepływie rozciągającym ilustruje zależność liczby  $Tr_B$  od szybkości rozciągania. Dla roztworów HEC (rys. 3), w zakresie  $\dot{\epsilon}_a$  od 1 do  $8 \text{ s}^{-1}$ , liczba  $Tr_B$  przybiera w przybliżeniu stałą wartość mieszczącą się w zakresie 3–5. Przy większych wartościach  $\dot{\epsilon}_a$  liczba  $Tr_B$  rośnie w całym zakresie szybkości rozciągania aż do ok. 41. Z przedstawionych danych wynika także, że liczba  $Tr_B$  nie zależy od stężenia roztworów HEC. Wzrost wartości  $Tr_B$  wiąże się głównie z odmiennym zachowaniem roztworów tego polimeru w przepływie rozciągającym i ściągającym. Podczas gdy lepkość poprzeczna maleje z szybkością odkształcenia, lepkość wzdłużna utrzymuje się na stałym poziomie lub nieznacznie rośnie.

W odniesieniu do roztworów Rokrysolu WF1 i WF2 można zaobserwować inny przebieg zależności liczby  $Tr_B$  od szybkości rozciągania (rys. 6). Liczba Troutona początkowo wyraźnie się zwiększa, po czym stabilizuje na stałym poziomie. Wyjątek stanowi roztwór Rokrysolu WF1 o stężeniu 0,05 % mas., którego liczba  $Tr_B$  rośnie praktycznie biorąc w całym zakresie  $\dot{\epsilon}_a$ . Przedział szybkości rozciągania, w którym następuje silny

wzrost wartości  $\eta_{E,a}$  odpowiada zakresowi zagęszczania rozciąganiem na krzywej lepkości wzdłużnej. Stabilizacja wartości  $Tr_B$  jest związana z występowaniem na krzywej zależności  $\eta_{E,a} = f(\dot{\epsilon}_a)$  zakresu rozrzedzenia odkształceniem.

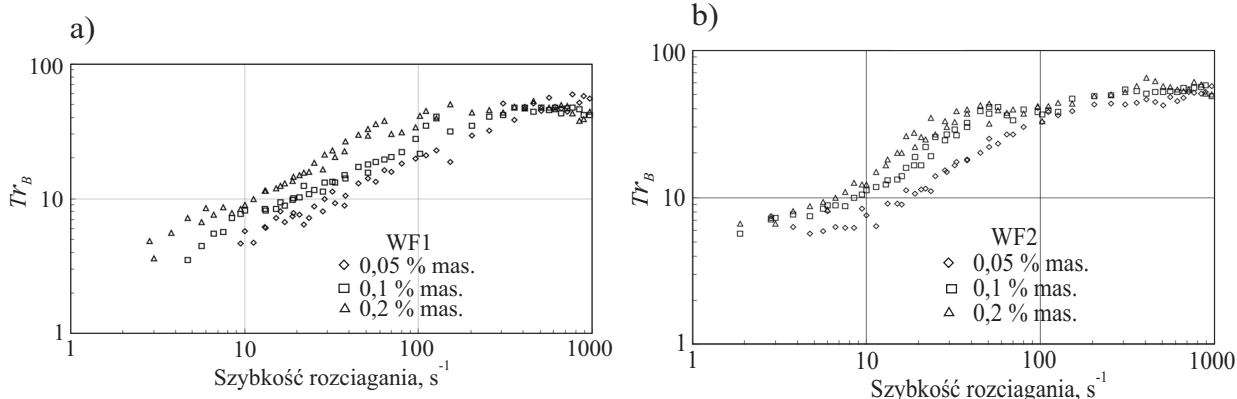
W przypadku roztworów Rokrysolu WF1 i WF2 wartości  $Tr_B$  przy analogicznych wartościach szybkości odkształcenia są zdecydowanie większe niż w przypadku HEC. Maksymalne wartości tej liczby wynoszą: ok. 85 – Rokrysol WF2 i ok. 70 – Rokrysol WF1.

Jak już wspomniano, występowanie zakresu zagęszczania rozciąganiem, a tym samym duże wartości  $Tr_B$ , są związane ze zmianą konfiguracji łańcucha polimeru z postaci zwiniętego kłęбка do pręcikowej [19–23]. Podczas rozciągania giętkich łańcuchów polimeru będzie więc dochodzić do większej dyssypacji energii, niż podczas rozciągania stosunkowo sztywnego łańcucha HEC. Ponieważ badania będące przedmiotem tej pracy przeprowadzono na roztworach o stężeniu większym niż stężenie krytyczne przenikania się łańcuchów polimeru, to na wartość liczby  $Tr_B$  może mieć również wpływ liczba punktów splątania przenikających się łańcuchów polimeru [30]. Należy w tym miejscu zaznaczyć, że mechanizm rozciągania zarówno pojedynczego kłęбка, jak i uformowanej sieci nie został do tej pory w pełni wyjaśniony.

## WNIOSKI

Przedstawione wyniki badań wskazują, że wzajemna relacja między lepkością wzdłużną i lepkością poprzeczną, wyrażona stosunkiem Troutona, silnie zależy od budowy i charakteru łańcucha polimerowego. Zaobserwowano, że w przypadku polimerów o giętkiej budowie łańcucha następuje większy wzrost lepkości wzdłużnej w stosunku do lepkości poprzecznej, co wyrażają duże wartości liczby  $Tr_B$ , większe w odniesieniu do polimeru o charakterze jonowym (Rokrysol WF2).

*Praca finansowana w ramach dotacji Ministerstwa Nauki i Szkolnictwa Wyższego na działalność statutową Wydziału*



**Rys. 6.** Stosunek Troutona wodnych roztworów Rokrysolu: a) WF1, b) WF2

**Fig. 6.** Trouton ratio for aqueous solutions of Rokrysol: a) WF1, b) WF2

*Technologii Chemicznej Politechniki Poznańskiej (nr PUT DS 03/32/DSPB/0502).*

## LITERATURA

- [1] *Pat. Pol.* 197 109 B1 (2004).
- [2] Owen A.T., Fawell P.D., Swift J.D., Farrow J.B.: *International Journal of Mineral Processing* **2002**, 67, 123. [http://dx.doi.org/10.1016/S0301-7516\(02\)00035-2](http://dx.doi.org/10.1016/S0301-7516(02)00035-2)
- [3] Nasser M.S., Twaiq F.A., Onaizi S.A.: *Separation and Purification Technology* **2013**, 103, 43. <http://dx.doi.org/10.1016/j.seppur.2012.10.024>
- [4] Briscoe B., Luckham P., Zhu S.: *Rheologica Acta* **1999**, 38, 224. <http://dx.doi.org/10.1007/s003970050172>
- [5] Gilbert L., Picard C., Savary G., Grisel M.: *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **2013**, 421, 150. <http://dx.doi.org/10.1016/j.colsurfa.2013.01.003>
- [6] Ballarin B., Galli S., Mogavero F., Morigi M.: *International Journal of Cosmetic Science* **2011**, 33, 228. <http://dx.doi.org/10.1111/j.1468-2494.2010.00612.x>
- [7] Ferguson J., Walters K., Wolff C.: *Rheologica Acta* **1990**, 29, 571. <http://dx.doi.org/10.1007/BF01329303>
- [8] Gauri V., Koelling K.W.: *Rheologica Acta* **1997**, 36, 555. <http://dx.doi.org/10.1007/BF00368133>
- [9] Song L.Ng., Mun R.P., Boger D.V., James D.F.: *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics* **1996**, 65, 291. [http://dx.doi.org/10.1016/0377-0257\(96\)01463-2](http://dx.doi.org/10.1016/0377-0257(96)01463-2)
- [10] Chhabra R.P., Richardson J.F.: "Non-Newtonian Flow and Applied Rheology", Elsevier Ltd. 2008. str. 31–32.
- [11] Trouton F.T.: *Proceedings of the Royal Society* **1906**, A77, 426.
- [12] Jones D.M., Walters K., Williams P.R.: *Rheologica Acta* **1987**, 26, 20. <http://dx.doi.org/10.1007/BF01332680>
- [13] Fuller G.G., Cathey C.A., Hubbard B., Zebrowski B.E.: *Journal of Rheology* **1987**, 31, 235. <http://dx.doi.org/10.1122/1.549923>
- [14] Lewandowska K.: *Journal of Applied Polymer Science* **2007**, 103, 2235. <http://dx.doi.org/10.1002/app.25247>
- [15] Xue W., Hamley I.W., Castelletto V., Olmsted P.D.: *European Polymer Journal* **2004**, 40, 47. <http://dx.doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2003.09.014>
- [16] Harrison G.M., Mun R., Cooper G., Boger D.V.: *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics* **1999**, 85, 93. [http://dx.doi.org/10.1016/S0377-0257\(98\)00188-8](http://dx.doi.org/10.1016/S0377-0257(98)00188-8)
- [17] Ait-Kadi A., Carreau P.J., Chauveteau G.: *Journal of Rheology* **1987**, 31, 537. <http://dx.doi.org/10.1122/1.549959>
- [18] Jones D.S., Woolfson A.D., Brown A.F.: *International Journal of Pharmaceutics* **1997**, 151, 223. [http://dx.doi.org/10.1016/S0378-5173\(97\)04904-1](http://dx.doi.org/10.1016/S0378-5173(97)04904-1)
- [19] Chan R.C., Gupta R.K., Sridhar T.: *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics* **1988**, 30, 267. [http://dx.doi.org/10.1016/0377-0257\(88\)85028-6](http://dx.doi.org/10.1016/0377-0257(88)85028-6)
- [20] Hinch E.J.: *Physics of Fluids* **1977**, 20, 22. <http://dx.doi.org/10.1063/1.861735>
- [21] Fuller G.G., Lear L.G.: *Rheologica Acta* **1980**, 19, 580. <http://dx.doi.org/10.1007/BF01517512>
- [22] Durst F., Haas R.: *Rheologica Acta* **1982**, 21, 150. <http://dx.doi.org/10.1007/BF01736414>
- [23] Prokop A. i in.: "Water soluble polymers for immunoisolation I: Complex Coacervation and Cytotoxicity", *Advances in Polymer Science*, Springer Verlag 2008, str. 13. [http://dx.doi.org/10.1007/3-540-69682-2\\_1](http://dx.doi.org/10.1007/3-540-69682-2_1)
- [24] Meadows J., Williams P.A., Kennedy J.C.: *Macromolecules* **1995**, 28, 2683. <http://dx.doi.org/10.1021/ma00112a013>
- [25] Winniki T.: „Polimery czynne w inżynierii ochrony środowiska”, Arkady, Warszawa 1978, str. 32.
- [26] Spiegelberg S.H., McKinley G.H.: *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics* **1996**, 67, 49. [http://dx.doi.org/10.1016/S0377-0257\(96\)01475-9](http://dx.doi.org/10.1016/S0377-0257(96)01475-9)
- [27] Hermansky C.H., Boger D.V.: *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics* **1995**, 56, 1. [http://dx.doi.org/10.1016/0377-0257\(94\)01265-J](http://dx.doi.org/10.1016/0377-0257(94)01265-J)
- [28] Dontula P., Pasquali M., Scriven L.E., Macosko Ch.W.: *Rheologica Acta* **1997**, 36, 429. <http://dx.doi.org/10.1007/BF00396329>
- [29] Eastman J.R., Goodwin J.W., Howe A.M.: *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **2000**, 161, 329. [http://dx.doi.org/10.1016/S0927-7757\(99\)00380-5](http://dx.doi.org/10.1016/S0927-7757(99)00380-5)
- [30] Ferguson J., Kembłowski Z.: "Applied fluid rheology", Elsevier Applied Science, London, New York 1991.

Otrzymano 3 X 2014 r.