

# 羟乙基皂仁胶水溶胶和凝胶 体系流变性的研究

## ——不含交联剂溶胶体系的粘度\*

杨昌美 陶云峰\*\* 濮德林 吴大诚

(成都科学技术大学高分子研究所)

### 摘 要

研究了羟乙基皂仁胶水溶胶体系的粘度对浓度、温度和切变速率的依赖性。溶胶的表现粘度进行了非牛顿校正,其表现粘度的切变速率依赖性可用幂律模型描述。采用 Spencer-Dillon 方程求得的体系零切粘度与浓度的关系可用 Onogi 公式描述。对于溶剂和较稀溶液,温度对粘度的影响可用 Andrade 公式描述,但对较浓溶液,此式不再适用。

羟乙基皂仁胶是一种历史悠久、重要的天然高分子化合物。据文献报道<sup>[1,2]</sup>,皂仁胶的化学成分比较复杂,其商品的主要成分是分子量较高的水溶性多糖(约 90Wt%),还包括蛋白质、纤维素和灰分等。

在其广泛的应用中,由羟乙基皂仁胶制得的水基冻胶压裂液<sup>[3]</sup>已用于油气田的开发。皂仁胶主要是作为水的增稠剂使用,因此其溶胶和凝胶体系的粘度和弹性的测定相当重要,具有实际意义。

### 实 验 部 分

#### 1. 仪器和实验条件

粘度测定采用东德制 RV-2 型共轴圆筒旋转粘度计,溶液浓度范围为 0.4—6.55Wt%。溶剂和浓度为 0.2—0.4Wt% 的稀溶液,选用乌氏毛细管粘度计。测定温度为 20—75℃。

#### 2. 羟乙基皂仁胶水溶胶的制备

(1) 溶剂 为避免水质变化影响溶胶的性质,沿用油田实验室习惯,采用配制水,即含  $\text{CaCl}_2$ (0.111g/l)、 $\text{NaCl}$ (0.056g/l)、 $\text{MgSO}_4$ (0.240g/l)、 $\text{K}_2\text{SO}_4$ (0.348g/l) 和  $\text{NaHCO}_3$ (0.252g/l) 等盐类的蒸馏水。

(2) 溶胶 试样为天津塘沽区合成农药厂生产的羟乙基皂仁粉,用配制水作溶剂。溶

\* 1982 年 10 月 12 日收到。

\*\* 本校 1982 年毕业生。

液中添加 0.3% (体积比) 的甲醛溶液 (浓度为 36.31%) 作防腐剂。

## 结 果 与 讨 论

### 1. 切变速率的非牛顿校正

采用共轴圆筒旋转粘度计测定时, 圆筒间隙中非牛顿流体的切变速率不再为常数, 须进行校正<sup>[4]</sup>。本工作选用 Krieger 和 Maron<sup>[5]</sup> 的“单内筒法” (Single-bob method)。按照这一方法, 校正后的壁切变速率  $\dot{\gamma}_w$  与按牛顿流体计算的壁切变速率  $\dot{\gamma}_n$  之间有下列关系

$$\dot{\gamma}_w = \dot{\gamma}_n \left[ 1 + K_1 \frac{d \log \phi}{d \log \tau_w} + K_2 \left( \frac{d \log \phi}{d \log \tau_w} \right)^2 \right] \quad (1)$$

式中  $\phi$  是按牛顿流体计算的表观流度,  $\tau_w$  是壁切应力;  $K_1$  和  $K_2$  是取决于外筒半径  $R_e$  与内筒半径  $R_i$  之比  $s$  的仪器常数, 有

$$K_1 = (s^2 - 1/2s^2) \cdot [1 + 2/3(\ln s)] \quad (2)$$

$$K_2 = [(s^2 - 1)/6s^2] \ln s \quad (3)$$

### 2. 表观粘度对切变速率依赖性

在恒定温度 (20℃) 下, 羟乙基皂仁胶水溶胶表观粘度随切变速率变化的结果如图 1。可见在较高切变速率下, 表观粘度  $\eta_a$  的切变速率依赖性可用幂律模型加以表示, 即

$$\eta_a = K \dot{\gamma}^{n-1} \quad (4)$$

实验所得不同浓度下的  $K$  和  $n$  值列于表 1。

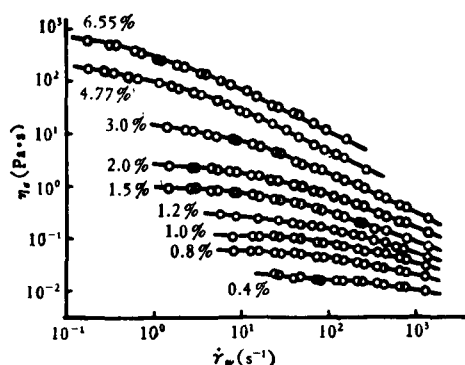


图 1 不同浓度的羟乙基皂仁胶水溶胶表观粘度随切变速率的变化 (20℃)

表 1 不同浓度 (Wt%) 下的  $K$  (Pa·s<sup>n</sup>) 和  $n$  值 (20℃)

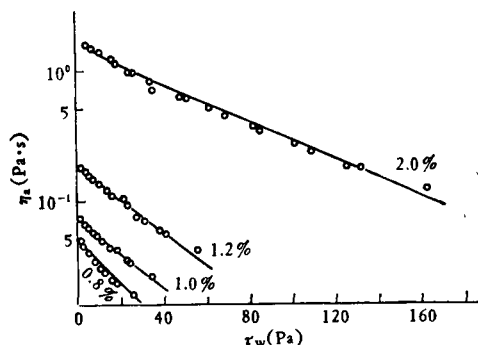
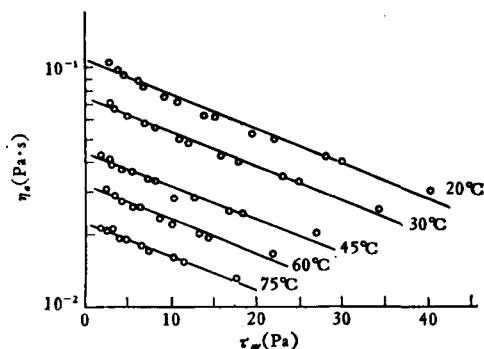
| C                                     | 0.6      | 0.8      | 1.0      | 1.2      | 1.5     | 2.0     | 2.5     | 3.0     | 4.77    | 6.55  |
|---------------------------------------|----------|----------|----------|----------|---------|---------|---------|---------|---------|-------|
| K                                     | 0.111    | 0.331    | 0.489    | 1.47     | 3.58    | 11.1    | 27.8    | 48.9    | 166     | 419   |
| n                                     | 0.715    | 0.635    | 0.621    | 0.523    | 0.475   | 0.391   | 0.313   | 0.275   | 0.234   | 0.217 |
| $\dot{\gamma}$ 的范围 (s <sup>-1</sup> ) | 122—1325 | 122—1333 | 122—1334 | 122—1339 | 74—1348 | 74—1368 | 74—1362 | 50—1399 | 5.5—286 | 6—159 |

### 3. 零切粘度对表观粘度切应力依赖性

零切粘度是聚合物体系流变性的重要表征量。本工作选用 Spencer-Dillon<sup>[6]</sup> 的经验公式

$$\eta_a = \eta_0 e^{-\frac{\tau}{b}} \quad (5)$$

式中  $b$  为常数。用  $\lg \eta_a$  对切应力  $\tau$  作图, 外推到  $\tau = 0$ , 求得零切粘度值  $\eta_0$ , 由直线斜率可计算出  $b$  值。图 2、3 分别为不同浓度及在不同温度下  $\lg \eta_a - \tau$  的关系。其零切粘度数值列于表 2。实验数据表明, 对于同一浓度的溶胶, 不同温度下确定的  $b$  值, 在实验误差范围内为一常数; 但在同一温度下, 不同浓度的溶胶, 随浓度增大,  $b$  值有明显地增加。

图2 30℃时不同浓度溶胶  $\lg \eta_0 - \tau$  关系图3 1.0 Wt% 溶胶在不同温度下的  $\lg \eta_0 - \tau$  关系表2 不同温度下的零切粘度  $\eta_0$  和表观粘流活化能  $E_0$  随溶胶浓度  $C$  的变化

| $\eta_0$ (Pa·s) / $C$ (Wt%) / $T$ (°C) | 水*        | 配制水**   | 0.2**   | 0.3**   | 0.4**   | 0.6   | 0.8   | 1.0   | 1.2   | 1.5   | 2.0   | 3.0  | 4.77 | 6.55 |
|----------------------------------------|-----------|---------|---------|---------|---------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|------|------|------|
| 20                                     | 0.001002  | 0.00101 | 0.00325 | 0.00543 | 0.00911 | 0.034 | 0.078 | 0.106 | 0.267 | 0.712 | 2.34  | 16.0 | 177  | 910  |
| 30                                     | 0.0007975 | 0.00080 | —       | —       | —       | 0.022 | 0.051 | 0.074 | 0.190 | 0.485 | 1.58  | —    | —    | 411  |
| 45                                     | 0.0005960 | 0.00060 | —       | —       | —       | 0.013 | 0.033 | 0.043 | 0.112 | 0.306 | 0.980 | —    | —    | 245  |
| 60                                     | 0.0004665 | 0.00047 | —       | —       | —       | 0.011 | 0.024 | 0.033 | 0.083 | 0.211 | 0.668 | —    | —    | 180  |
| 75                                     | 0.0003781 | 0.00038 | —       | —       | —       | 0.008 | 0.017 | 0.022 | 0.054 | 0.142 | 0.452 | —    | —    | 119  |
| $E_0$ (kJ/mol)                         | 15.0      | 15.0    |         |         |         | 21.3  | 23.3  | 23.8  | 24.3  | 24.5  | 25.0  | —    | —    | —    |

\* 根据文献[7]。

\*\* 配制水和浓度为0.2—0.4%的稀溶液,测定中切变速率很低,且非牛顿性也可忽略,其粘度可近似认为零切粘度。

#### 4. 粘度对溶胶浓度的依赖性

用零切粘度  $\eta_0$  对溶胶浓度  $C$  作双对数图,可得一条平滑曲线,曲线斜率随浓度增大而增加,当溶液浓度超过某一临界值后,曲线渐近于一条直线(见图4)。此时,零切粘度  $\eta_0$  和  $C$  的关系可用 Onogi 等<sup>[8]</sup>的经验公式描述,即:

$$\eta_0 = K' C^\alpha M^\beta \quad (6)$$

式中  $M$  为平均分子量,在本实验中为常数,  $K'$ 、 $\alpha$ 、 $\beta$  为经验常数。本实验所得  $\alpha = 4.8$ , 与文献报道过的其它体系  $\alpha$  值范围(4—5.6)一致<sup>[9]</sup>。

按照 Vinogradov 等<sup>[10]</sup>提出的方法,当用粘度差  $\eta_0 - \eta_s$  ( $\eta_s$  为溶剂粘度)对浓度  $C$  作双对数图时,  $\eta_0 - \eta_s$  对  $C$  的依赖性可得到两条直线(见图5)。两条直线的交点所对应的浓度  $C_c$  即为临界浓度,实验求得羟乙基皂仁胶水溶液体系的  $C_c$  约为 1.0%, 上述结果用公式可表示为:

$$\eta_0 - \eta_s = K'' C^\alpha \quad (7)$$

式中  $K''$  为经验常数;当  $C > C_c$  时,  $\alpha = 4.8$ ; 当  $C < C_c$  时,  $\alpha = 2.6$ 。

在不同切变速率下用  $(\eta_a - \eta_s)$  对浓度  $C$  作双对数图,得到十分有趣的结果(见图

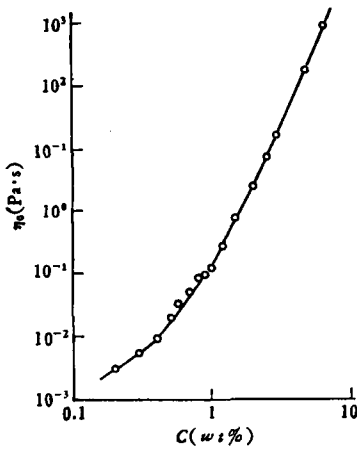


图 4 零切粘度  $\eta_0$  与溶胶浓度  $C$  的关系(20℃)

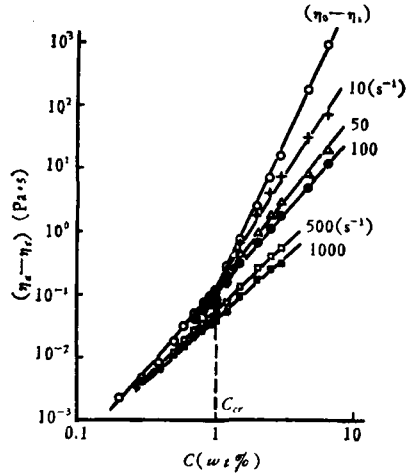


图 5 不同切变速率下的粘度差  $(\eta_a - \eta_s)$  与浓度  $C$  的关系(20℃)

5). 可用与(7)式相似的关系表示。当  $\dot{\gamma} < 100(s^{-1})$  时,有临界浓度现象发生,且有  $C_{cr} = 1.0\%$ ; 当  $\dot{\gamma} \geq 100(s^{-1})$  时,临界浓度不再明显存在,  $\lg(\eta_a - \eta_s) - \lg C$  关系成为单一的直线,图 5 中各直线的斜率列于表 3。

表 3 不同切变速率下的  $\alpha$  值

| 切 变 速 率 $(s^{-1})$ |              | 0   | 10  | 50  | 100 | 500 | 1000 |
|--------------------|--------------|-----|-----|-----|-----|-----|------|
| $\alpha$ 值         | $C < C_{cr}$ | 2.6 | 2.6 | 2.6 | 2.6 | 2.2 | 2.0  |
|                    | $C > C_{cr}$ | 4.8 | 3.3 | 2.7 |     |     |      |

一般认为,增大分子量与溶液浓度对溶液流变性质有相似的效应。切变速率  $\dot{\gamma}$  对  $\lg \eta_a - \lg M$  关系的影响已有文献报道<sup>[8,10]</sup>,与本文结果(图 5)比较,可以发现某种相似性,要更深刻揭示二者的异同。有待进一步研究。

### 5. 溶胶粘度对温度的依赖性

浓度为 1.2% 的溶胶在不同温度下其表观粘度的切变速率依赖性示于图 6。温度对其它不同浓度溶胶的  $\eta_a - \dot{\gamma}$  关系也有类似的影响。

对于不同浓度的溶胶,采用  $\lg \eta_0$  对  $1/T$  作图,可得到图 7 所示的关系。由该图可知,纯溶剂和较稀溶液的  $\lg \eta_0 - 1/T$  关系服从 Andrade 公式

$$\eta_0 = B \cdot e^{E_0/RT} \tag{8}$$

式中  $R$  为气体常数;  $E_0$  是粘流活化能,可根据作图所得直线的斜率计算。从图 7 还可见到,对浓度较高的溶胶,  $\lg \eta_0 - 1/T$  的关系呈明显的曲线,也说明浓溶液不适用于(8)式<sup>[8]</sup>。

对于浓度较低的溶胶,采用表观粘度  $\eta_a$  代替式(8)的  $\eta_0$ ,也可进行类似的处理。对同温度下的  $\eta_a$  可选用在恒定切应力  $\tau$  或恒定切变速率  $\dot{\gamma}$  下的值,相应求出活化能分别定义为  $E_\tau$  和  $E_{\dot{\gamma}}$  值<sup>[11]</sup>。本工作求出了二种浓度的  $E_0$ 、 $E_\tau$  和  $E_{\dot{\gamma}}$  值列于表 4。

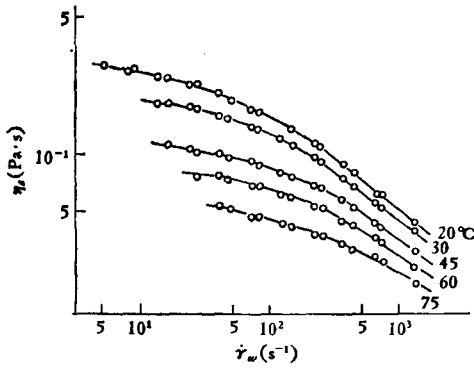


图6 浓度为1.2Wt%溶胶对  $\lg \eta_a - \lg \dot{\gamma}$  曲线的影响

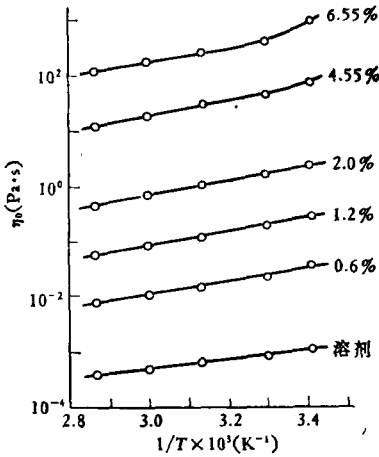


图7 零切粘度  $\eta_0$  对温度的依赖关系

表4 二种浓度溶胶的  $E_0$ 、 $E_r$  和  $E_f$  值

| $E(\text{kJ/mol})$<br>$\dot{\gamma}$ 或 $\tau$<br>$C(\text{Wt}\%)$ | $\dot{\gamma}$ 和 $\tau$ | $\dot{\gamma}(\text{s}^{-1})$ |      |      |      |      | $\tau(\text{Pa})$ |      |      |      |
|-------------------------------------------------------------------|-------------------------|-------------------------------|------|------|------|------|-------------------|------|------|------|
|                                                                   |                         | 0                             | 10   | 50   | 100  | 500  | 1000              | 1    | 5    | 10   |
| 0.6                                                               | 21.3                    | —                             | —    | —    | 15.7 | 14.8 | 21.3              | 21.4 | 21.5 | 22.0 |
| 2.0                                                               | 24.3                    | 20.9                          | 17.9 | 13.4 | 9.6  | 8.0  | 25.0              | 25.0 | 25.0 | 24.5 |

参 考 文 献

[1] Whistler, R. L., "Industrial Gums", Academic Press, New York and London, 1973, p. 332.

[2] Davidson, R. L., "Handbook of Water-Soluble Gums and Resins", McGraw-Hill Book Company, New York, 1980, p. 14-8—14-14.

[3] 朱兆明、向世琪、连胜江、徐 僖、濮德林、霍军军, "中国力学学会第二届多相流体力学、非牛顿流体力学、物理-化学流体力学学术会议论文汇编", 1982, No. 039.

[4] Krieger, I. M., "Proc. 5th Int. Cong. Rheology", Univ. Tokyo Press, Tokyo, 1969, Vol. 1, p. 511.

[5] Krieger, I. M. and Maron, S. H., *J. Appl. Phys.*, 1954, 25, 72.

[6] Spencer, R. S. and Dillon, R. E., *J. Colloid Sci.*, 1949, 4, 241.

[7] Weast, R. C., "Handbook of Chemistry and Physics", CRC Press, 1974, F-49.

[8] 范克雷维伦, D. W., "聚合物的性质——性质的估算及其与化学结构的关系", 科学出版社, 北京, 1981, p. 263—294.

[9] Onogi, S. et al., *J. Polym. Sci., Part C*, 1966, 15, 381.

[10] Vinogradov, G. V. et al., "Rheology of Polymer—Viscoelasticity and Flow of Polymers", Mir Publishers Moscow, 1980, p. 186; 178.

[11] Philippoff, W. and Gaskins, F. H., *J. Polym. Sci.*, 1956, 21, 205.

## RHEOLOGICAL PROPERTIES OF WATER-BASED SOL AND GEL SYSTEMS OF HYDROXYETHYL ZAORENJIAO

### I. VISCOSITIES OF SOL SYSTEMS WITHOUT CROSSLINKING AGENTS

Yang Changmei, Tao Yunfeng, Pu Delin and Wu Dacheng  
(Polymer Research Institute, Chengdu University of Science and Technology)

#### ABSTRACT

The dependences of rheological properties on concentration, temperature and shear rate have been investigated experimentally for the water-based sols of hydroxyethyl zaorenjiao (i.e. the gum from Chinese honey locust bean). The apparent viscosity of the sol as a non-Newtonian fluid was modified by means of the single-bob method. Over the higher shear rates used, the variation of apparent viscosity with the shear rate for the fluids can be described quite accurately by the power law model. It has been shown that the relationship between the zero-shear viscosity obtained according to Spencer-Dillon equation and the concentration can be represented by the Onogi formula. For the solvent (water containing a certain amount of salts) and the dilute (0.6—2.0%) solutions, the temperature effect of zero-shear viscosity obeys Andrade's equation. For the more concentrated solutions, however, the experimental data was not in agreement with Andrade's equation.