

黄原胶水凝胶的分子网络模型*

徐 臻 昉

(浙江大学化工系, 杭州 310027)

许 元 泽

(中国科学院化学研究所, 北京 100080)

摘 要

本文结合二次采油中作为压裂液的黄原胶水凝胶, 从其成胶机理着手分析, 以 Carreau-Bird 模型为基点, 在分子网络模型中引进了吸附反应动力学项以及计及流体触变性质的函数 $f(t)$, 并把自由链、迷向链及破碎网络对应力的贡献模拟成牛顿性, 从而导出本构方程。方程中的参数值由凝胶的粘弹性性质及非线性物质函数决定, 用有约束的优化方法进行优化后得到, 模型计算的结果与实验数据大致相符。

关键词 黄原胶、分子网络模型

60年代 Lodge^[1] 提出了拟橡胶流体的分子网络理论, 并成功地解释了聚合物浓溶液及熔体的许多流变学性质。然而, 它在定量描述上招致了失败。为了解决这一问题, Carreau, Yamamoto, Tanner, Kaye, Bird 等流变学理论家对 Lodge 的网络理论作了深入细致的探讨, 并建立了各自的本构方程^{[2],[3]}。他们所作的改进主要集中在两个方面: (1)引入网络缠结点“滑移”的概念, 即认为缠结点网络的质心并不随宏观流体速度运动, 它们之间存在相对“滑移”, 这一概念即是所谓的非仿射形变, (2)假设网络缠结点的产生和消失速率是某些运动学或动力学张量的不变量, 诸如 $\mathbf{t}, \mathbf{r}, \dot{\mathbf{r}}: \dot{\mathbf{r}}, \mathbf{t}, (\mathbf{r} \cdot \dot{\mathbf{r}})$ 等的函数。通过这样的修正, 确实得到一些较为满意的本构方程。如 Carreau-Bird 模型, 其应力张量表达式类似于 K-BKZ 型。但这些改进似乎均未超出 Oldroyd 型本构方程的范畴。

迄今为止的文献报道中, 对凝胶分子模型的研究所见甚少, 只有 Chu 等人^[4]最近对改性瓜胶 (HPG) 建立了分子网络模型。但笔者认为在这模型中混淆了两个时间概念, 一个是制备时间, 另一个是流体流动的时间。前者反映了流体凝胶化的进程, 是一个宏观, 静态意义上的时间, 而后者只有在流体受形变时才存在。而这一模型中两者未作区分, 而是笼统地均作形变时间处理。而且在 $t = 0$ 时, 认为 $\mathbf{t} = \mathbf{0}$, 显然是不合理的。再者, 模型中参数是如何确定亦未作说明。

本文的目的是根据黄原胶的成胶机理分析、结构特点, 选择合适的分子网络模型, 以

* 中国科学院高分子物理开放实验室和浙江省自然科学基金资助课题;

本刊 1989 年 6 月 17 日收到。

建立能为定量描述其流变性质的本构方程。同时亦为进一步的流动计算,管道阻力降计算及渗流计算提供较为合适的流变学状态方程,以弥补凝胶本构方程方面的欠缺。

分子网络模型

在黄原胶水凝胶的形成过程中,由于加入了交联剂,故产生了络合交联点。这种交联点的强度低于橡胶中的固定交联点的强度,但高于一般物理作用力所形成的缠结点的强度。因此在本文的处理中,我们将缠结点分成相应的两类,它们在凝胶形变过程中起着不同的作用,但它们均是暂时的。

在应力张量的表达式中,我们以 Carreau-Bird 模型为起点,这是因为这一模型中偏应力张量可以精确地表示出,物质函数可通过分析方法获得。并且假设自由链、迷向链及破碎网络对应力的贡献符合牛顿行为,可用下式表示:

$$\underline{\tau}^{(\infty)} = \eta_{\infty} \dot{\underline{\gamma}} \quad (1)$$

这样,凝胶体系的应力张量归结为:

$$\underline{\tau} = \eta_{\infty} \dot{\underline{\gamma}} + \sum_{j=1}^{\infty} \int_{-\infty}^t n_{ii'j} k T \underline{\gamma}_{[0]}(t, t') dt' \quad (2)$$

其中 $n_{ii'j}$ 包括物理缠结、络合交联链段的贡献。

剩下的问题是如何确定 $n_{ii'j}$ 。 $n_{ii'j}$ 有两部分构成,第一部分存在于浓溶液中,其结果已由 Bird-Carreau 等^[2]求得,见下式:

$$n_{ii'j}^{(p)} k T = \hat{n}_j^{(p)} / \hat{\lambda}_j^{(p)^2} e^{-(t-t')/\hat{\lambda}_j^{(p)}} \quad (3)$$

第二部分是由于加入金属离子 Cr^{3+} 后形成的络合交联链段,这部分只有在加入 Cr^{3+} 后存在,在受形变后它不仅与形变速率有关,而且还与形变时间有关,表现出某些触变性质,其守恒方程为:

$$\frac{\partial}{\partial t'} n_{ii'j}^{(c)} + \hat{\lambda}_j^{(c)-1} n_{ii'j} = 0 \quad (4)$$

初始条件涉及到吸附反应,由于金属离子吸附在羧基的氧上是分子链间相互交联的先兆,但并不是每一个吸附点都能形成交联点,因此我们将考虑形成交联点的“有效”吸附点,这样链链碰撞形成交联的概率正比例于吸附在氧上的总吸附点的分率,根据吸附动力学理论,一般的吸附反应均为一级反应。设 S 表示吸附点分率,则有:

$$dS/d\tau = K(1 - S) \quad (5)$$

式中 $1/K$ 表示吸附反应时间常数,因 $\tau = 0$ 时 $S = 0$, 故:

$$S = 1 - e^{-K\tau} \quad (6)$$

由于黄原胶水凝胶在受形变前,化学反应早已开始,故方程(4)的初始条件中含有 S , 假设符合下述规律:

$$n_{ii'j}^{(c)} k T = \frac{\hat{\eta}_j^{(c)}}{\hat{\lambda}_j^{(c)^2}} (1 - e^{-K\tau}) f(t') \quad (7)$$

对方程(4)进行求解并利用上面的初始条件,最后可得:

$$n_{ii'j}^{(c)} k T = \hat{\eta}_j^{(c)} / \hat{\lambda}_j^{(c)^2} (1 - e^{-K\tau}) f(t') e^{-(t-t')/\hat{\lambda}_j^{(c)}} \quad (8)$$

上式中还剩下 $f(t')$ 的函数形式尚未确定, 这一函数形式如何确定将影响到流体的触变性, 但必须满足: 在 $t' = 0$ 时, $f(t') = 1$, 且为 t' 的减函数。在本文中我们尝试选择:

$$f(t') = e^{-\alpha t'} \quad (9)$$

其中 $1/\alpha$ 为形变诱导引起的缠结链段解脱时间常数。

综合上面的推导结果, 最后可得总偏应力张量的表达式为:

$$\begin{aligned} \underline{\tau} = & \eta_{\infty} \dot{\gamma} + \sum_{j=1}^{\infty} \int_{-\infty}^t \frac{\hat{\eta}_j^{(p)}}{\hat{\lambda}_j^{(p)^2}} e^{-(t-t')/\hat{\lambda}_j^{(p)}} \underline{\gamma}_{[0]}(t, t') dt' \\ & + \sum_{j=1}^{\infty} \int_0^t \frac{\hat{\eta}_j^{(c)}}{\hat{\lambda}_j^{(c)^2}} (1 - e^{-K\tau}) e^{-\alpha t'} e^{-(t-t')/\hat{\lambda}_j^{(c)}} \underline{\gamma}_{[0]}(t, t') dt' \end{aligned} \quad (10)$$

流变性质的预测和讨论

在上面所导得的本构方程中含有参数常数 $\hat{\eta}_j(\dot{\gamma})$, $\hat{\lambda}_j(\dot{\gamma})$, 两者如何确定对流变学性质的预测是否符合实际情况起着重要的作用。这里我们仍沿用 Bird 等^[2]的假设:

$$\begin{cases} \hat{\eta}_j(\dot{\gamma}) = n_j h_j(\dot{\gamma}) \end{cases} \quad (11)$$

$$\begin{cases} h_j(\dot{\gamma}) = \frac{1}{1 + \beta_j (\lambda_j \dot{\gamma})^{m_j}} \end{cases} \quad (12)$$

因模型中存在两种不同的缠结网络, 故 $h_j(\dot{\gamma})$ 的形式中指数 m_j 将不同。为减少计算工作量, 假设 $\hat{\lambda}_j$ 与 $\dot{\gamma}$ 无关, 即为 λ_j 。这样, 参数常数 η_{∞} , λ_j , η_j 及 K , α 可通过小振幅振荡流确定, 而 β_j , m_j 将由定常剪切流实验数据确定。这些性质的测定均在中科院化学所的 Rheometric 605 力学谱仪上进行, 整个测定过程均由计算机自动控制。

1. 参数常数的确定

对小振幅振荡流, 应变率张量仅有一个分量 $\dot{\gamma}_{yx} = \dot{\gamma}^0 R_e \{e^{i\omega t}\}$, 其余均为零。则有限变形梯度张量亦只有一个分量不为 0, 即:

$$\dot{\gamma}_{[0]yx} = \frac{\dot{\gamma}^0}{\omega} (\sin \omega t' - \sin \omega t) \quad (13)$$

在线性粘弹性范围内, 缠结动力学和物质函数与 $\dot{\gamma}^0$ 无关, 仅依赖于频率 ω 。因此模型可得到简化, 当 $\dot{\gamma} \rightarrow 0$ 时, $h_j(\dot{\gamma}) \rightarrow 1$ 。将非零有限变形张量(13)及 $\dot{\gamma}_{yx}$ 代入偏应力张量的表达式(10)中, 并利用简化条件, 积分后可得到 η' , η'' 分别如下:

$$\eta' = \eta_{\infty} + \sum_{j=1}^{\infty} \frac{\eta_j^{(p)}}{1 + (\lambda_j^{(p)} \omega)^2} + \sum_{j=1}^{\infty} \frac{\eta_j^{(c)} (1 - e^{-K\tau})}{(1 - \alpha \lambda_j^{(c)})^2 + (\lambda_j^{(c)} \omega)^2} e^{-\alpha t} \quad (14)$$

$$\begin{aligned} \eta'' = & \sum_{j=1}^{\infty} \frac{\eta_j^{(p)} \lambda_j^{(p)} \omega}{1 + (\lambda_j^{(p)} \omega)^2} + \sum_{j=1}^{\infty} \frac{\eta_j^{(c)} (1 - e^{-K\tau})}{\lambda_j^{(c)} (1 - \alpha \lambda_j^{(c)})} \\ & \cdot \left[\frac{\lambda_j^{(c)^2} \omega}{(1 - \alpha \lambda_j^{(c)})^2 + (\lambda_j^{(c)} \omega)^2} e^{-\alpha t} - \frac{1}{\omega} e^{-t/\lambda_j^{(c)}} \right] \end{aligned} \quad (15)$$

对定常剪切流, 其相应的应变率为:

$$\underline{\dot{\gamma}} = \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \dot{\gamma} \quad (16)$$

则有限变形梯度张量 $\underline{\gamma}_{[0]}$ 为:

$$\underline{\gamma}_{[0]} = - \begin{pmatrix} \dot{\gamma}^2(t-t')^2 & \dot{\gamma}(t-t') & 0 \\ \dot{\gamma}(t-t') & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (17)$$

将(16),(17)代入(10),再经积分,整理后可得到粘度函数 $\eta(\dot{\gamma})$ 及第一、二法向应力差系数 $\phi_1(\dot{\gamma})$, $\phi_2(\dot{\gamma})$, 它们分别为:

$$\begin{aligned} \eta(\dot{\gamma}) = & \eta_{\infty} + \sum_{j=1}^{\infty} \eta_j^{(p)} h_j^{(p)} + \sum_{j=1}^{\infty} \frac{\eta_j^{(c)} h_j^{(c)}}{\lambda_j^{(c)^2} (1 - e^{-K\tau})} \\ & \cdot \left\{ - \frac{\lambda_j^{(c)}}{1 - \alpha \lambda_j^{(c)}} t e^{-t/\lambda_j^{(c)}} \right. \\ & \left. + \left(\frac{\lambda_j^{(c)}}{1 - \alpha \lambda_j^{(c)}} \right)^2 (e^{-\alpha t} - e^{-t/\lambda_j^{(c)}}) \right\} \end{aligned} \quad (18)$$

$$\begin{aligned} \phi_1(\dot{\gamma}) = & 2 \sum_{j=1}^{\infty} \eta_j^{(p)} h_j^{(p)} \lambda_j^{(p)} + \sum_{j=1}^{\infty} \frac{\eta_j^{(c)} h_j^{(c)}}{\lambda_j^{(c)^2} (1 - e^{-K\tau})} \\ & \cdot \left\{ - \frac{\lambda_j^{(c)}}{1 - \alpha \lambda_j^{(c)}} t^2 e^{-t/\lambda_j^{(c)}} - 2 \left(\frac{\lambda_j^{(c)}}{1 - \alpha \lambda_j^{(c)}} \right)^2 t e^{-t/\lambda_j^{(c)}} \right. \\ & \left. + 2 \left(\frac{\lambda_j^{(c)}}{1 - \alpha \lambda_j^{(c)}} \right)^3 (e^{-\alpha t} - e^{-t/\lambda_j^{(c)}}) \right\} \end{aligned} \quad (19)$$

$$\phi_2(\dot{\gamma}) = 0 \quad (20)$$

在上述的物质函数中含有流动时间 t , 这一项所反映的是流体的触变性。在实验中, 流体受形变的时间约为 1 min. 因此模型中的时间 t 取 1 min.

为减少计算工作量, 选取适当项的松弛时间是必要的。假设物理缠结网络的 $\lambda_j^{(p)}$ 取两个, 络合交联网络的 $\lambda_j^{(c)}$ 取一个。这样共有 14 个参数。利用 η' 的实验数据进行参数优化, 可得如下的参数值(见表 1)

表 1 线性粘弹性参数

参数	η_{∞} (N·S/m ²)	$\eta_1^{(p)}$ (N·S/m ²)	$\eta_2^{(p)}$ (N·S/m ²)	$\eta_1^{(c)}$ (N·S/m ²)	$\lambda_1^{(p)}$ (s)	$\lambda_2^{(p)}$ (s)	$\lambda_1^{(c)}$ (min)	K (h ⁻¹)	α (min ⁻¹)
优化值	0.01513	0.04326	0.43469	10.2226	0.02618	0.49684	0.24977	0.28961	0.05236

上述优化结果中物理缠结网络部分与文献^[9]所报道的结果相接近, Chu 等人^[4]对改性瓜胶进行探讨, 得到其最大的松弛时间为 $\lambda = 4.078s$, 而黄原胶水凝胶为 $\lambda = 14.987s$, 远高于改性瓜胶水凝胶, 这是因为黄原胶水凝胶的凝胶强度远大于改性瓜胶。因此可以认为这些结果在物理意义上说是合理的。

对参数函数 h_i 中的参数常数 $\beta_1, \beta_2, \beta_3$ 及 m, m' 采用定常剪切流动粘度函数进行优化后得到的结果列于表 2, 从表中可发现 $\beta_1 = \beta_2$, 这样使参数常数的总数减少至 13 个。引入 β_i 的原因是考虑到定常剪切流与小振幅振荡流的差别。在小振幅振荡流中流体表现的是线性粘弹性性质, 而定常剪切流中所表现的是非线性性质。因此造成起重要作用的松弛时间的不同, 故 β_i 实际上反映了分子结构对此两种流动的响应上的差异。

表 2 h_i 中的参数 β_i 及 m_i

参数	β_1	β_2	β_3	m	m'
优化值	0.0275	0.0275	0.0173	1.86	2.0

2. 模型计算的结果与实验结果的比较

用上述优化后的参数计算黄原胶水凝胶的流变性质, 结果见图 1 至图 3, 从图 1 中可看出, η' 的计算结果与实验点符合得较好, 而 η'' 的预测值低于实验值, 但基本上相吻合。这是因为在参数优化时, 我们采用的函数是 η' , 故 η' 的计算结果优于 η'' 。图 2、图 3 计算的是定常剪切流中的物质函数。从图 2 中可看出 η 值与实验结果相符合。对于 ϕ_1 , 由于受仪器测定上限的限制, 故无法获得其数据。因此这里将不作比较。图 2 还比较了 η 与 $|\eta^*|$, 发现 η 比 $|\eta^*|$ 大许多, 说明黄原胶的流变性质不符合 Cox-Merz 规律。这也间接说明了 β 远小于 1, m 及 m' 低于 2 的原因。

图 2 所显示的粘度函数 η 随 $\dot{\gamma}$ 的变化与通常的溶液不同, 它虽然同样可划分成三个区域, 但在幂律区可明显地发现具有不同的幂律指数。造成这一现象的原因是相当复杂的。这里我们尝试从黄原胶水凝胶在受剪切形变过程中所发生的结构变化加以解释。黄原胶水凝胶中的配合络合交联点仍是“弱凝胶点”。在一定时间内受到一定的剪切应变变量

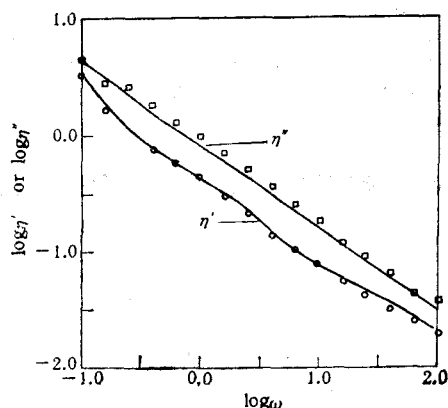


图 1 模型计算的小振幅振荡剪切流中物质函数 η' , η'' 与实验结果的比较

后自动解开交联点, 而且黄原胶分子链为半刚性链, 这样使连接两网络缠结点之间的链段沿剪切方向迅速取向, 这两个因素共同作用, 造成在幂律区域的第一阶段粘度急剧下降, 随后只是缠结点的损耗速率大于产生速率, 于是导致粘度继续下降, 但比第一阶段稍缓

慢。值得注意的是当 $\dot{\gamma} \rightarrow \infty$ 时, $\eta \rightarrow 15\text{cp}$ 。这一结果与 Whitcomb^[6] 所报道的在水中加入 1% 的黄原胶, 在高 $\dot{\gamma}$ 下 $\eta \rightarrow 10\text{cp}$ 的结果相接近。这也间接说明了这一模型具有较合理的预测结果。

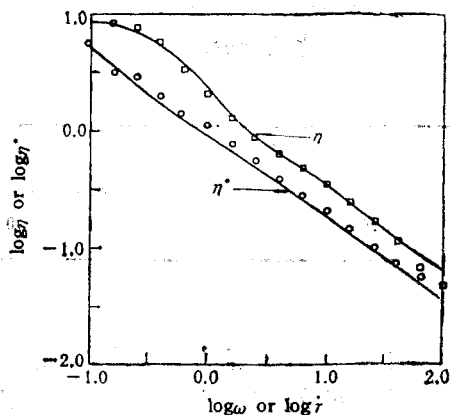


图2 模型预测的定常剪切流动中粘度函数与实验结果的比较

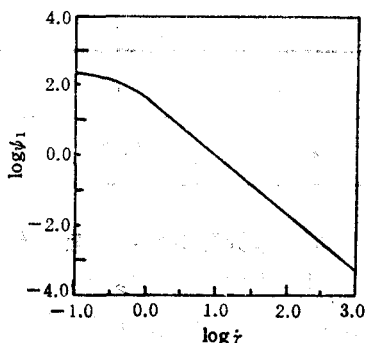


图3 模型计算的 ψ_1

虽然这一模型对 η , 线性粘弹性性质有较好的预测性, 但这只能局限于成胶后的情况。而且模型中未考虑网络缠结点的滑移运动, 致使第二法向应力差 $N_2 = 0$ 。纵然存在这些缺点, 但这一模型的建立为凝胶本构方程的进一步探索提供了一个理论依据。

参 考 文 献

- [1] Lodge, A. R., "Elastic Liquids", Academic New York, 1964.
- [2] Bird, R. B., Hassager, O., Curtiss, C. F., Armstrong, R. C., "Dynamics of Polymeric Liquids", Vol. 2 Kinetic Theory, John Wiley, New York, 1977.
- [3] Bird, R. B., Hassager, O., Curtiss, C. F., Armstrong, R. C., "Dynamics of Polymeric Liquids", Vol. 2 Kinetic Theory, John Wiley, New York, 1987.
- [4] Chu, A. S., Prud'homme, R. K., *J. Non-Newtonian Fluid Mech.*, 1987, 22, 207—218.
- [5] Thurston, G. B., Pope, G. A., *J. Non-Newtonian Fluid Mech.*, 1981, 9, 69—78.
- [6] Whitcomb, P. J., *J. Rheology*, 1978, 22(5), 493—505.

MOLECULAR NETWORK MODEL OF XANTHAN GUM

XU Zhenfang

(Dept. of Chem. Eng., Zhejiang University, Hangzhou 310027)

XU Yuanze

(Institute of Chemistry, Academia Sinica, Beijing 100080)

ABSTRACT

In the paper, we took the xanthan gum, which is widely used in the oil-recovery industry as the "fracturing fluid", as an example and analysed the mechanism of its gelling. Introducing the adsorption reaction and thixotropic function $f(t)$ into the molecular network model and

assuming the contribution of the broken pieces of network, the free and stray chains to the total stress tensor to be Newtonian, we obtained a constitutive equation on the basis of the Carreau-Bird model. The parameters in the constitutive equation were estimated and optimized according to the experimental data of the linear viscoelasticity and non-linear material functions of the xanthan gum by using the tolerable multi-surface-body gradient method with constrained conditions. This model can predict the rheological properties which are in agreement with those of the xanthan gum. It is obviously found that the shear viscosity and complex one of the xanthan gum do not obey the Cox-Merz rule in the range of shear rates of these experiments.

Key words Network model, Xanthan gum