

doi:10.3969/j.issn.2095-0411.2019.02.008

质量浓度及剪切率对表面活性剂流变特性的影响

谢程程, 庞明军

(常州大学 机械工程学院, 江苏 常州 213164)

摘要:通过使用 MCR302 流变仪对减阻表面活性剂 $m(\text{CTAC}):m(\text{NaSal})=1:1$ 溶液的流变特性进行了深入的测量和分析。分别研究了低质量浓度和中等质量浓度表面活性剂溶液在不同剪切率下, 表观黏度随时间的变化情况。研究表明: 溶液黏度变化与质量浓度及剪切率的改变密切相关, 在质量浓度为 200 mg/L、剪切率为 150 s^{-1} 和 200 s^{-1} 的条件下, 溶液会出现二次增稠现象; 对于低质量浓度表面活性剂, 其诱导时间随剪切率的变化符合 Logistic 函数; 质量浓度对表面活性剂溶液开始增稠所需时间的影响不大, 而剪切率是引起其变化的主要因素, 可以推断当溶液质量浓度达到一定程度时, 剪切诱导网状结构将不会形成。

关键词: CTAC 表面活性剂; 质量浓度; 剪切率; 流变特性

中图分类号: TQ 021.1

文献标志码: A

文章编号: 2095-0411(2019)02-0057-10

Effect of Mass Concentration and Shear Rate on Rheological Properties of Surfactant

XIE Chengcheng, PANG Mingjun

(School of Mechanical Engineering, Changzhou University, Changzhou 213164, China)

Abstract: The rheological properties of drag-reduction surfactant $m(\text{CTAC}):m(\text{NaSal})=1:1$ solution were measured and analyzed with MCR302 rheometer. The change of apparent viscosity with changing time has been studied for low and medium mass concentrations of surfactant solutions under the condition of different shear rates. The present results show that the change of apparent viscosity is closely related to changes of mass concentration and shear rate. Secondary thickening will occur in the solution under the conditions with the mass concentration of 200 mg/L and shear rates of 150 s^{-1} and 200 s^{-1} . For the low mass concentration surfactant, the variation of the induction time with the shear rate conforms to the Logistic function. The mass concentration has little effect on the time for starting thickening of surfactant solutions, whereas the shear rate is very important to this phenomenon. Based on the analysis of the experimental results, it can be concluded that the shear induced network structure

收稿日期: 2018-09-06。

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51376026)。

作者简介: 谢程程(1994—), 男, 江苏南京人, 硕士生。通信联系人: 庞明军(1976—), E-mail: pangmj@cczu.edu.cn

引用本文: 谢程程, 庞明军. 质量浓度及剪切率对表面活性剂流变特性的影响[J]. 常州大学学报(自然科学版), 2019, 31(2): 57-66.

will not be formed when the mass concentration of solution reaches a critical value.

Key words: CTAC surfactant; mass concentration; shear rate; rheological property

添加剂减阻是一种行之有效的减阻方法,目前已被广泛应用于消防管道、石油输送、集中供暖等流体输送相关领域中。因表面活性剂分子链不易降解、且具有自动修复的功能,被广泛用作减阻添加剂^[1-3]。在众多的表面活性剂减阻添加剂中(如十二烷基硫酸钠(SDS)、十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)、十六烷基三甲基氯化铵(CTAC)等)^[4-6],因十六烷基三甲基氯化铵(CTAC)减阻效率高、减阻范围宽,成为减阻研究的热点。目前的研究表明,CTAC 表面活性剂溶液之所以能够减阻与其在水溶液的微观结构密不可分,而减阻溶液微观结构的表现形式之一就是其复杂的流变特性^[7-9]。所以,为了深入理解表面活性剂的减阻机理,有必要深入研究其复杂的流变特性。

为了理解表面活性剂减阻机理,一些学者对其流变特性开展了一定的研究。FU 等^[10]对 CTAC 溶液进行减阻和流变测量,发现从槽道的一侧注水可以抑制溶液的粘弹性从而提高溶液的减阻率;LIN 等^[11]研究了不同链长的 C_n TAC 溶液的流变特性和减阻性能,发现分子链越长、温度有效减阻范围就越宽,溶液的粘弹性也越明显;马宁等^[12]研究了中等浓度 CTAC 表面活性剂溶液的流变特性,指出当溶液浓度较大时,表面活性剂分子就可以自动结合、形成胶束网状结构使溶液不再出现剪切增稠现象;XU 等^[13]研究了恒定剪切率下、稀 CTAC 溶液黏度随时间的变化情况,指出胶束结构的改变或者新的有序结构的形成是溶液黏度改变的主要原因。除了对 CTAC 表面活性剂减阻溶液流变特性开展研究外,国内外学者也对其他表面活性剂溶液的流变特性开展了一定的研究,如 MEDRONHO 等^[8]研究了剪切作用对氯化十六烷基吡啶(CPC)溶液流变的影响,发现层状相的形成使溶液出现剪切变稀现象,其黏度遵循幂律函数 $\eta \sim \gamma^n$;CAI^[14]研究了 CTAB 溶液湍流减阻和剪切应力松弛情况,发现溶液一阶松弛时间随质量浓度的增加而减小,最大减阻率却随浓度的增大而增大,而且溶液的粘弹性是减阻的必要条件,但对于具有多阶松弛时间的粘弹性流体,其较大的粘弹性并不能提高溶液的减阻率;ZHAO 等^[15]研究了十二烷基硫酸钠(SDS)和氯化 1-苄基-3-甲基咪唑(C_{14} mimCl)表面活性剂混合体系的流变特性,发现当剪切率逐渐升高时,溶液会形成凝胶相,而凝胶的形成使溶液具有较高的粘弹性。

从以上分析可以看出,尽管国内外学者对减阻表面活性剂的流变特性开展了一定研究,但基本停留在对物理现象定性认识的层面上,而有关流变特性机理本质解释的较少。再加上表面活性剂流变特性自身的复杂性,如影响因素(质量浓度、温度、剪切率、剪切时间等)众多、微观结构不稳定、分子尺度的微结构不易表征、微观结构与流变测量难以同步测量等,因此为了提高表面活性剂在工程实践中的高效应用,有必要深入研究表面活性剂的流变特性。本文深入研究和分析了质量浓度、剪切率以及剪切时间对质量比 $m(\text{CTAC}):m(\text{NaSal})=1:1$ 溶液表观黏度的影响。

1 实验装置和实验样品

1.1 实验装置

实验仪器采用奥地利 Anton Paar 公司的 MCR302 流变仪(仪器的性能参数见表 1)。因为测量的表面活性剂溶液的质量浓度较低且黏度较小,所以采用了对低黏度和低剪切率测试十分敏感的同轴双圆筒双间隙夹具,具体结构如图 1 所示,尺寸参

表 1 MCR302 流变仪主要性能参数

项目	数值
轴承	空气轴承
最小旋转扭矩/(N·m)	1×10^{-6}
最小振荡扭矩/(N·m)	5×10^{-7}
最大扭矩/(N·m)	0.2
扭矩分辨率/(N·m)	1×10^{-7}
偏转角/ μrad	≥ 0.05
转速范围/($\text{rad} \cdot \text{s}^{-1}$)	$10^{-9} \sim 314$
最小频率/($\text{rad} \cdot \text{s}^{-1}$)	1×10^{-7}
最大频率/($\text{rad} \cdot \text{s}^{-1}$)	628
法向力范围/N	0.005~50
法向力分辨率/N	5×10^{-4}

数见表 2。

1.2 实验样品

实验试剂(表面活性剂)是由上海思域化工科技有限公司提供的阳离子表面活性剂十六烷基三甲基氯化铵(CTAC),分子质量为 $320\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$;反离子盐是由上海麦克林化工有限公司提供的水杨酸钠(NaSal),分子质量为 $160\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。因为 CTAC/NaSal 溶液是表面活性剂减阻研究中较为常用且理论知识比较完备的系统之一,所以本文以此溶液系统作为实验研究对象。CTAC 与 NaSal 的纯度均是大于 99% 的分析纯,实验时未对实验样品做进一步的纯化处理。在室温下直接将样品溶于蒸馏水中,并使用磁力搅拌器充分搅拌后静置 3 d 左右,当溶液达到完全平衡时,再对溶液进行实验的测量。

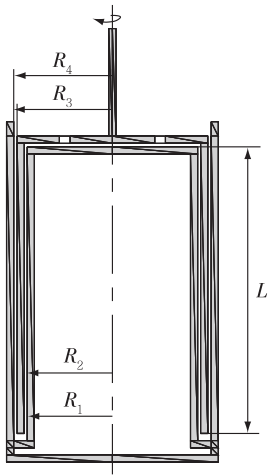


图 1 双间隙夹具结构示意图

表 2 双间隙夹具尺寸参数 mm

R_1	R_2	R_3	R_4	L
11.912	12.329	13.329	13.798	40.000

2 流变测试结果准确性验证和取点时间选择

2.1 验证黏度测试结果的准确性

为了验证测试过程及仪器的准确性,在 $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 条件下先对蒸馏水进行剪切黏度的测量,测量结果如图 2 所示。从图 2 可知,当剪切率高于 1 s^{-1} 时,所测黏度均恒定在 $1.1\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 。当剪切率等于 1 s^{-1} 时,其黏度值也是在 $1.1\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 附近呈现周期性波动。事实上在剪切率较低时,流变仪本身存在的机械误差会对剪切黏度产生一定的干扰,使得剪切黏度在低黏度、低剪切率时产生这样的波动。这种误差是无法避免的。当剪切率较高时,波动范围大大降低,几乎形成一条直线。这是因为在较高的剪切率下,流变仪的机械误差被掩盖导致的。

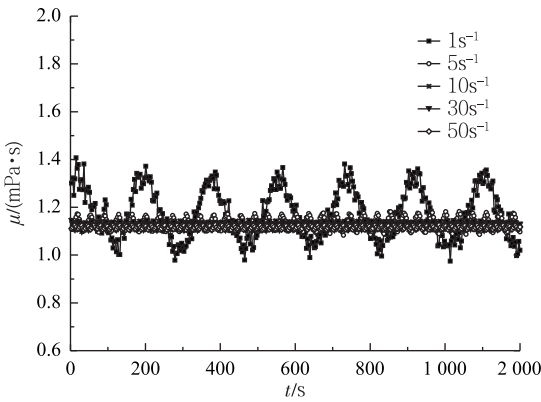


图 2 不同剪切速率下测得的纯水黏度

通过上述的验证结果可以看出,本文使用的流变系统可以准确测量 $\gamma\geq 1\text{ s}^{-1}$ 时蒸馏水的剪切黏度,符合测量精度要求。

2.2 取点时间的选择

为了选取最佳的取点时间,在剪切率为 5 s^{-1} 的条件下对质量浓度为 100 mg/L 的表面活性剂溶液,分别测量 1 s 取点、2 s 取点、5 s 取点和 10 s 取点时,溶液表观黏度随时间的变化。所得的测量结果如图 3 所示。

从图 3 可以看出,虽然取点时间不同,但 4 条黏度曲线演变趋势基本相同。因为 1s 取点的黏度曲

线可以更加细致的表现出表面活性剂在剪切初期的黏度变化情况。故本文选用 1 s 作为测量的时间步长。由于测量的时间较长,溶液存在挥发的可能性,所以在双间隙夹具上方加上盖子以防止溶液挥发。

3 实验结果与分析

3.1 低质量浓度减阻表面活性剂流变特性分析

对不同质量浓度的表面活性剂溶液进行流变测量,由于 60,100,200,300 mg/L 的质量浓度相对较低,并且其表观黏度随时间的演变趋势几乎相同。因此,本文将上述 4 种质量浓度归结为低质量浓度溶液。图 4 为表面活性剂稀溶液的黏度曲线图。从图 4 可以看出,在不同剪切速率下,表面活性剂表观黏度随时间的演变大致可分为 4 个阶段:牛顿特性段 I、急剧增稠段 II、剪切稀化段 III 和剪切平稳段 IV。为了便于叙述和分析,本文以 $\rho=100$ mg/L, $\gamma=30$ s⁻¹ 的流变曲线(如图 4(e)所示)为例进行 4 个区域的划分。表面活性剂溶液之所以产生这样的复杂流变现象,是因为剪切作用对其内部胶束结构的影响和改变导致的。

从图 4(e)中可以看出,在阶段 I 时,溶液保持牛顿特性,其黏度值约为 1.1 mPa·s,这与溶剂的黏度相同。阶段 I 出现牛顿特性的原因主要是在较低的质量浓度下,表面活性剂溶液内部胶束结构是以球状为主。在剪切初期球状胶束还没有获取足够的向短棒状胶束转变的能量,因此球状胶束在各自空间内自由旋转,溶液的黏度呈现出溶剂值。在阶段 I 中,由于溶液内部胶束结构主要表现为球形,且黏度与溶剂保持相同,所以此时溶液并不能产生减阻。当溶液黏度越低、剪切率越低时,溶液在阶段 I 保持的时间就越久。这说明表面活性剂溶液在低质量浓度、低剪切的条件下,难以产生减阻效果。ZHANG 等^[16]在雷诺数为 9 936 的条件下,对不同质量浓度的 CTAC 溶液进行了湍流减阻的实验研究,发现在低质量浓度、低雷诺数下溶液没有减阻效果。这与本文的流变实验一致。然而当质量浓度 $\rho=60$ mg/L 时,不同剪切率在阶段 I 虽然也保持着牛顿特性,但其值随剪切率的改变而在 1~1.1 mPa·s 上下波动。这是因为所测的质量浓度和黏度都很低,无法掩盖流变仪本身的机械误差,因此剪切黏度会出现波动现象。随着质量浓度的升高,当 $\rho=100$ mg/L 和 $\rho=200$ mg/L 时,这种波动现象得到抑制,其对应的黏度值分别为 1.2 mPa·s 和 1.4 mPa·s。当质量浓度 $\rho=300$ mg/L 时,不同剪切率在阶段 I 不再保持牛顿特性而是随剪切时间出现略微的下降。这是因为随着质量浓度的升高,表面活性剂溶液开始自组织形成短棒状胶束,由于非对称性的结构,短棒状胶束依流向产生各向异性转变。图 4(d)中,剪切率 $\gamma=1$ s⁻¹ 和 $\gamma=5$ s⁻¹ 时,表观黏度随时间下降的并不明显,而剪切率 $\gamma>5$ s⁻¹ 时,表观黏度随剪切率的提高下降的越来越明显。这说明剪切速率越大,表观黏度随时间下降的就越剧烈,各向异性转变也就越严重。

随着剪切的持续进行,表观黏度进入了一个急剧增稠的阶段(阶段 II)。这是因为在阶段 I 中,表面活性剂溶液中的胶束经历了数秒甚至到数百秒的能量积累,球状胶束获取一定能量后逐渐转变为棒状胶束,而棒状胶束又相互碰撞缠结继而形成网状结构(SIS,剪切诱导网状结构),使得表观黏度迅速增大。表面活性剂减阻的本质是溶液中产生了剪切诱导网状结构,而剪切诱导结构的产生又是溶液黏度急剧的上升原因。从图 4 中可以看出,在剪切率相同的条件下,随着溶液质量浓度的上升,溶液所能达

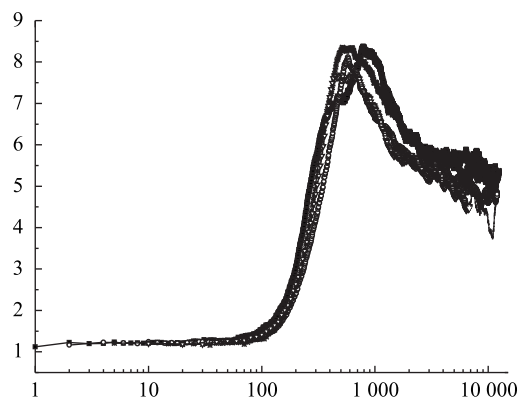


图 3 剪切率为 5 s⁻¹ 时不同取点时间的剪切黏度

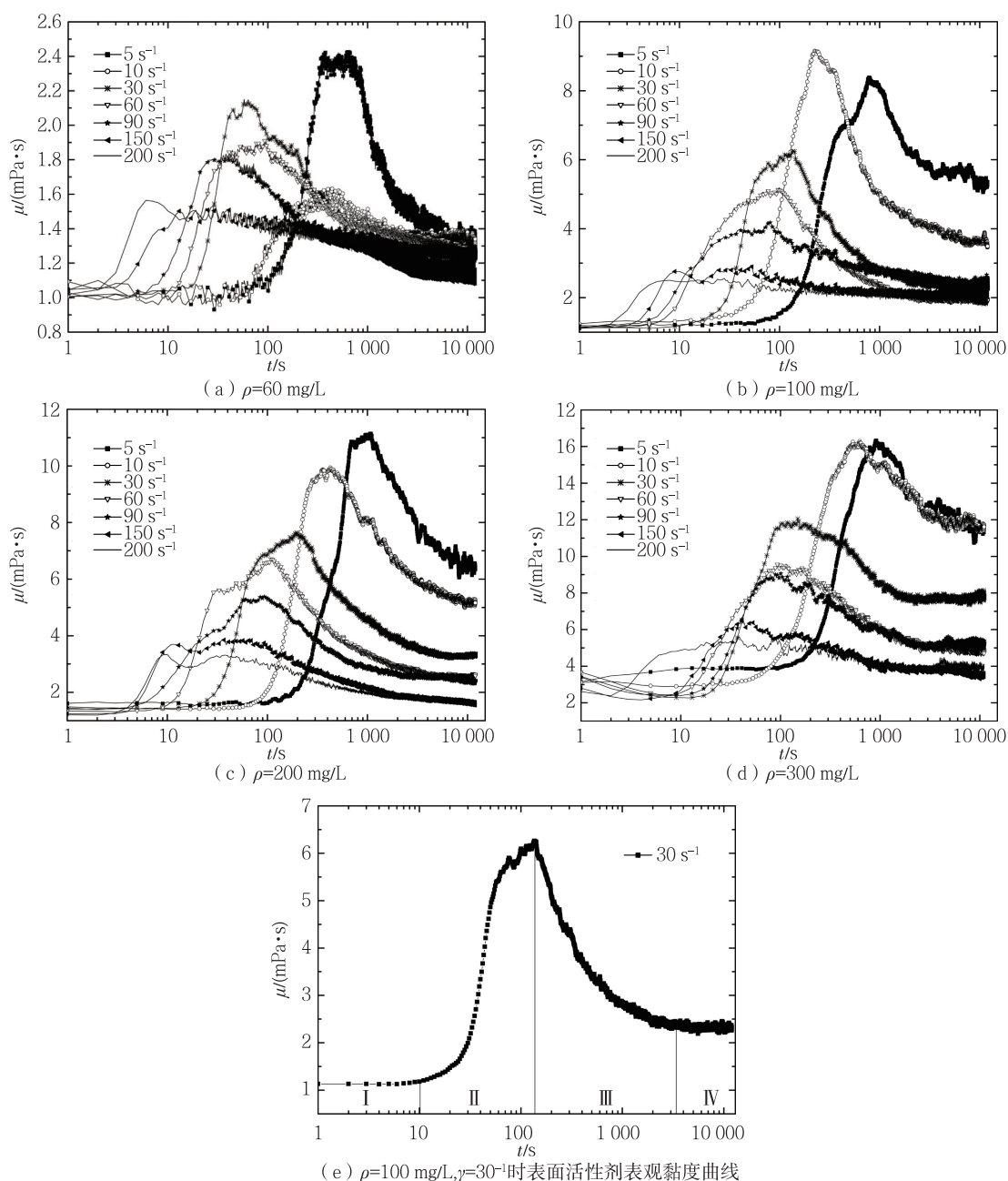


图 4 不同质量浓度、不同剪切率下的表面活性剂剪切黏度随时间的变化

到的最大黏度值也在逐渐上升。这表明在低质量浓度表面活性剂溶液中,溶液质量浓度的增加,可以提高溶液的剪切诱导结构强度,增强溶液的减阻能力。文献[16]中的湍流减阻实验同样得出在一定质量浓度范围内,溶液的减阻效果随质量浓度的升高是逐渐增加的。相同的质量浓度下,随着剪切率的增大,表面活性剂溶液开始增稠所需的时间逐渐缩短。这是因为剪切率的增大,相同时间内提供给胶束溶液的能量就越大,表面活性剂溶液就可以在更短的时间内形成网状诱导结构从而产生增稠现象,同时也表明剪切率的升高可以使溶液在更短的时间内产生减阻效果。同一质量浓度下,由于剪切率的不同,溶液黏度所能达到的最大值也不同。图 4(b)中可以看出,相比于其他剪切率,当剪切率为 10 s^{-1} 时,溶液黏度达到最大,而图 4(c)中剪切率为 5 s^{-1} 时,溶液黏度达到最大值。这充分说明了相同质量浓度下,总存在一个最适剪切率使溶液形成最佳的 SIS 结构,同时也表明了不同质量浓度的表面活性剂溶液存在

不同的最佳减阻雷诺数(剪切率)。HUANG 等^[17]在雷诺数不断上升的条件下,对不同质量浓度的 CTAC 溶液进行湍流减阻实验,其实验结果也表明每一种质量浓度的 CTAC 溶液都存在最大减阻率和与之对应的最佳减阻雷诺数。有趣的是,在质量浓度 $\rho=200 \text{ mg/L}$, 剪切率 $\gamma=150 \text{ s}^{-1}$ 和 $\gamma=200 \text{ s}^{-1}$ 时,出现了双增稠现象。双增稠的产生可能是因为溶液内部胶束结构发生变化导致的,如图 5 所示。第一次增稠是因为棒状胶束相互缠绕形成拓扑网状结构(如图 5(a))导致黏度升高;第二次增稠是因为溶液受到较高的剪切作用,部分胶束的缠结方式发生转变,由原先的几何缠结转变为相互交联(如图 5(b))。这种局部交联结构更加稳定,从而抵抗了剪切所导致的各向异性转变,使得溶液黏度产生二次增稠。

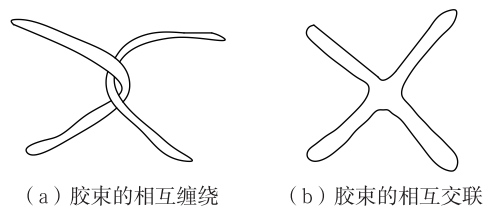


图 5 胶束的两种缠结方式

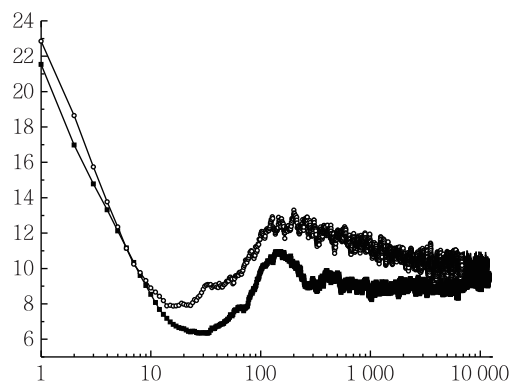


图 6 $\rho=1\,000 \text{ mg/L}$ 时溶液表观黏度随时间的变化

当溶液黏度达到最大值后,溶液的表观黏度开始随时间出现了一个明显的下降过程,这时溶液进入阶段Ⅲ。XU 等^[9]提出这种剪切变稀现象

是因为剪切诱导网状结构形成过于迅速,导致网状结构内部存在交联不均产生的结构缺陷,以至于形成的网状结构容易破裂使得溶液的黏度下降。本文认为这种结构缺陷虽然存在并且有破坏网状胶束结构的可能,但这并不是其黏度下降的最主要原因。因为当溶液质量浓度较大时,如 $\rho=1\,000 \text{ mg/L}$ 时,溶液在阶段Ⅲ的剪切变稀现象并不明显,只是略微下降就达到了一个稳定的状态如图 6 所示。所以本文认为这种剪切变稀现象主要是与溶液的质量浓度有关。当溶液的质量浓度较低时,溶液内部形成的网状结构不够强大,在持续的剪切的作用下,网状结构会沿着旋转方向排列,从而导致黏度的下降。然而当溶液的质量浓度较高时,溶液内部产生的网状结构足够强大且结构对称,可以抵抗这种各向异性的转变,故剪切变稀现象并不明显。这表明减阻溶液质量浓度的升高可以增强诱导结构抵抗剪切破坏的能力,从而提高溶液湍流减阻范围,并且 HUANG 等^[17]的实验数据也表明溶液质量浓度的升高,其减阻雷诺数范围会逐渐变大。

溶液经历了剪切变稀段后,进入了一个剪切平稳状态即阶段Ⅳ。在这个阶段溶液的表观黏度基本稳定在一个恒定值。由于剪切率越大,溶液的各向异性越严重,所以随着剪切率的增大溶液最终达到的平衡值则会逐渐减小。当剪切率较大时,平衡黏度最终重合。这是因为剪切率过大完全撕裂了溶液中的网状结构,所有的棒状胶束都依流向运动,表面活性剂溶液的黏度最终表现出溶剂值。同时也说明了过大的剪切率会破坏溶液中的 SIS 结构从而降低表面活性剂的减阻性能,而当剪切率(雷诺数)达到一定临界值时,溶液则会完全失去减阻效果^[17-18]。

3.2 低质量浓度下剪切诱导结构形成的定量分析

为进一步研究低质量浓度表面活性剂溶液流变特性,本文用 t_c 表示溶液从剪切开始到开始出现剪切增稠所需的诱导时间(即溶液产生减阻所需的时间),研究诱导时间可以了解不同质量浓度表面活性剂在不同剪切率下开始形成网状诱导结构所需时间,为表面活性剂在工业管道减阻的应用给出一定的理论指导。马宁等^[19]得出 t_c 与 γ 呈指数为 -1 的幂函数关系。本文对质量浓度 ρ 为 60, 100, 200,

300 mg/L 的表面活性剂溶液进行诱导时间的曲线拟合。拟合所需数据见表 3,拟合曲线如图 7 所示。

由图 7 可知,所有曲线都符合 Logistic 函数 $t_c = A_2 + (A_1 - A_2) / (1 + (\gamma/x_0)^p)$ 。不同质量浓度下拟合的曲线重合度较高,这表明质量浓度对诱导时间的影响较小。剪切率 γ 在 $0 \sim 75 \text{ s}^{-1}$ 的范围内时,诱导时间 t_c 下降速度较快。当 γ 继续增大时, t_c 下降速率变得十分缓慢直至趋向于 0。这说明 γ 越大,诱导时间越短,下降速率也越缓慢。

表 3 不同质量浓度和剪切率下表面活性剂溶液的诱导时间 t_c s

质量浓度/ (mg · L ⁻¹)	剪切率/s ⁻¹						
	5	10	30	60	90	150	200
60	70	50	20	10	6	3	2
100	60	30	15	6	4	3	2
200	100	45	20	10	6	4	3
300	100	40	20	10	7	5	2

3.3 中等质量浓度减阻表面活性剂流变特性分析

中等质量浓度表面活性剂溶液如 $\rho = 600, 800 \text{ mg/L}$ 和 $\rho = 1\,000 \text{ mg/L}$,其流变特性相比于低质量浓度溶液要复杂得多。中等质量浓度表面活性剂溶液的黏度曲线如图 8 所示。

图 8(a)表示的是 $\rho = 600 \text{ mg/L}$ 的流变曲线,当 $\gamma \leq 30 \text{ s}^{-1}$,溶液在剪切开始时便产生了增稠现象,而且随质量浓度的增加,表观黏度上升得更加剧烈。但是这种增稠持续的时间很短,只存在几秒到十几秒的范围内。随着剪切率的增加,增稠

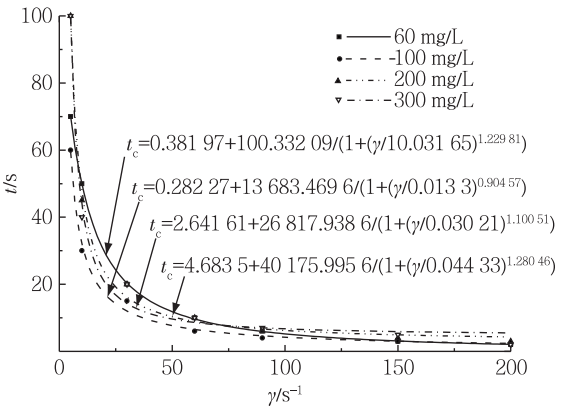


图 7 表面活性剂溶液 t_c 拟合曲线

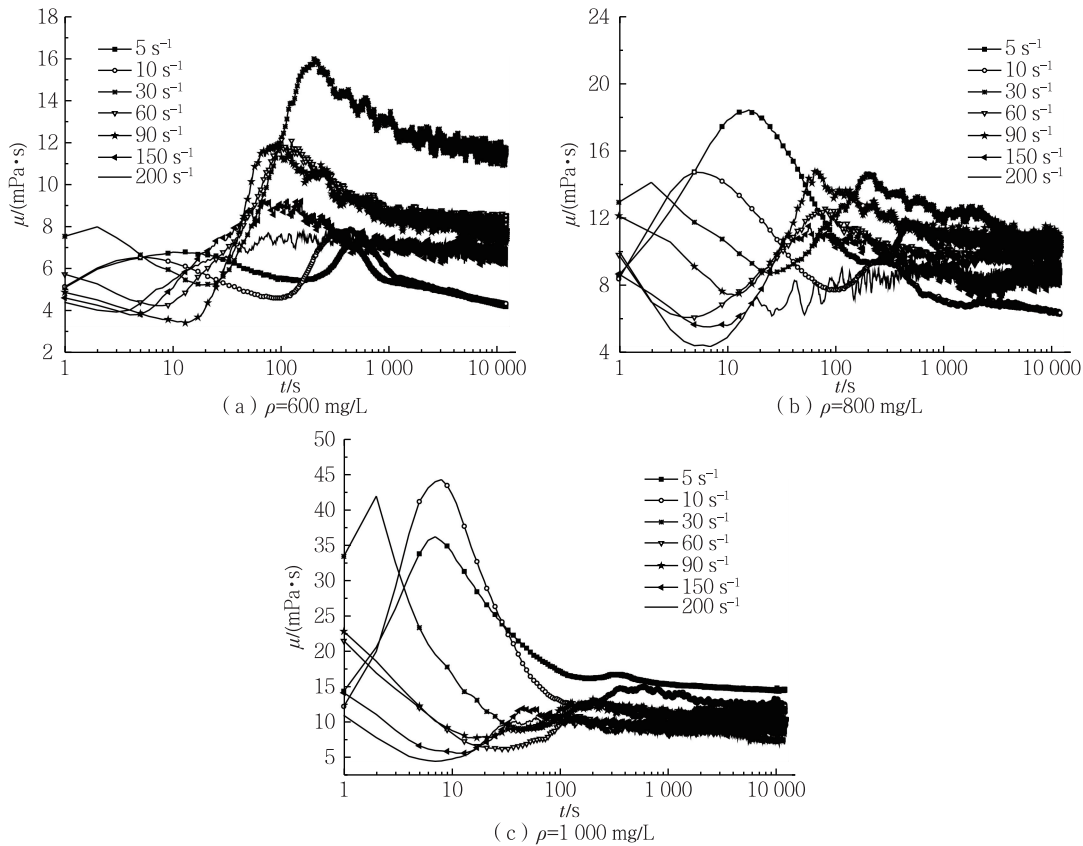


图 8 中等质量浓度表面活性剂表观黏度随时间的变化

的持续时间不断减小,当剪切率超过 30 s^{-1} 时,便不再出现增稠现象。这是因为表面活性剂溶液质量浓度较大,溶液内的棒状胶束可以自组织形成局部网状结构。当剪切开始时,溶液内部的局部网状结构可以抵抗分子的无规则运动,在宏观上表现出黏弹性特性。随着质量浓度是升高,溶液内部的网状结构就越强大,表现出的黏弹性就越高,那么增稠的就越剧烈。当剪切率升高时,溶液中的局部网状结构就更容易破坏,因此增稠时间就变短了。

值得注意的是,在 $\gamma=5\text{ s}^{-1}$ 和 $\gamma=10\text{ s}^{-1}$ 时,溶液表观黏度随时间的变化与其他剪切率下的表观黏度变化相差较大。尤其在第二次剪切增稠段,增稠幅度相对较小,并且当表观黏度刚上升到某一值时,紧接着就迅速减小到增稠之前的状态。因为剪切网状诱导结构的形成是一种动态过程,也就是网状结构在与周围胶束不断发生缠结的同时也会有胶束不断的解离出来,一定的剪切率可以打破这种平衡,使得缠结率大于解离率导致网状结构不断增大,溶液黏度也随之上升。由于溶液的质量浓度较高,溶液内的棒状胶束大量增加,但流变仪所提供的剪切率较低,使得溶液内胶束所能得到的剪切能较少。在较少的剪切能下也可以打破这样的平衡使得溶液内剪切诱导结构得到发展,导致溶液发生了一定的增稠。但是这种诱导网状结构十分的不稳定,随着剪切的进行,溶液依流向发生的各向异性转变占据主导地位,使得溶液黏度又迅速降到了增稠之前的状态。

从以上的分析表明中等质量浓度的表面活性剂溶液的流变特性是十分复杂的,所以本文以 $\rho=600\text{ mg/L}$, $\gamma=30\text{ s}^{-1}$ 的流变曲线(如图 9 所示)为例进行进一步的分析。

根据图 9 中曲线变化,本文将曲线划分为 I, II, III, IV, V 5 个区域。区域 I 的增稠是由于溶液胶束自组织产生局部网状结构引起的。经过一定的剪切作用,溶液内杂乱无章的胶束随流变仪旋转方向运动,导致各向异性转变而发生黏度下降,如图 9 区域 II。当胶束获得足够剪切能量时,棒状胶束相互碰撞缠结形成剪切诱导网状结构,于是溶液黏度迅速增大,如图 9 区域 III。当黏度达到最大值时,溶液内的网状结构本应达到动态平衡,但是由于胶束的依流向排列,使得黏度下降,如图 9 区域 IV。剪切诱导网状结构经过数千秒的调整后最终达到一个稳定的值,如图 9 区域 V。

以上 5 个区域是受到剪切率和质量浓度共同作用得到的。在不同条件下,溶液的黏度曲线并不完全遵循这 5 个区域的变化。如 $\rho=600\text{ mg/L}$, $\gamma>30\text{ s}^{-1}$ 时溶液黏度曲线便缺失了区域 I。

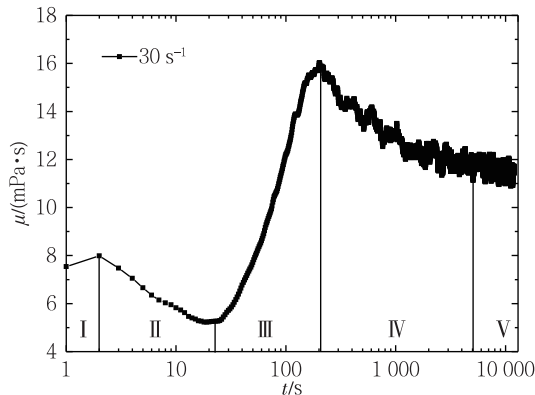


图 9 质量浓度为 600 mg/L 表面活性剂溶液的表观黏度曲线

3.4 中等质量浓度表面活性剂剪切诱导结构所形成的黏度比

为了进一步研究质量浓度和剪切率对剪切诱导结构的影响,本文用 η_i 来表示剪切诱导结构开始产生时所对应的黏度值,用 η_p 表示剪切诱导结构达到饱和时所对应的黏度值。 η_p 与 η_i 的比值为诱导黏度比 S ,其中 $S=\eta_p/\eta_i$ 。本文对质量浓度 ρ 为 600,800,1 000 mg/L 表面活性剂溶液不同剪切率下的诱导黏度比进行整理,见表 4。

从表 4 可以看出,表面活性剂溶液在相同剪

表 4 不同质量浓度和剪切率下表面活性剂的诱导黏度比

质量浓度/ (mg · L ⁻¹)	剪切率/s ⁻¹						
	5	10	30	60	90	150	200
600	1.23	1.69	3.08	2.90	3.72	2.37	1.92
800	1.23	1.28	1.67	2.05	1.96	1.96	2.17
1000	1.07	1.27	1.47	1.68	1.58	1.78	2.00

切率下随着质量浓度的增大,溶液的诱导黏度比却不断的减小。然而 $\gamma=200\text{ s}^{-1}$ 时,其诱导黏度比随质量浓度增加出现先增大后减小的情况。这是由于剪切率过高、接近仪器所能测量的最大扭矩所致。如图8(b)所示,当剪切率达到 200 s^{-1} 时,溶液黏度出现了明显波动,导致 η_i 和 η_p 测量不准确。因此当剪切率过高时,测量的诱导黏度比存在一定误差,从而导致了上述现象。所以当质量浓度达到一定程度时,溶液将不会产生剪切诱导结构。这是由于质量浓度过高时,溶液内部自组织形成的网状结构已充满溶液且足够强大。只有较高的剪切率才能破坏自组织形成的网状结构,但是剪切率过大使得SIS还未形成就已经受到剪切破坏,从而无法出现剪切增稠现象。

从上述结果可知,由于中等质量浓度表面活性剂流变特性的复杂性,决定了较高质量浓度的溶液在湍流减阻中将存在复杂的减阻特性。与稀溶液相比,中等质量浓度溶液中SIS已经不再是溶液减阻的主要因素,溶液在静态下自组织形成的网状结构依然可以起到抑制湍流脉动,吸收湍流涡的作用。从图8中也可以看出,随着溶液质量浓度的升高,表面活性剂总体黏度值也在逐渐上升,黏度的上升势必使溶液在湍流减阻中产生较大的粘性应力,影响溶液的减阻性能。

4 结 论

对低质量浓度和中等质量浓度的表面活性剂溶液在不同剪切条件下进行时间扫描。通过对溶液表观黏度进行分析得出以下结论:

1)低质量浓度表面活性剂溶液的表观黏度随时间可划分为牛顿特性段Ⅰ、急剧增稠段Ⅱ、剪切稀化段Ⅲ以及剪切平稳段Ⅳ4个阶段;而每一个阶段中,溶液黏度的变化与减阻特性存在直接的关系。产生这种复杂的流变现象是因为溶液内部胶束结构发生缠结和解离以及受到剪切而发生的各向异性转变所引起。在 $\rho=200\text{ mg/L}$, $\gamma=150\text{ s}^{-1}$ 和 $\gamma=200\text{ s}^{-1}$ 的条件下,表面活性剂溶液的棒状胶束先发生缠结,经过一段时间的能量积累后再发生局部交联,使得溶液出现双增稠现象。

2)对于质量浓度为60,100,200,300 mg/L的表面活性剂溶液,其诱导时间是剪切率的Logistic函数。由于不同质量浓度的拟合曲线几乎重合,说明了质量浓度对诱导时间的影响不大,而剪切率才是影响诱导时间的主要因素,并且剪切率越高诱导时间越短,溶液产生减阻所需的时间也就越少。

3)中等质量浓度表面活性剂溶液的流变特性更加复杂。相比于低质量浓度溶液,其黏度演化被化分为5个区域。这是由于质量浓度增加,在静态时溶液内部棒状胶束就可以自组织形成局部网状结构。这种局部网状结构使其流变特性变得复杂多变。如果抛开局部网状结构的影响,那在本质上与低质量浓度表面活性剂流变特性是相同的。

4)在较高的质量浓度下,剪切诱导结构不再是影响表面活性剂溶液减阻的主要因素。当溶液的质量浓度超过一定值时,剪切诱导结构将不再形成。

参考文献:

- [1] SAEKI T. Application of a drag reduction phenomenon caused by surfactant solutions [J]. Journal of Chemical Engineering of Japan, 2014, 47(2): 175-179.
- [2] 蔡书鹏, 鈴木洋, 菰田悦之. 一种非离子表面活性剂水溶液的管流减阻与流变特性[J]. 中国科学(技术科学), 2012, 42(4): 388-394.
- [3] 庞明军, 徐磊, 张展, 等. 小槽道表面活性剂湍流减阻及流变特性的研究[J]. 节能技术, 2017, 35(3): 195-199.
- [4] 魏进家, 黄崇海, 徐娜. 表面活性剂湍流减阻研究进展[J]. 化工进展, 2016, 35(6): 1660-1675.
- [5] 庞明军, 魏进家. 表面活性剂减阻溶液湍流流动研究进展[J]. 力学进展, 2010, 40(2): 129-146.
- [6] ROZANSKI J. Flow of drag-reducing surfactant solutions in rough pipes[J]. Journal of Non-Newtonian Fluid Mechan-

- ics, 2011, 166(5/6): 279-288.
- [7] DAVIES T S, KETNER A M, RAGHAVAN S R. Self-assembly of surfactant vesicles that transform into viscoelastic wormlike micelles upon heating[J]. Journal of the American Chemical Society, 2006, 128(20): 6669-6675.
- [8] MEDRONHO B, RODRIGUES M, MIGUEL M G, et al. Shear-induced defect formation in a nonionic lamellar phase [J]. Langmuir, 2010, 26(13): 11304-11313.
- [9] XU N, WEI J J, KAEAGUCHI Y. Dynamic and energy analysis on the viscosity transitions with increasing temperature under shear for dilute CTAC surfactant solutions[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2016, 55(8): 2279-2286.
- [10] FU Z G, IWAKY Y, MOTOZAWA M, et al. Characteristic turbulent structure of a modified drag-reduced surfactant solution flow via dosing water from channel wall[J]. International Journal of Heat and Fluid Flow, 2015, 53: 135-145.
- [11] LIN Z, MATEO A, ZHENG Y, et al. Comparison of drag reduction, rheology, microstructure and stress-induced precipitation of dilute cationic surfactant solutions with odd and even alkyl chains[J]. Rheologica Acta, 2002, 41(6): 483-492.
- [12] 马宁, 魏进家. 中等浓度表面活性剂溶液流变特性的实验研究[J]. 西安交通大学学报, 2012, 46(1): 30-34.
- [13] XU N, WEI J J. Time-dependent shear-induced nonlinear viscosity effects in dilute CTAC/NaSal Solutions; mechanism analyses[J]. Advances in Mechanical Engineering, 2014, 6: 179394.
- [14] CAI S P. Drag reduction of a cationic surfactant solution and its shear stress relation[J]. Journal of Hydrodynamics, 2012, 24(2): 202-206.
- [15] ZHAO M W, GAO M W, DAI C, et al. A novel study on the gel phase formed in a catanionic surfactant system[J]. Journal of Surfactants and Detergents, 2016, 19(3): 519-525.
- [16] ZHANG H X, WANG D Z, CHEN H P. Experimental study on the effects of shear induced structure in a drag-reducing surfactant solution flow[J]. Archive of Applied Mechanics, 2009, 79: 773-778.
- [17] HUANG C H, LIU D J, WEI J J. Experimental study on drag reduction performance of surfactant flow in longitudinal grooved channels[J]. Chemical Engineering Science, 2016, 152: 267-279.
- [18] 朱蒙生, 王悦, 曹慧哲, 等. 十六烷基三甲基氯化铵减阻流动实验[J]. 哈尔滨工业大学学报, 2012, 44(6): 62-64.
- [19] 马宁, 郑宇, 魏进家, 等. CTAC 表面活性剂稀溶液的流变特性[J]. 工程热物理学报, 2012, 33(9): 1547-1550.

(责任编辑:李艳)