

Study of the rheological and compatibility behavior of sulfonated acrylamide copolymer/wheat starch blends in aqueous media

Abdolamir ostovari¹, Jamal Aalaie*², Saeed Bazgir¹, Sanam Sepehri²

1-Chemical Engineering Group, Islamic Azad University, Science and Research Branch, P.O. Box 14515-775, Tehran, Iran

2-Chemicals, Polymers & Petrochemicals Technology Development Division, Research Institute of Petroleum Industry (RIPI), P.O. Box 14665-137, Tehran, Iran

Abstract

Research subject: In this study the scope of application of polymer materials in the preparation of drilling fluids is examined. Therefore, various blends of wheat starch and copolymer of sulfonated polyacrylamide were prepared and their rheological properties were investigated.

Research approach: The rheology and compatibility behavior of samples under different salinity and aging conditions were evaluated.

Main results: The rheological behavior of starch-polyacrylamide blends in tap water and saturated brine water showed that the viscosity of the samples increased with increasing concentration of polyacrylamide copolymer in the both media. However, starch-polyacrylamide blends in saturated brine had less viscosity than tap water. It was observed that in both tap water and saturated salt water conditions after 4 hours of aging at 90 °C, the viscosity of most samples increased. Comparison of the curves for empirical viscosity data and prediction of the mixing rule showed that in both of tap water and saturated salt water, positive deviation from the mixing rule is observed, which indicates the compatibility between the blend components. By performing the aging process, although positive deviation was still observed, this positive deviation slightly decreased, which means the negative effect of aging on the compatibility of the starch- copolymer of sulfonated polyacrylamide blend.

In conclusion, the results of this study showed that the blend of starch- sulfonated polyacrylamide copolymer is compatible at high temperature (90 °C) and saturated NaCl salt water. Moreover, in some samples, this compatibility exists even after aging.

key words

Polymer blends
acrylamide copolymer
wheat starch
rheology

*To whom correspondence should be addressed:

aalaiej@ripi.ir & bazgir@srbiau.ac.ir

مطالعه رفتار رئولوژیکی و سازگاری آمیخته‌های کوپلیمر پلی‌اکریل‌آمید سولفونه / نشاسته گندم در محیط‌های آبی

عبدالامیر استواری^۱، جمال اعلائی^{۲*}، سعید بازگیر^۱، صنم سپهری^۲

۱- گروه مهندسی شیمی، واحد علوم و تحقیقات، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، صندوق پستی ۷۷۵-۱۴۵۱۵، تهران، ایران
۲- پژوهشکده توسعه فناوری‌های شیمیایی، پلیمری و پتروشیمی، پژوهشگاه صنعت نفت، تهران، صندوق پستی ۱۳۷-۱۴۶۶۵، تهران، ایران

چکیده

به منظور توسعه دامنه کاربرد مواد پلیمری در تهیه سیالات حفاری، در این پژوهش آمیخته‌های مختلفی از نشاسته گندم و کوپلیمر پلی‌اکریل‌آمید سولفونه تهیه و رفتار رئولوژی و سازگاری نمونه‌ها در شرایط متفاوت شوری و پیرسازی مورد ارزیابی قرار گرفت. بررسی رفتار رئولوژیکی آمیخته‌های نشاسته-پلی‌اکریل‌آمید در آب شیر و آب نمک اشباع نشان داد که در هر دو محیط با افزایش غلظت پلی‌اکریل‌آمید، گرانشی نمونه‌ها افزایش یافت. با این وجود، آمیزه‌های نشاسته-پلی‌اکریل‌آمید در آب نمک اشباع، گرانشی کم تری نسبت به آب شیر داشتند. مشاهده شد که در هر دو محیط آب شیر و آب نمک اشباع پس از ۴ ساعت پیرسازی در دمای 90°C گرانشی اکثر نمونه‌ها افزایش یافت. مقایسه منحنی‌های مربوط به داده‌های تجربی گرانشی و پیش‌بینی قانون مخلوط‌ها نشان داد که در هر دو محیط آب شیر و آب نمک اشباع انحراف مثبت از قانون مخلوط‌ها مشاهده می‌شود که دلالت بر وجود سازگاری بین اجزای آمیخته دارد. با انجام فرایند پیرسازی با وجود این که همچنان انحراف مثبت مشاهده می‌شود، اندکی این انحراف مثبت کاهش یافت که به معنای تأثیر منفی پیرسازی بر سازگاری آمیخته‌های نشاسته-کوپلیمر پلی‌اکریل‌آمید سولفونه است. در مجموع نتایج این پژوهش نشان داد که آمیخته‌های نشاسته-کوپلیمر پلی‌اکریل‌آمید سولفونه در دمای بالا (90°C) و محیط آب نمک NaCl اشباع سازگار بوده و در برخی از ترکیب درصدی کوپلیمر این سازگاری حتی پس از پیرسازی نیز وجود دارد.

پژوهش‌های کاربردی مهندسی شیمی-پلیمر

فصلنامه علمی - پژوهشی بین رشته‌ای
سال سوم، شماره ۲، نسخه ۱
تابستان ۱۳۹۸، صفحه ۲۷-۱۵

کلمات کلیدی

آمیخته‌های پلیمری
کوپلیمر اکریل‌آمید
نشاسته گندم
رئولوژی

*مسئول مکاتبات:

bazgir@srbiau.ac.ir و aalaiej@ripi.ir

۱ مقدمه

در سال‌های اخیر، به دلیل مسائل زیست محیطی، استفاده از پلیمرهای محلول در آب در صنایع مختلف بسیار گسترده شده است. این پلیمرها در صنایع سرامیک، کاغذسازی، تصفیه آب، کشاورزی و صنایع نفت و گاز بیشتر به عنوان غلظت‌دهنده، لخته‌ساز و جاذب آب مورد استفاده قرار می‌گیرند. بدین‌منظور، از انواع پلیمرهای محلول در آب طبیعی یا مصنوعی استفاده می‌شود [۱]. نشاسته و پلی‌اکریل‌آمید به ترتیب از پلیمرهای طبیعی و مصنوعی بسیار پرمصرف در صنایع مختلف هستند؛ اما این پلیمرها در شرایط سخت عملیاتی دمای بالا یا در حضور آلودگی‌های مختلف، دچار تخریب میکروبی و حرارتی شده و کارایی خود را از دست می‌دهند. بنابراین اخیراً سعی شده تا این مواد اصلاح شوند یا به صورت آمیخته (Blend) مورد استفاده قرار گیرند تا خواص آن‌ها بهبود یابد.

به عنوان نمونه در برخی مطالعات، بهبود خواص مکانیکی و زیست‌تخریب‌پذیری آمیخته نشاسته با پلی‌اتیلن چگالی پایین (LDPE) مشخص شده که در برخی کاربردها از جمله صنایع بسته‌بندی می‌تواند مفید باشد [۲]. در مطالعه‌ای دیگر نشاسته با پلی‌وینیل‌الکل (PVA) آمیخته‌سازی (Blending) شده و مشخص شد که آمیخته حاصل دارای خواص مکانیکی بهتر و عبورپذیری کمتری نسبت به پلیمرهای پایه خود است [۳]. به منظور کاربرد در صنعت نساجی، آمیخته نشاسته با پلی‌اکریل‌آمید (PA) تهیه شده و خواص آن مورد مطالعه قرار گرفت. آمیخته‌کاری نشاسته با پلی‌اکریل‌آمید منجر به افزایش استحکام کششی و ازدیاد طول تا پارگی به ترتیب به میزان ۲۶٪ و ۵۲٪ شد [۴]. در مطالعه‌ای دیگر، تقویان و همکاران نانوالیافی از آمیخته پلی‌اکریل‌آمید و نشاسته تهیه کرده و خواص آن را برای کاربردهای زیستی مورد مطالعه قرار دادند [۵]. ژائو و همکارانش در پژوهشی دیگر خواص گرانبه‌کشسان نشاسته-پلی‌اکریل‌آمید پیوندخورده در دی‌متیل‌سولفواکساید و آب را بررسی کردند. مطالعه خواص رئولوژیکی آن‌ها نشان داد که در غلظت‌های بالاتر از ۹٪، نمونه تهیه‌شده دارای گرانبه‌ی و استحکام بالاتری نسبت به پلی‌اکریل‌آمید است [۶]. یکی دیگر از کاربردهای نشاسته در صنایع نفت و گاز و به عنوان کاهنده افت صافاب (Fluid loss) سیال حفاری است. ارزش سیال حفاری حداقل ۱۰ درصد ارزش چاه نفت را هنگام حفاری دارد [۷]. پلیمرهای سنتزی نیز می‌توانند باعث افزایش گرانبه‌ی سیال حفاری و بهبود عملکرد آن شوند. تلاش‌های زیادی برای افزایش کارایی نشاسته در سیالات حفاری صورت گرفته است. عبدالهی و همکارانش چهار نوع کوپلیمر پیوندی نشاسته سیب زمینی با مونومر اکریل‌آمید و مشتقات آن

را با هدف افزایش پایداری حرارتی و مقاومت نشاسته در برابر تخریب باکتریایی، سنتز کردند. نتایج نشان داد که گرما و پیرشدگی باعث بهبود خواص رئولوژیکی سیال و کاهش افت صافاب نمونه‌های سیال حفاری پایه آبی ساخته شده با کوپلیمر پیوندی نشاسته شده است [۸]. در پژوهشی دیگر محمد یونان و همکارانش به بررسی خواص کوپلیمر نشاسته-پلی‌اکریل‌آمید پیوندخورده محلول در آب پرداختند. نتایج آن‌ها نشان داد نشاسته پیوندخورده (پیوندی) با اکریل‌آمید، به منظور افزایش گرانبه‌ی و کاهش افت صافاب سیال حفاری پایه آبی در مقایسه با سلولز اصلاح شده کارایی بهتر و خواص مطلوب‌تری دارد [۹]. نتایج حاصل پژوهشی که توسط میناوی و همکارانش انجام شده است، نشان داد که نشاسته اصلاح شده به خوبی در آب قابل حل بوده و در محیط‌هایی با نمک زیاد پایدار است. همچنین مشاهده شد که سیال نمکی با مقدار ۱/۵٪ از کربوکسی متیل نشاسته بیش‌ترین گرانبه‌ی ظاهری و کم‌ترین افت صافاب را نسبت به نشاسته خام دارد [۱۰]. در پژوهشی دیگر سماواتی و همکارانش خواص رئولوژیکی و همچنین میزان کنترل افت صافاب نوعی نشاسته محلی (به نام fufu) اصلاح‌شده با اسیدکلریدریک را بررسی کردند. نتایج آن‌ها نشان داد که نشاسته اصلاح شده با ۸٪ تا ۱۶٪ اسیدکلریدریک دارای افت صافاب کم‌تری نسبت به نشاسته خالص است [۱۱]. در مقاله‌ای دیگر هری و همکارانش خواص رئولوژیکی سیال حفاری بنتونیتی حاوی نوعی نشاسته محلی (به نام cassava) را بررسی کردند. نتایج تحقیق آن‌ها نشان داد استفاده از این نشاسته باعث بهبود تنش تسلیم در اثر افزایش دما می‌شود [۱۲]. اخیراً از ذرات نانو نیز برای بهبود خواص رئولوژی سیال حفاری حاوی نشاسته استفاده شده است [۱۳، ۱۴]. به عنوان نمونه صالح‌نژاد و همکارانش از ترکیب نشاسته و نانوذره اکسیدروی برای بهبود خواص رئولوژی سیال حفاری استفاده کرده‌اند و با طراحی آزمایش، شرایط بهینه ترکیب نشاسته و نانوذره را به دست آورده‌اند [۱۳].

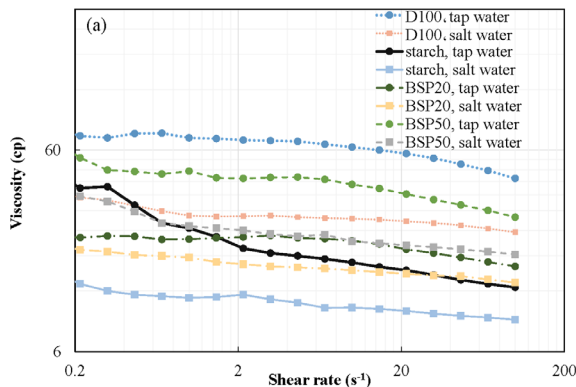
همان‌گونه که در بخش‌های قبلی اشاره شد، نشاسته به تنهایی، در دماهای بالا عملکرد مناسبی نداشته و می‌تواند متحمل تخریب میکروبی شود [۱۵]. علاوه بر این، برای کاربرد این پلیمر در دماهای بالا، بایستی اصلاحاتی در ساختار یا فرمول بندی نشاسته صورت پذیرد. از طرف دیگر، آمیخته‌سازی پلیمرها روشی نسبتاً ساده و ارزان برای توسعه سامانه‌های جدید پلیمری است. مرور مطالعات پیشین نشان می‌دهد که استفاده از آمیخته‌های پلیمری به ویژه آمیخته‌های مبتنی بر نشاسته در سیال حفاری، کم‌تر مورد توجه قرار گرفته است. به همین دلیل در این پژوهش آمیخته‌های مختلفی (با ترکیب درصدهای مختلف) از نشاسته و

به ۳۵۰ ml آب مورد نظر (آب شیر یا آب نمک اشباع کلرید سدیم) اضافه و توسط همزن دور بالا با سرعت ۱۰۰۰۰ rpm به مدت ۲۰ دقیقه مخلوط شد. سپس pH محلول با افزودن چند قطره آب آهک، به ۱۰ رسانده شد. تهیه محلول‌ها و شرایط انجام آزمون‌ها با توجه به هدف کاربردی نهایی این پژوهش یعنی استفاده از آمیخته تهیه‌شده در سیال حفاری (که جزئیات نتایج آن در مقاله بعدی ارائه خواهد شد)، صورت پذیرفت. برای تهیه نمونه پلیمر سنتزی، ۱۲ گرم از پلی اکریل آمید سولفونه (با نام تجاری D₁₀₀) در ۳۵۰ ml از آب مورد نظر توسط همزن مکانیکی با سرعت ۵۰۰ rpm به مدت یک ساعت حل شد. سپس چهار نمونه از مخلوط پلیمر D₁₀₀ و نشاسته با نسبت‌های وزنی ۱۰٪، ۲۰٪، ۳۰٪ و ۵۰٪ با استفاده از همزن مکانیکی تهیه شد (زمان هم‌زدن: یک ساعت). نمونه‌های تهیه‌شده به صورت زیر نامگذاری شدند: BSP₁₀ (۱۰ درصد وزنی پلیمر D₁₀₀ و ۹۰ درصد وزنی نشاسته) و BSP₂₀ (۲۰ درصد وزنی پلیمر D₁₀₀ و ۸۰ درصد وزنی نشاسته) و BSP₃₀ (۳۰ درصد وزنی پلیمر D₁₀₀ و ۷۰ درصد وزنی نشاسته) و BSP₅₀ (۵۰ درصد وزنی پلیمر D₁₀₀ و ۵۰ درصد وزنی نشاسته).

۳-۲ آزمون رئولوژی محلول‌های پلیمری و آمیخته‌ها

رفتار رئولوژی محلول‌های پلیمری و آمیخته‌ها قبل و بعد از آزمون پیرسازی (Aging) (نگه داشتن محلول به مدت مشخص در دمای مشخص)، توسط دستگاه رئومتر با سامانه استوانه-سیلندر در دو دمای ۲۵ °C و ۹۰ °C اندازه‌گیری شد.

۳ نتایج و بحث



کوپلیمر پلی اکریل آمید سولفونه تهیه شد و در فاز اول این پژوهش رفتار رئولوژی و سازگاری آن‌ها با هدف کاربرد در سیال حفاری مورد مطالعه قرار گرفت. در ادامه تأثیر محیط‌های آب شیر و آب نمک اشباع، افزایش دما و همچنین پیرسازی بر گرانشی و سازگاری آمیخته به صورت دقیق مورد بررسی قرار گرفت.

۲ تجربی

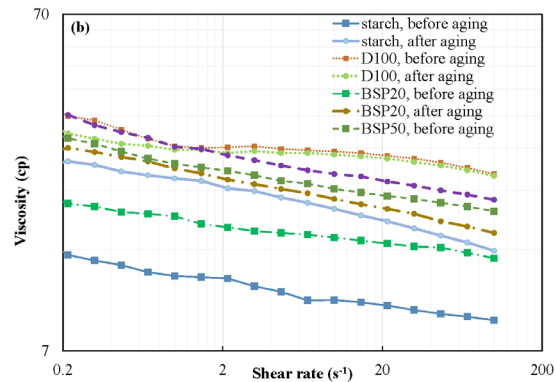
۲-۱ مواد و دستگاه‌ها

مواد مورد استفاده در این پژوهش عبارت بودند از نشاسته گندم شرکت نفت گستر (ایران) با جرم مولکولی ۱۰۰۰۰۰ دالتون، کوپلیمر پلی اکریل آمید سولفونه Drisac D₁₀₀ شرکت Shaanxi (چین) با ویسکوزیته ذاتی ۲۴۴/۵ dL/g، کلرید سدیم شرکت اسپیدان (ایران) و هیدروکسید کلسیم شرکت Merck (آلمان) و دستگاه‌های مورد استفاده در این پژوهش عبارت بودند از: همزن دور بالا شرکت Fann، همزن مکانیکی شرکت Heidolph/rzr2020، گرم‌خانه حرارتی شرکت طب آزما، pHسنج مدل WTW/pH340، ترازوی دیجیتال مدل AND/H200 و رئومتر مدل MCR 501 شرکت Anton paar.

۲-۲ تهیه نمونه‌ها

تهیه آمیخته‌های نشاسته-پلی اکریل آمید:

نمونه‌ها در آب شیر و آب نمک اشباع تهیه شد. آب نمک اشباع، از حل کردن ۱۰۵ گرم نمک کلرید سدیم در ۳۵۰ ml آب شیر به کمک همزن مکانیکی با دور ۵۰۰ rpm در مدت ۱۰ دقیقه تهیه شد. به منظور تهیه محلول نشاسته، ۱۲ گرم نشاسته گندم



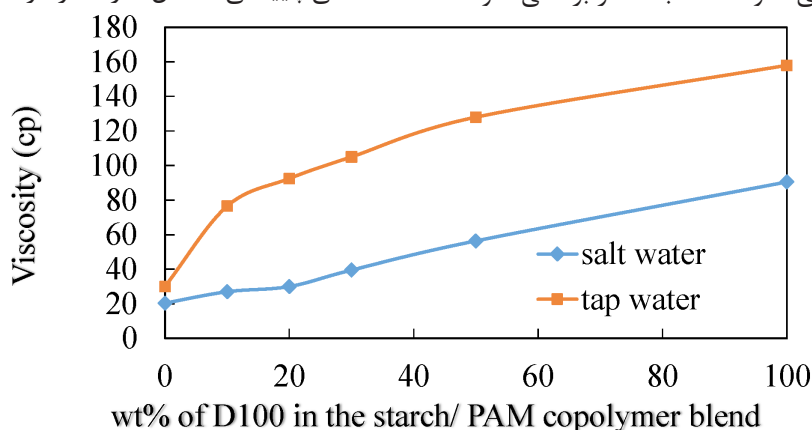
شکل ۱ تغییر گرانشی پلیمر D₁₀₀، نشاسته و برخی از آمیخته‌های تهیه‌شده با افزایش نرخ برش (a) تحت تأثیر نوع آب، در دمای ۹۰ °C (b) تحت تأثیر پیرسازی برای نمونه‌های تهیه‌شده در آب نمک اشباع در دمای ۹۰ °C

Figure -1 Viscosity changes of D100 copolymer, starch and some blends with shear rate. a) effect of water at 90°C, b) effect of aging for the samples prepared by saturated salt water at 90°C.

می‌تواند ناشی از عدم حلالیت کامل نشاسته ذرت در آب معمولی و دمای محیط باشد که نشان می‌دهد ذرات نشاسته در این مرحله کاملاً متورم (Swollen) نشده‌اند [۱۶].

پلیمر D_{100} کوپلیمر پلی‌اکریل‌آمید سولفونه با ساختار خطی و دارای گروه‌های آنیونی است که قابلیت حل شدن کامل در آب معمولی و دمای محیط را به دلیل قطبی بودن مولکول آب دارد؛ به عبارت دیگر حضور گروه‌های اکریل‌آمیدی و گروه‌های سولفونه در ساختار پلی‌اکریل‌آمید سولفونه سبب حل شدن این کوپلیمر در آب و افزایش گرانیروی آن می‌شود [۱۷].

منحنی پایینی شکل ۲ رفتار گرانیروی مواد خالص



شکل ۲ تأثیر نوع آب بر رفتار گرانیروی نمونه‌های آمیخته تهیه‌شده (دمای آزمون: 25°C ، نرخ برش 20 s^{-1} ، قبل از پیرسازی)
Figure 2 Effect of water on the rheology of the blend samples (at 25°C , 20 s^{-1} , before aging)

و آمیخته‌ها در آب نمک اشباع را نشان می‌دهد. در مقایسه با منحنی مربوط به آب شیر، گرانیروی کم‌تر کوپلیمر D_{100} و آمیخته تهیه‌شده قابل توجه است که عامل آن می‌تواند حضور کاتیون‌های Na^+ در محیط آب نمک اشباع باشد که باعث یون‌پوشی و در نتیجه مانع باز شدن کامل زنجیره‌های کوپلیمر پلی‌اکریل‌آمید سولفونه در آب شده و حلالیت کلی و گرانیروی این کوپلیمر در آب نمک کاهش می‌یابد [۱۸].

تأثیر دما:

گرانیروی نمونه‌های تهیه شده در آب شیر در نرخ برش 20 s^{-1} و در دو دمای 25°C و 90°C استخراج شده و در شکل ۳ بر حسب ترکیب درصدهای مختلف پلی‌اکریل‌آمید سولفونه رسم شده است. مشاهده می‌شود که مشابه رفتار اکثر پلیمرها، در اثر افزایش دما از 25°C به 90°C ، گرانیروی تمامی نمونه‌ها کاهش یافته است. افزایش دما باعث افزایش حلالیت پلیمرها و تسهیل حرکات مولکولی پلیمر می‌شود [۱۹]. لذا گرانیروی نمونه‌ها با افزایش دما کاهش می‌یابد.

در شکل ۴ مقدار گرانیروی نمونه‌های تهیه شده در آب نمک اشباع در نرخ برش 20 s^{-1} و در دو دمای

۳-۱ رفتار رئولوژیکی آمیخته‌های نشاسته - پلی‌اکریل‌آمید

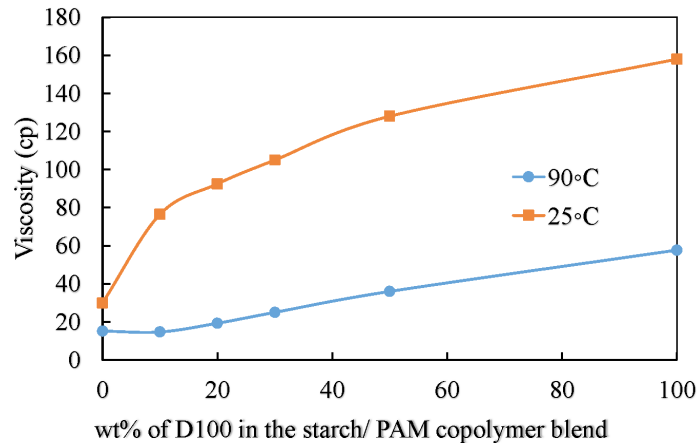
برای بررسی تأثیر عوامل مختلف بر روی گرانیروی آمیخته‌های نشاسته - کوپلیمر پلی‌اکریل‌آمید سولفونه D_{100} ، نمونه‌های مختلفی در آب شیر و آب نمک اشباع با شرایط یکسان تهیه و رفتار رئولوژیکی آن‌ها تحت تأثیر دما، پیرسازی و دو محیط مختلف آب مورد بررسی قرار گرفت. به عنوان نمونه در شکل ۱ نحوه تغییر گرانیروی پلیمر D_{100} ، نشاسته و برخی از آمیخته‌های تهیه‌شده با افزایش نرخ برش نشان داده شده است. رفتار رقیق‌شونده (Shear thinning) با برش در کلیه نمونه‌ها مشاهده می‌شود که البته در برخی نمونه‌ها

شدیدتر است. در شکل ۱، اثر نوع آب و پیرسازی بر گرانیروی مشهود است که در ادامه به تفصیل توضیح داده خواهد شد.

تأثیر نوع آب:

در شکل ۲ تفاوت گرانیروی نمونه‌های آمیخته تهیه‌شده در دو نوع آب شیر و آب نمک اشباع در نرخ برش (Shear rate) (این سرعت برش تنها به عنوان نمونه انتخاب شده است) نشان داده شده است. همان‌طور که در $\dot{\gamma}=20\text{ s}^{-1}$ مشخص است، در هر دو محیط با افزایش غلظت پلی‌اکریل‌آمید در آمیخته‌ها، گرانیروی نمونه‌ها افزایش می‌یابد. به عنوان نمونه با افزودن حدود ۱۰٪ از کوپلیمر D_{100} به نمونه نشاسته، گرانیروی نشاسته در آب شیر به میزان قابل توجهی افزایش یافته و از حدود ۳۰ cp به ۸۰ cp می‌رسد. با افزودن مقدار بیشتری از این کوپلیمر، گرانیروی آمیخته، به میزان بیشتری افزایش می‌یابد. روند مشابهی برای نمونه‌های تهیه‌شده در آب نمک اشباع وجود دارد هر چند که مقادیر گرانیروی کم‌تر است.

نشاسته خالص گرانیروی کم‌تری نسبت به پلی‌اکریل‌آمید D_{100} دارد. گرانیروی کم نشاسته،

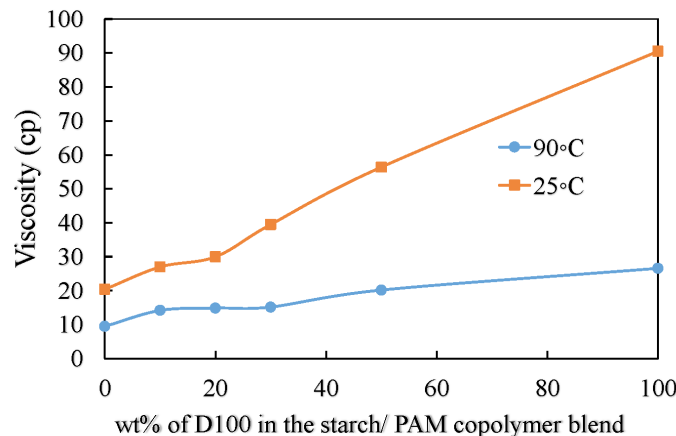


شکل ۳ گرانیوی نمونه‌ها در آب شیر بر حسب غلظت پلی‌اکریل‌آمید در دو دمای ۲۵°C و ۹۰°C (نرخ برش ۲۰ 1/s، قبل از پیرسازی)
Figure 3 Effect of temperature on the viscosity of blend samples in tap water (at 20 s⁻¹, before aging)

تأثیر نرخ برش:

شکل‌های ۵ و ۶ گرانیوی نمونه‌های خالص و آمیخته‌ها را در دو نرخ برش (1/s و ۲۰ 1/s) در آب شیر و آب نمک اشباع نشان می‌دهد. همان‌طور که در این شکل‌ها دیده می‌شود در هر دو محیط، گرانیوی تمامی نمونه‌ها در نرخ برش ۲۰ 1/s، کم‌تر از مقدار

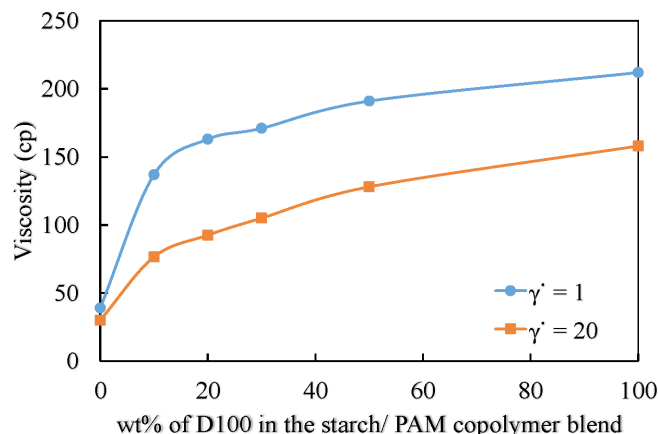
۲۵°C و ۹۰°C بر حسب ترکیب درصدهای مختلف پلی‌اکریل‌آمید سولفونه نشان داده شده است. به طوری که ملاحظه می‌شود در محیط آب نمک اشباع، با افزایش دما به ۹۰°C گرانیوی همه نمونه‌ها کاهش می‌یابد. همچنان که قبلاً اشاره شد گرانیوی اکثر مواد پلیمری با افزایش دما کاهش می‌یابد. علاوه بر این، با افزایش دما گروه‌های اکریل‌آمیدی موجود



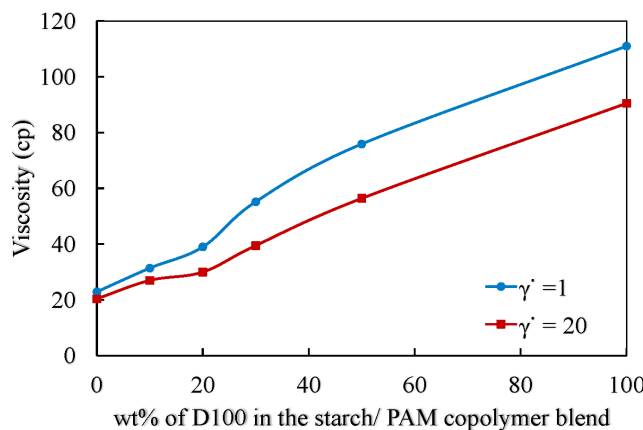
شکل ۴ گرانیوی نمونه‌ها در آب نمک اشباع بر حسب غلظت پلی‌اکریل‌آمید در دو دمای ۲۵°C و ۹۰°C (نرخ برش ۲۰ 1/s، قبل از پیرسازی)
Figure 4 Effect of temperature on the viscosity of blend samples in salt water (at 20 s⁻¹, before aging)

مربوطه در نرخ برش ۱ 1/s بوده که این مسئله بیانگر رفتار شبه پلاستیکی این نمونه‌ها است. این موضوع امری رایج در محلول‌ها و مذاب‌های پلیمری است [۲۰]. رفتار رقیق‌شونده با برش پلیمرها را می‌توان به گره‌خوردگی‌های زنجیر پلیمر ربط داد که در واقع با افزایش نرخ برش، تعداد این گره‌خوردگی‌ها کاهش یافته و در نهایت گرانیوی کاهش می‌یابد. در ضمن هرچه وزن مولکولی پلیمری بیشتر باشد، در شرایط یکسان میزان کاهش گرانیوی آن با افزایش نرخ برش بیشتر خواهد بود [۲۱]. لذا در نمونه‌هایی که در آب نمک اشباع تهیه شده‌اند نیز حجم هیدرودینامیکی

در پلی‌اکریل‌آمید سولفونه به گروه‌های کربوکسیلات آبکافت‌شده و سبب افزایش برهم‌کنش پلیمر با کاتیون‌های Na⁺ موجود در محیط الکترولیتی می‌شوند که این پدیده سبب کاهش گرانیوی محلول‌ها در اثر افزایش دما در حضور الکترولیت‌ها می‌شود [۱۷، ۱۸]. همان‌گونه که در این شکل مشخص است اثر دما بر نمونه‌های آمیخته حاوی درصد وزنی بیشتر کوپلیمر پلی‌اکریل‌آمید سولفونه بیشتر است و میزان کاهش گرانیوی با افزایش دما، در این نمونه‌ها بیشتر است که خود تأییدکننده دلیل فوق و اثر بیشتر افزایش دما بر گروه‌های اکریل‌آمیدی است.



شکل ۵ گرانیروی نمونه‌ها در آب شیر برحسب غلظت پلی‌اکریل‌آمید در دو نرخ برش ۱/s و ۲۰ 1/s (دمای ۲۵°C، قبل از پیرسازی)
Figure 5 Effect of shear rate on the viscosity of blend samples in tap water (at 25°C, before aging)



شکل ۶ گرانیروی نمونه‌ها در آب نمک اشباع برحسب غلظت پلی‌اکریل‌آمید در دو نرخ برش ۱/s و ۲۰ 1/s (دمای ۲۵°C، قبل از پیرسازی)
Figure 6 Effect of shear rate on the viscosity of blend samples in salt water (at 25°C, before aging)

در آب نمک اشباع اندکی کم‌تر از مقدار مربوطه در آب شیر است. علاوه بر این، گرانیروی نمونه‌هایی که به مدت ۴ ساعت در آب نمک اشباع قرار داشتند در مقایسه با آب شیر، به صورت قابل ملاحظه‌ای کم‌تر است. چنان‌که قبلاً اشاره شد گروه‌های اکریل‌آمیدی موجود در پلی‌اکریل‌آمید در دماهای بالا به گروه‌های کربوکسیلات آب‌کافت شده و در اثر ماندگی در دمای بالا در محیط‌های الکترولیتی، برهم‌کنش این گروه‌های پلیمری با کاتیون‌های Na^+ سبب کاهش بیشتر گرانیروی آن‌ها می‌شود [۱۷، ۲۰].

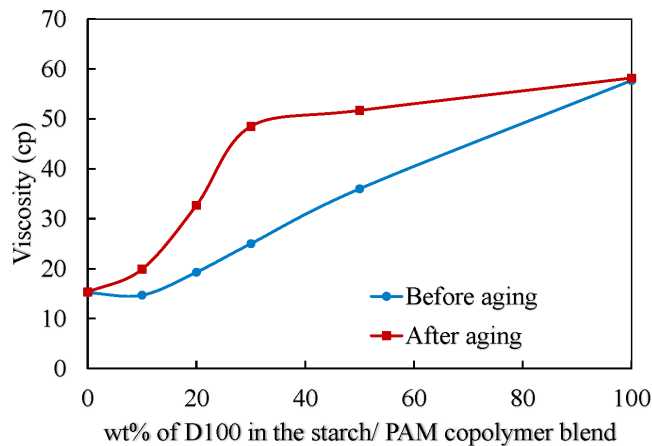
سازگاری آمیخته‌ها:

آگاهی از میزان سازگاری آمیخته این دو پلیمر در

زنجیرها در محلول به دلیل اثر یون‌پوشی Na^+ کم‌تر خواهد بود و در نتیجه میزان کاهش گرانیروی با افزایش نرخ برش نیز کم‌تر است.

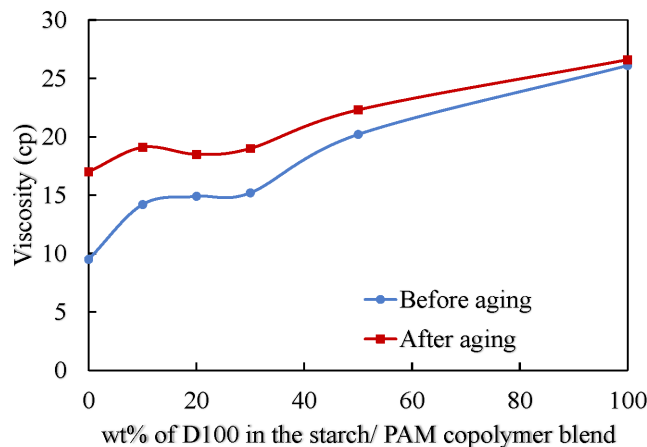
تأثیر پیرسازی بر گرانیروی نمونه‌ها:

شکل‌های ۷ و ۸ بیانگر گرانیروی نمونه‌ها قبل و بعد از پیرسازی در آب شیر و آب نمک اشباع است. مشاهده می‌شود که در هر دو محیط پس از ۴ ساعت ماندگی نمونه‌ها در دمای ۹۰°C، گرانیروی نمونه‌ها افزایش یافته است. این موضوع ممکن است ناشی از باز شدن ذرات نشاسته و ژلاتینه شدن آن در دماهای بالای ۶۰°C در مدت زمان ۴ ساعت باشد [۱۶]. با این وجود میزان افزایش گرانیروی بعد از پیرسازی نمونه‌ها



شکل ۷ گرانی‌های نمونه‌های تهیه‌شده در آب شیر قبل و بعد از پیرسازی در دمای ۹۰°C (دمای آزمون: ۹۰°C و نرخ برش ۲۰ 1/s)

Figure 7 Effect of aging on the viscosity of blend samples in tap water (at 90°C, 20 s⁻¹)



شکل ۸ گرانی‌های نمونه‌های تهیه‌شده در آب نمک اشباع قبل و بعد از پیرسازی در دمای ۹۰°C (دمای آزمون: ۹۰°C و نرخ برش ۲۰ 1/s)

Figure 8 Effect of aging on the viscosity of blend samples in starch water (at 90°C, 20 s⁻¹)

ارزیابی قرار گرفت. قانون گرانی‌های مخلوط‌های پلیمری (Viscosity Mixing rule):
 X_1 و X_2 به ترتیب درصد وزنی کوپلیمر و نشاسته در آمیخته و μ_{starch} و $\mu_{polymer}$ به ترتیب مقادیر تجربی

$$\log \mu_{mix} = x_1 \log \mu_{polymer} + x_2 \log \mu_{starch}$$

گرانی‌های پلیمر و نشاسته هستند [۲۳]. بر اساس مراجع جریان آمیخته‌های پلیمری با دو سازوکار کنترل می‌شود: ۱- لغزش بین‌لایه‌ای و ۲- رفتار شبه‌مولسیونی که اولی عامل انحراف منفی از قانون مخلوط‌ها و دومی باعث افزایش گرانی‌های انحراف مثبت می‌شود. در حالت دوم که انحراف مثبت مشاهده شود، سازگاری اجزا بیشتر است [۲۴]. در شکل‌های ۹ و ۱۰ میزان انطباق نتایج تجربی گرانی‌های

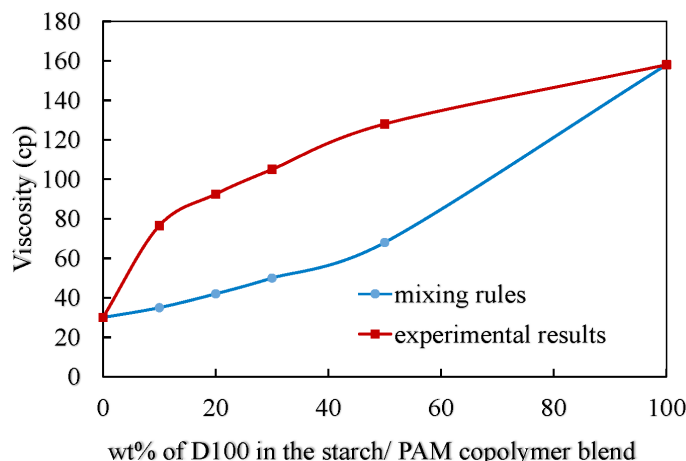
محیط‌های آبی با شوری و دمایی مختلف قبل از کاربرد آن‌ها در سیالات حفاری پایه آبی ضروری بوده و در صورت مناسب بودن سازگاری اجزای این آمیخته و بهبود خواص رئولوژیکی، می‌توان از آن‌ها در سیال حفاری استفاده کرد. در مراجع، چندین تعریف برای سازگاری آمیخته‌ها ارائه شده است: ۱- هنگامی که اجزای پلیمری آمیخته در مقیاس مولکولی با یکدیگر امتزاج‌پذیر باشند، آن اجزا سازگار هستند. ۲- هنگامی که در مخلوط پلیمری، جدایی فازی رخ ندهد، سازگاری وجود دارد. ۳- هنگامی که آمیخته مجموعه‌ای از خواص مطلوب را دارا باشد، آمیخته سازگار در نظر گرفته می‌شود [۲۲]. به منظور بررسی میزان سازگاری آمیخته‌های نشاسته- پلی‌اکریل‌امید از قانون گرانی‌های مخلوط‌های پلیمری استفاده شد و با مقایسه نتایج تجربی به دست آمده با پیش‌بینی قانون مخلوط‌ها، سازگاری نمونه‌های تهیه شده در شرایط مختلف مورد

سازگاری مطلوبی بین اجزای این آمیخته وجود دارد. بررسی‌ها نشان می‌دهد که بین پلی‌اکریل‌امید و پلی‌ساکاریدها، برهم‌کنش‌ها و اثرات متقابل ویژه‌ای از نوع پیوندهای هیدروژنی وجود دارد که بر خواص رئولوژیکی آن‌ها تأثیر می‌گذارد [۲۵].

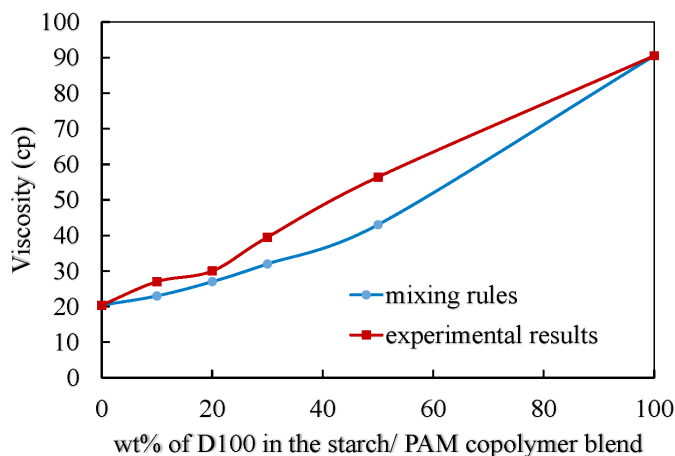
مشاهده می‌شود که در آب نمک اشباع مقدار انحراف مثبت کم‌تر از آب شیر است (شکل ۱۰) و نشان می‌دهد که میزان برهم‌کنشها بین دو پلیمر در آب شیر بیشتر از آب نمک اشباع است. کاهش این اثرات متقابل در آب نمک اشباع با توجه به یون‌پوشی یون‌های Na^+ می‌توانند توجیه شوند.

در شکل‌های ۱۱ و ۱۲ میزان انطباق نتایج تجربی گرانیوی آمیخته‌ها با قانون مخلوط‌ها در دو محیط آب شیر و آب نمک اشباع بعد از آزمون پیرسازی در

آمیخته‌ها با پیش‌بینی قانون مخلوط‌ها در دو محیط آب شیر و آب نمک اشباع قبل از آزمون پیرسازی نشان داده شده است (دمای آزمون: $25^{\circ}C$ ، نرخ برش $1/s$). مشاهده می‌شود که در آب شیر منحنی‌های مربوط به نتایج تجربی نسبت به قانون مخلوط‌ها دارای انحراف مثبت است که نشان‌دهنده وجود سازگاری مطلوب بین نشاسته و کوپلیمر در آب شیر و در دمای محیط است. به طور کلی انحراف مثبت از قانون مخلوط‌ها در دو دسته از آمیخته‌های پلیمری مشاهده می‌شود: ۱- آمیخته‌های امتزاج‌پذیری که بین اجزای آن‌ها اثرات متقابل ویژه‌ای وجود دارد و ۲- آمیخته‌های امتزاج‌ناپذیری که سازگاری خوبی در آن‌ها ایجاد شده و رفتاری شبیه امولسیون‌ها دارند [۲۴]. با توجه به انحراف مثبت مشاهده شده می‌توان نتیجه‌گیری کرد



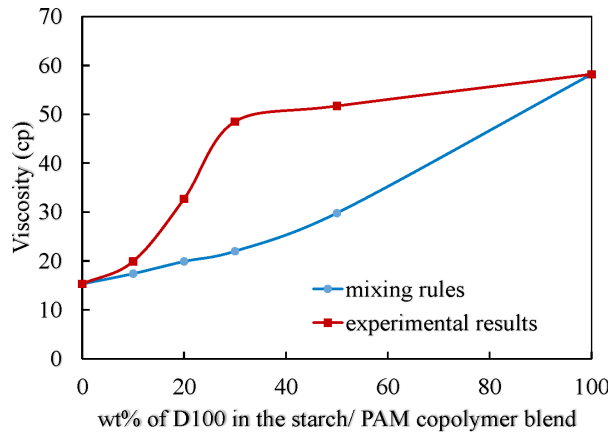
شکل ۹ تأثیر آب شیر بر سازگاری نمونه‌ها قبل از پیرسازی (دمای آزمون: $25^{\circ}C$ ، نرخ برش $1/s$)
 Figure 9 Effect of tap water on the compatibility of the blend components before aging (at $25^{\circ}C$, $20 s^{-1}$)



شکل ۱۰ تأثیر آب نمک اشباع بر سازگاری نمونه‌ها قبل از پیرسازی (دمای آزمون: $25^{\circ}C$ ، نرخ برش $1/s$)
 Figure 10 Effect of salt water on the compatibility of the blend components before aging (at $25^{\circ}C$, $20 s^{-1}$)

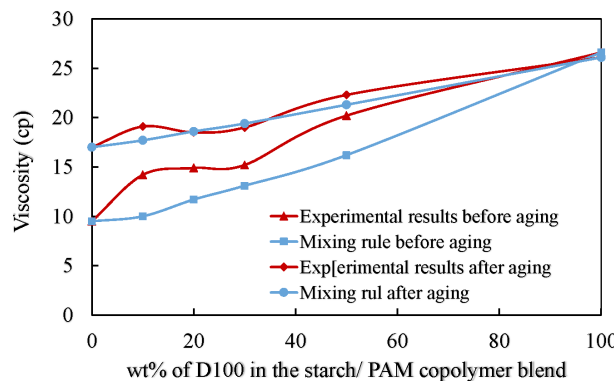
سولفونه قبل و بعد از آزمون پیرسازی در آب شیر مقایسه شده است. با بررسی منحنی‌های مربوط به داده‌های تجربی و پیش‌بینی قانون مخلوط‌ها می‌توان

دمای 90°C نشان داده شده است (نرخ برش $1/s$ ۲۰). مشاهده می‌شود که در آب شیر به جز نمونه حاوی ۱۰ درصد پلی‌اکریل‌امید (BSP_{10})، برای بقیه



شکل ۱۱ تأثیر آب شیر بر سازگاری نمونه‌ها بعد از پیرسازی (دمای: 90°C ، نرخ برش: $1/s$ ۲۰)

Figure 11 Effect of tap water on the compatibility of the blend components after aging (at 90°C , 20 s^{-1})

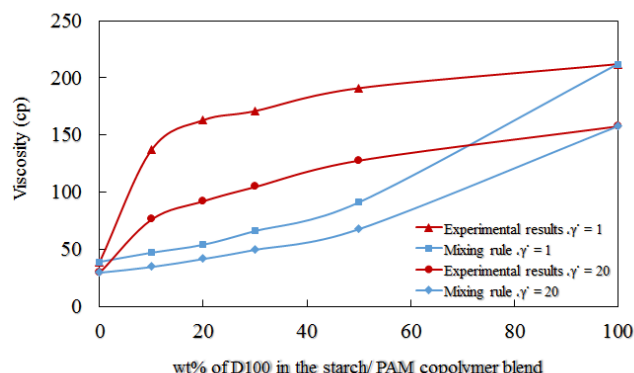


شکل ۱۲: تأثیر آب نمک اشباع بر سازگاری نمونه‌ها بعد از پیرسازی (دمای: 90°C ، نرخ برش: $1/s$ ۲۰)

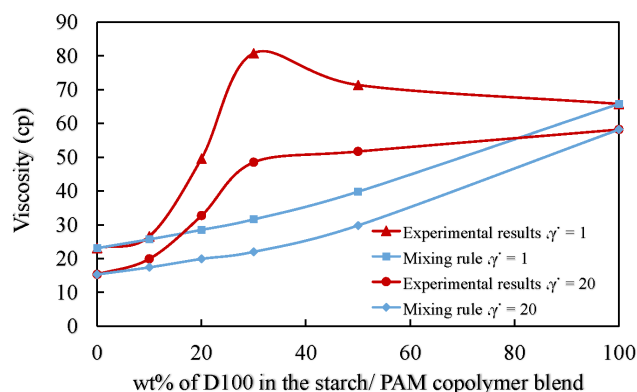
Figure 12 Effect of salt water on the compatibility of the blend components after aging (at 90°C , 20 s^{-1})

گفت که با افزایش نرخ برش، میزان انحراف مثبت از قانون مخلوط‌ها اندکی کاهش می‌یابد ولی روند کلی تغییرات این منحنی‌ها ثابت بوده و می‌توان نتیجه گرفت که تغییر نرخ برش تأثیر محسوسی بر سازگاری اجزای این آمیخته ندارد. بهبود خواص رئولوژیکی، کاهش افت صافاب و کاهش ضخامت کیک مورد بررسی قرار گرفت که نتایج این بررسی‌ها در مقالات بعدی به تفصیل گزارش خواهد شد.

نمونه‌ها انحراف مثبت زیادی از قانون مخلوط‌ها وجود دارد. در حالی که بعد از آزمون پیرسازی در محیط آب نمک اشباع، منحنی‌های مربوط به داده‌های تجربی و قانون مخلوط‌ها بسیار به هم نزدیک شده و حتی پس از پیرسازی در ترکیب درصد ۲۰ و ۳۰٪ انحراف منفی نیز مشاهده می‌شود که دلالت بر ضعیف شدن برهم کنش بین دو پلیمر پس از پیرسازی در محیط آب نمک اشباع دارد (شکل ۱۲). پس می‌توان نتیجه گرفت که پیرسازی تأثیر منفی بر سازگاری اجزای آمیزه دارد. در شکل‌های ۱۳ و ۱۴، تأثیر نرخ برش بر رفتار سازگاری آمیخته‌های نشاسته-کوپلیمر پلی‌اکریل‌امید



شکل ۱۳: تأثیر نرخ برش بر سازگاری نمونه‌ها قبل از پیرسازی در آب شیر (دمای ۲۵°C، نرخ برش‌های ۱/س و ۲۰/س)
 Figure 13 Effect of shear rate on the compatibility of the blend components before aging at tap water (at 25°C)



شکل ۱۴: تأثیر نرخ برش بر سازگاری نمونه‌ها بعد از پیرسازی در آب شیر (دمای: ۹۰°C)
 Figure 14 Effect of shear rate on the compatibility of the blend components after aging at tap water (at 90°C)

۴ نتیجه‌گیری
 در این پژوهش آمیخته‌های مختلفی از نشاسته و کوپلیمر بر پایه پلی‌اکریل‌آمید سولفونه تهیه و به کمک آزمون‌های مختلف، رفتار رئولوژیکی و میزان سازگاری آن‌ها مورد ارزیابی قرار گرفت و نتایج زیر حاصل شد:

۱- بررسی رفتار رئولوژیکی آمیخته‌های نشاسته-کوپلیمر پلی‌اکریل‌آمید سولفونه در آب شیر و آب نمک اشباع نشان داد که در هر دو محیط با افزایش غلظت پلی‌اکریل‌آمید، گرانیوی نمونه‌ها افزایش یافت. با این وجود، تمامی آمیخته‌ها در آب نمک اشباع گرانیوی کم‌تری نسبت به آب معمولی داشتند. در اثر افزایش دما از ۲۵°C به ۹۰°C، گرانیوی تمامی نمونه‌ها کاهش یافت.
 ۲- مشاهده شد که در هر دو محیط آب شیر و آب نمک اشباع پس از ۴ ساعت پیرسازی در دمای ۹۰°C، گرانیوی اکثر نمونه‌ها افزایش یافت. با افزایش نرخ برش از ۱/س به ۲۰/س، گرانیوی تمامی نمونه‌ها در هر دو محیط کاهش یافت که بیانگر رفتار شبه پلاستیکی آن‌ها است.
 ۳- مقایسه منحنی‌های مربوط به داده‌های تجربی گرانیوی و پیش‌بینی قانون مخلوط‌ها نشان داد با وجود این-که در هر دو محیط آب شیر و آب نمک اشباع، انحراف مثبت از قانون مخلوط‌ها وجود دارد، که دلالت بر وجود برهم‌کنش بین اجزای آمیخته در هر دو محیط دارد؛ اما این انحراف مثبت و برهم‌کنش بین اجزا در آب نمک اشباع کم‌تر است. پس از پیرسازی نیز در هر دو محیط آب شیر و آب نمک اشباع میزان سازگاری اجزا کم‌تر می‌شود. تغییر نرخ برش تأثیر چندانی بر سازگاری اجزا ندارد.

۴ نتیجه‌گیری
 در این پژوهش آمیخته‌های مختلفی از نشاسته و کوپلیمر بر پایه پلی‌اکریل‌آمید سولفونه تهیه و به کمک آزمون‌های مختلف، رفتار رئولوژیکی و میزان سازگاری آن‌ها مورد ارزیابی قرار گرفت و نتایج زیر حاصل شد:
 ۱- بررسی رفتار رئولوژیکی آمیخته‌های نشاسته-کوپلیمر پلی‌اکریل‌آمید سولفونه در آب شیر و آب نمک اشباع نشان داد که در هر دو محیط با افزایش غلظت پلی‌اکریل‌آمید، گرانیوی نمونه‌ها افزایش یافت. با این وجود، تمامی آمیخته‌ها در آب نمک اشباع گرانیوی کم‌تری نسبت به آب معمولی داشتند. در اثر افزایش دما از ۲۵°C به ۹۰°C، گرانیوی تمامی نمونه‌ها کاهش یافت.
 ۲- مشاهده شد که در هر دو محیط آب شیر و آب نمک اشباع پس از ۴ ساعت پیرسازی در دمای ۹۰°C، گرانیوی اکثر نمونه‌ها افزایش یافت. با افزایش نرخ برش از ۱/س به ۲۰/س، گرانیوی تمامی نمونه‌ها در هر دو محیط کاهش یافت که بیانگر رفتار شبه پلاستیکی آن‌ها است.
 ۳- مقایسه منحنی‌های مربوط به داده‌های تجربی گرانیوی و پیش‌بینی قانون مخلوط‌ها نشان داد با وجود این-که در هر دو محیط آب شیر و آب نمک اشباع، انحراف مثبت از قانون مخلوط‌ها وجود دارد، که دلالت بر وجود برهم‌کنش بین اجزای آمیخته در هر دو محیط دارد؛ اما این انحراف مثبت و برهم‌کنش بین اجزا در آب نمک اشباع کم‌تر است. پس از پیرسازی نیز در هر دو محیط آب شیر و آب نمک اشباع میزان سازگاری اجزا کم‌تر می‌شود. تغییر نرخ برش تأثیر چندانی بر سازگاری اجزا ندارد.

مراجع

- ۱- ص. سپهری، تهیه نانوکامپوزیت کopolymer اکریل آمید/۲-اکریل آمیدو-۲-متیل-پروپان سولفونیک اسید/ نانورس اصلاح شده به روش پلیمریزاسیون درجا و مطالعه پایداری و خواص رئولوژیکی آن، مهندسی پلیمر. (۲۰۱۵)، دانشگاه امیرکبیر: ایران.
- 2-Thakore, I.M., Desai, S., Sarawade, B.D. and Devi, S., «Studies On Biodegradability, Morphology And Thermo-Mechanical Properties Of LDPE/Modified Starch Blends», *Europ. Polym. J.*, (1)37,(2001): p. 160-151.
- 3-Cano, A., Fortunati, E., Cháfer, M., Kenny, J. M., Chiralt, A., González-Martínez, C., «Properties And Ageing Behaviour Of Pea Starch Films As Affected By Blend With Poly(Vinyl Alcohol)», *Food Hydrocolloids*, (48 ,(2015: p. 93-84.
- 4-Liu, Y., Lv, X.C., Hu, X., Shan, Z. H., Zhu, P.X., «Effect Of Adding A Small Amount Of High Molecular Weight Polyacrylamide On Properties Of Oxidized Cassava Starch», *Carbohydrate Polym.*, (4)81 ,(2010): p. -911 918.
- 5-Taghavian, H., Ranaei-Siadat, S.-O., Kalaei, M.R., and Mazinani, S. «Investigation Of The Effects Of Starch On The Physical And Biological Properties Of Polyacrylamide (PAAm)/Starch Nanofibers», *Prog. in Biomat.*, (3)6 ,(2017): p. 96-85.
- 6-Xu, J. and Selling, G.W., «A Comparison Of The Viscoelastic Properties of Starch-Polyacrylamide Graft Copolymers Produced in Dimethyl Sulfoxide and Water», *Rheol: open access*, (1 ,(2017: p. 109.
- 7-Zoveidanpoor, M. and Samsuri, A., «The Use Of Nano-Sized Tapioca Starch As A Natural Water – Soluble Polymer For Filtration Control In Water-Based Drilling Muds», *J. Nat. Gas Sci. Eng.*, (34 ,(2016: p. 840-832.
- 8-Abdollahi, M., Varamesh, A. and Nasiri, A. «Improvement In The Performance Of Potato Starch Used In The Water-Based Drilling Fluid Via Its Chemical Modification By Grafting Copolymerization», *Iran. J. Polym. Sci. Tech.*, (4)22 ,(2009): p. 260-251.
- 9-Eutamene, M., Benbakhti, A., Khodja, M., and Jada, A., «Preparation And Aqueous Properties Of Starch-Grafted Polyacrylamide Copolymers», *J. Starch (91-81)61* ,(2009).
- 10-Minaev, K.M., Martynova, D.O., Zakharov, A.S., Sagitov, R.R., Ber A.A. and Ulyanova, O.S., «Synthesis Of Carboxymethyl Starch For Increasing Drilling Mud Quality In Drilling Oil And Gas Wells», *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*, (1)43 ,(2016): p. 012071.
- 11-Samavati, R., Abdullah, N., Tahmasbi Nowtarki, K., Hussain S.A., Awang Biak, D.R., «Rheological And Fluid Loss Properties Of Water Based Drilling Mud Containing HCl-Modified Fufu As A Fluid Loss Control Agent», *Int. J. Chem. Eng. Applications*, (6)5 ,(2014): p. 450-446.
- 12-Harry, T.F., Ademiluyi, F.T., Joel, O.F. and Oduola, K., «Rheological Model Parameters For Bentonite Drilling Mud Treated With Local Cassava Starch», *J. Eng. Appl. Sci.*, (12 ,(2017 2)):p. 619-609.
- 13-Salehnezhad, L., Heydari, A. and Fattahi, M., «Experimental Investigation And Rheological Behaviors Of Water-Based Drilling Mud Contained Starch-ZnO Nanofluids Through Response Surface Methodology», *J. Mol. Liquids*, (276 ,(2019: p. 430-417.
- 14-Cheraghian, G., Wu, Q., Mostofi, M., Li, M.C., Afrandi, M., Sangwai, J.S., «Effect Of A Novel Clay/Silica Nanocomposite On Water-Based Drilling Fluids: Improvements In Rheological And Filtration Properties», *Colloid. and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspect.*, ,(2018 555: p. 350-339.
- 15-Ujma, K.H.W. and J.P. Plank, «A New Calcium-Tolerant Polymer Helps To Improve Drilling-Mud Performance And To Reduce Costs», *SPE Drilling Eng.*, (1989): p. 46-41.
- 16-Ratnayake, W.S. and D.S. Jackson, «Gelatinization And Solubility Of Corn Starch During Heating In Excess Water: New Insights», *J. Agricult. Food Chem.*, ,(2006 10)54): p. 3716-3712.
- 17-Rashidi, M., A.M. Blokhuis, and A. Skauge, «Viscosity And Retention Of Sulfonated Polyacrylamide Polymers At High Temperature», *J. Appl. Polym. Sci.*, (119 ,(2011: p. -3623 3629.
- 18-Doe, P.H., Moradi-Araghi, A., Shaw, J.E., and Stahl. G.A., «Development And Evaluation Of EOR Polymers Suitable For Hostile Environments Part 1: Copolymers Of Vinylpyrrolidone And Acrylamide», *SPE Reservoir Eng.*, (04)2 ,(1987): p. 467-461.
- 19-Al-Shammari, B., Al-Fariss, T., Al-Sewailm, F., and Elleithy, R., «The Effect Of Polymer

Concentration And Temperature On The Rheological Behavior Of Metallocene Linear Low Density Polyethylene (mLLDPE) Solutions», J. King Saud Uni. – Eng. Sci., (2011 1)23): p. 14-9.

20-Gong, L.X. and X.F. Zhang, «A New Approach To The Synthesis Of Hydrophobically Associating Polyacrylamide Via The Inverse Miniemulsion Polymerization In The Presence Of Template», Express polym. Lett., (2009 3)12): p. 787-778.

21-Kalashnikov, V.N., «Shear-Rate Dependent Viscosity Of Dilute Polymer Solutions», J. Rheol., (5)38 ,(1994): p. 1403-1385.

22-Bonner, J.G. and P.S. Hope, «(Compatibilisation And Reactive Blending), in Polymer Blends And Alloys”, M.J. Folkes and P.S. Hope, Editors. (1993), Blackie academic & professional: Glasgow, UK. p. 74-46.

23-Utracki, L.A., «Polymer Alloys And Blends: Thermodynamics And Rheology». (1990), Munich: Carl Hanser Verlag.

۲۴-ج. اعلائی، ع. خوش‌نیت، م. میرعلی و ع. رحمت‌پور، «مطالعه رفتار رئولوژیکی آمیخته سازگار شده پلی استیرن مقاوم در برابر ضربه و پلی اتیلن سنگین»، علوم و تکنولوژی پلیمر، (۱۳۸۳)، ۱: ص. ۱۹-۱۱.

25-Cai, S., He, X., Liu, K., Rodrigues, A.M. and Zhang, R., «Macromolecular Interactions And Synergy In Xanthan/HPAM Aqueous Solutions», RSC Adv., (66)7 ,(2017): p. -41630 41639.