

中等浓度表面活性剂溶液流变特性的实验研究

马宁, 魏进家

(西安交通大学动力工程多相流国家重点实验室, 710049, 西安)

摘要: 为研究剪切速率和溶液浓度对中等浓度表面活性剂溶液流变特性的影响, 在 25 °C、1~300 s⁻¹ 剪切速率范围内, 对质量分数分别为 0.05%、0.07%、0.10% 和 0.15% 的 CTAC/NaSal 表面活性剂溶液进行稳态模式下的流变测量. 研究表明, 随着表面活性剂浓度的增大, 由剪切诱导转变引起的黏度增稠率依次减小, 当浓度达到某一临界饱和值时不再有剪切诱导转变发生, 该浓度所对应的黏度-剪切速率流变曲线称为最大黏度线. 当浓度低于临界饱和浓度时, 在以临界剪切速率为界的两区域内, 剪切速率-剪切应力流变曲线分别符合对数模型. 从能量的视角分析了剪切诱导结构 (SIS) 可能的形成机理, 指出诱导 SIS 形成的临界能量值本质上是由胶束结构决定的. 从流变的角度指出, 对于中等浓度的表面活性剂溶液, SIS 不再是产生湍流减阻的必要条件.

关键词: 表面活性剂; 流变; 最大黏度线; 剪切诱导结构

中图分类号: TK124 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253-987X(2012)01-0030-05

Experimental Study on Rheological Properties of Semidilute Surfactant Solutions

MA Ning, WEI Jinjia

(State Key Laboratory of Multiphase Flow in Power Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China)

Abstract: In order to investigate the effects of concentration and shear rate on rheological properties of semidilute surfactant solutions, CTAC/NaSal aqueous solutions with four mass fractions of 0.05%, 0.07%, 0.10%, and 0.15% were measured under the conditions of 25 °C and 1-300 s⁻¹. The results show that the viscosity thickening rate caused by shear-induced transition decreases with an increase in the surfactant concentration at the same temperature until a critical saturation concentration arises. When the surfactant concentration is less than the critical saturation concentration, the shear rate-shear stress rheology curve $\sigma(\dot{\gamma})$ satisfies the logarithm law in two regions of 1 s⁻¹ to the critical shear rate and the critical shear rate to 300 s⁻¹. Once the concentration reaches the critical saturation concentration, there is no shear-induced transition and the viscosity curve $\eta(\dot{\gamma})$ at the critical saturation concentration is the maximum viscosity one. The possible formation mechanism of shear-induced structure (SIS) is presented by the shear energy analysis of the system. From the rheology, the SIS is no longer the necessary condition to generate turbulent drag reduction for semidilute surfactant solutions.

Keywords: surfactant; rheology; maximum viscosity curve; shear-induced structure

在湍流流动的流体中添加少量的表面活性剂可使其流动阻力降低 75%, 同时传热效率下降 70% 左

右^[1]. 表面活性剂的这种可以同时降低湍流流动阻力和传热效率的现象被许多学者提及^[2-3],但其机理仍不清晰. 目前普遍认为这种机理和表面活性剂溶液的流变特性密切相关,因此表面活性剂流变特性的研究显得至关重要. 由于表面活性剂特殊的双亲结构:亲油基和亲水基,当表面活性剂溶液浓度大于临界胶束浓度时,表面活性剂分子会在溶液内部形成自组织胶束结构^[4]. 随着表面活性剂浓度的增大,自组织结构依次呈球状胶束^[5]、棒状胶束^[6]、蠕虫状胶束^[7]、网状胶束以及各种液晶相^[8]. 在剪切的作用下,表面活性剂溶液中的自组织胶束结构相互交联形成更大的胶束或者被破坏变为更小的胶束,导致了黏度的增大或者减小. 为了进一步弄清表面活性剂湍流减阻和弱化传热的机理,从而将表面活性剂更好地应用于工业减阻,表面活性剂的流变特性得到了广泛的研究^[4-10].

Dehmouse 等人^[4,9]和 Hu 等人^[6]在稳态模式下分别对 CTAB/NaSal 和 TTAA/NaSal 表面活性剂稀溶液进行了流变测量,指出当剪切速率达到某一临界值时,表面活性剂溶液会出现剪切增稠转变. 大量研究指出,这种剪切增稠转变是由于剪切作用下的表面活性剂溶液内部形成剪切诱导结构(SIS)所导致的. 目前,SIS 被认为是产生湍流减阻和弱化传热的主要原因. 表面活性剂溶液湍流减阻和弱化传热受到表面活性剂种类、浓度、反离子盐比例、温度、壁面切应力和管径等的共同作用,而这些恰恰是影响表面活性剂流变特性的因素.

阳离子表面活性剂不易受水中钙、镁杂质离子的影响,有效减阻温度范围广,是一种备受关注的减阻添加剂. 本文在稳态模式下对中等浓度阳离子表面活性剂 CTAC 进行流变测量,研究剪切速率和浓度对表面活性剂流变特性的影响,为弄清表面活性剂微观结构、流变特性、湍流减阻以及弱化传热之间的关系提供流变方面的实验数据.

1 实验样品与测量装置

1.1 实验样品

实验所用表面活性剂为阳离子表面活性剂十六烷基三甲基氯化铵(CTAC),相对分子质量为 320 g/mol,由厦门先端科技有限公司提供;反离子盐为天津市福晨化学试剂厂提供的水杨酸钠(NaSal),相对分子质量为 160.1 g/mol. 表面活性剂和反离子盐均为质量分数大于 99%的分析纯,未做进一步纯化处理而直接溶于蒸馏水配置等质量浓度的溶液.

溶液经磁力搅拌器充分搅拌后静置至少 96 h,以使溶液达到完全平衡.

1.2 测量装置

流变测量所用的流变仪为美国 TA 公司的 AR 1500ex 流变仪,该流变仪是应力/应变/速率控制流变仪,扭矩 M 范围为 $0.1\ \mu\text{N}\cdot\text{m}\sim 150\ \text{mN}\cdot\text{m}$,剪切速率 γ 范围为 $1.729\times 10^{-6}\sim 5\ 188\ \text{s}^{-1}$. 所选测量夹具为同轴双圆筒夹具,其结构如图 1 所示,尺寸参数见表 1. 双圆筒夹具有两个环形间隙,相对于具有单环形间隙的单圆筒来说,其具有更小的剪切应力系数,这意味着同轴双圆筒可以实现对更低的剪切应力(剪切速率)的测量.

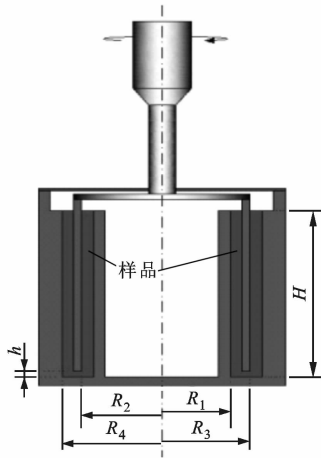


图 1 同轴双圆筒结构示意图

表 1 同轴双圆筒夹具参数

R_1/mm	R_2/mm	R_3/mm	H/mm	h/mm	V/mL
15.1	16	17.5	53	2	11.65

注: $\frac{R_1}{R_2}=\frac{R_3}{R_4}$; V 为药品添加体积.

本文测试所用样品质量分数 w 为 0.05%、0.07%、0.10% 和 0.15%,测试温度为 $25\ ^\circ\text{C}$, γ 范围为 $1\sim 300\ \text{s}^{-1}$. 充分添加样品使其溢过内圆筒,加上盖子防止测量过程中因溶剂蒸发而导致溶液组成的改变. 在测量开始前溶液需要静置 10 min,一方面使添加过程中受到剪切作用的溶液恢复到平衡状态,另一方面使整个溶液均匀地达到测量温度.

本文采用控制应变的稳态测量模式,给转动夹具施加一系列恒定的 γ ,由于表面活性剂为非牛顿流体,故表观黏度 $\eta(\gamma)$ 随剪切而变化. 因为 $\gamma=\sigma(\gamma)/\eta(\gamma)$ 保持常数,所以通过测量稳定的 $\sigma(\gamma)$ 便可获得相应的 $\eta(\gamma)$.

2 实验结果与讨论

2.1 浓度效应与流变方程

图 2a~2d 分别显示了不同质量分数 CTAC/NaSal 溶液表观黏度和剪切应力随剪切速率变化的流变曲线 $\eta(\gamma)$ 、 $\sigma(\gamma)$ 。当 $w < 0.15\%$ 时, $\eta(\gamma)$ 曲线有明显的剪切增稠区域, 并根据临界剪切速率 γ_c 和第二临界剪切速率 γ_s 将整个流变区域划分为 I、II 和 III 3 个区域。这与 TTAA/NaSal^[6] 和 CTAB/NaSal^[4,9] 表面活性剂溶液性质相似。图 2a~2c 所示区域 II 为剪切增稠区域, 表观黏度在 γ_c 处突然增大, 这意味着 SIS 的形成, 至 γ_s 时表观黏度达到最大, 意味着 SIS 达到饱和状态, 其可能的机理如图 3 所示。由于同轴双圆筒的特殊结构, 剪切速率在中间转动圆筒处最大, 向内外两侧静止圆筒依次减小, 所以 SIS 在转动圆筒处最先形成, 如图 3a 所示。由于 SIS 的黏度相比母液较大, 根据 $\sigma(\gamma) = \gamma\eta(\gamma)$, 剪切应力相应地增大, 而增大的剪切应力将导致 SIS 区域向两侧扩展, 如图 3a 中箭头所示。SIS 的扩展将引起剪切应力进一步增大, SIS 和剪切应力之间相互作用最终导致在整个测量区域内形成均一的 SIS, 如图 3a、3b 所示, 这个过程称为正反馈^[9]。区域 II 中表观黏度的增大需要一定的 γ 范围, 如图 2a 所示 $w = 0.05\%$ 的溶液剪切增稠所对应的 γ 范围为 $10 \sim 19.95 \text{ s}^{-1}$ 。这是由于低的 γ 只能形成较小的胶束结构, 如果再增大 γ , 胶束之间频繁剧烈的碰撞为克服相互的排斥作用提供能量, 小的 SIS 结构继续交联形成更大的 SIS, 如图 3b、3c 所示, 直至 γ_s , SIS 在整个测量区域达到饱和, 黏度也达到最大值。当然在不同 γ 的作用下, SIS 在测量区域的扩展和由小到大的交联是同时进行的, SIS 的大小和形状转变并没有一个严格的剪切速率界限。

与区域 II 相反, 区域 I 和 III 的表观黏度均呈下降趋势。导致表观黏度下降的原因有两个: 胶束沿流向各向异性排列和大胶束结构被剪切破坏, 下面分析导致区域 I 和 III 表观黏度下降的机理。以图 2a 为例, γ 为 $1、15.8、158.5 \text{ s}^{-1}$ 时所对应的表观黏度均为 $9.5 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 左右, 分布在不同区域且相差悬殊的 3 个剪切速率对应同一表观黏度。由前面分析可知, 区域 II 的黏度增加是由于 SIS 的形成所导致的, 假设区域 I 和 III 的表观黏度下降均为剪切引起的胶束各向异性排列所导致。在区域 I 中, $\gamma > 1 \text{ s}^{-1}$ 时, 随着剪切速率的增大, 表观黏度会下降。根据 Dehmoune 等人^[4] 的研究结果, 稳态测量模式下, 各剪

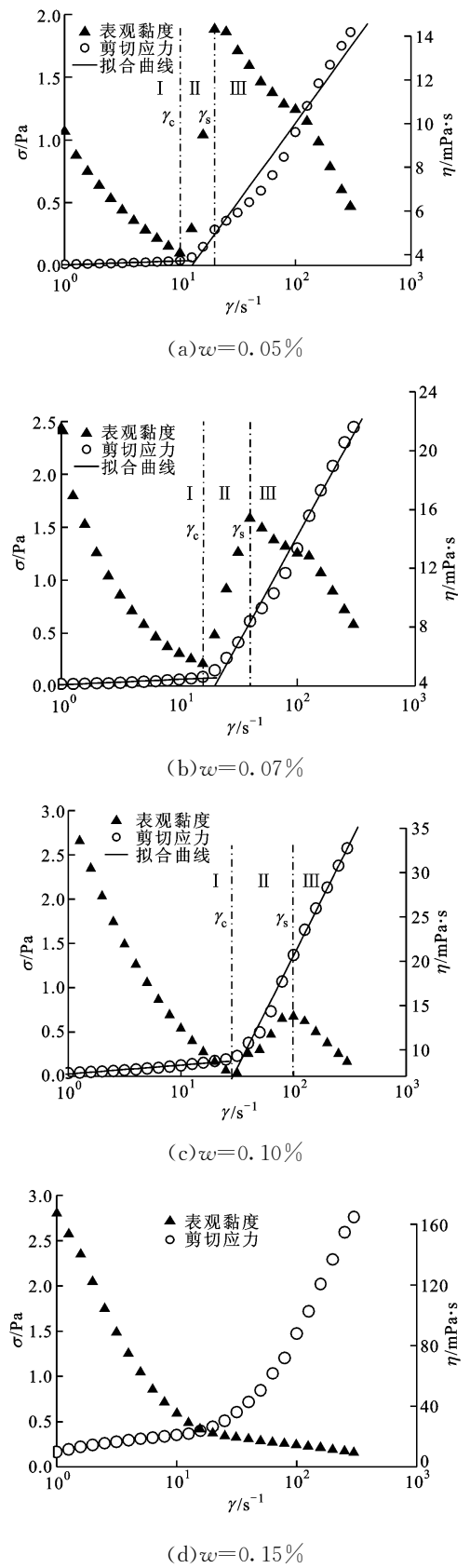
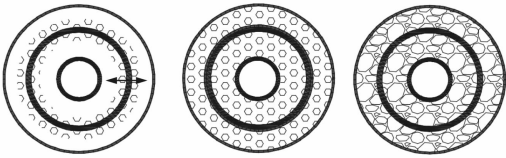


图 2 不同质量分数 CTAC/NaSal 溶液流变曲线

切速率下的表观黏度不受历史剪切作用的影响, 据此, 在区域 III 中 158.5 s^{-1} 所对应的表观黏度应该比



(a)SIS 开始形成 (b)SIS 充满测量区域 (c)SIS 达到饱和

图 3 剪切增稠区域 II SIS 形成过程示意图

γ_c 所对应的表观黏度更小(同为剪切各向异性作用,剪切速率越大,各向异性越严重),而事实上 158.5 s^{-1} 所对应的表观黏度与 1 s^{-1} 所对应的表观黏度相同. 因此,区域 I 和 III 中黏度下降是由不同机理引起的. 经过区域 II 的剪切诱导作用,与区域 I 相比,区域 III 所对应的剪切速率和胶束结构都较大,可见区域 III 的黏度下降主要是由剪切诱导结构被破坏引起的,而区域 I 的黏度下降主要由各向异性排列导致. 分析所得的高剪切率可造成剪切诱导网状结构破坏的结论与文献[10]中数值模拟结果一致.

由图 2a~2c 中空心圆点曲线可知,随 γ 增大, $\sigma(\gamma)$ 总体上呈增大趋势,并且以 γ_c 为拐点分为斜率明显不同的两个阶段. 在对数-笛卡尔坐标系中,这两个阶段的曲线均接近线性关系,符合对数函数

$$\sigma(\gamma) = a + b\ln(\gamma) \tag{1}$$

式中: a 、 b 为常数,拟合结果如表 2 所示.

表 2 式(1)中常数 a 和 b 在不同区域的拟合结果

区域	$w=0.05\%$		$w=0.07\%$		$w=0.10\%$	
	a	b	a	b	a	b
I	0.006 3	0.013 1	0.014 1	0.019 4	0.025 3	0.043 8
II、III	-1.528 1	0.577 7	-2.452 6	0.841 4	-3.698 7	1.098 8

拟合所得 6 条曲线的线性相关系数 R 为: w 为 0.05% 、 0.07% 和 0.10% 的溶液在区域 I 的 R 分别为 0.97 、 0.96 和 0.98 ,在区域 II、III 的 R 均为 0.99 . 这表明对于中等浓度的表面活性剂溶液,其 $\sigma(\gamma)$ 流变曲线能够很好地符合对数模型. 由图 2a~2c 可知,在区域 II 和 III,表观黏度经历了一个先增大后减小的过程,而剪切应力是单调增大的,下面讨论剪切速率-剪切应力拟合公式是否能体现剪切速率-表观黏度的变化趋势.

表观黏度与剪切速率之间关系可表示为

$$\eta(\gamma) = \sigma(\gamma)/\gamma \tag{2}$$

由式(1)和(2)可得表观黏度的拟合函数为

$$\eta(\gamma) = a/\gamma + (b/\gamma)\ln(\gamma) \tag{3}$$

对式(3)求导得

$$\eta'(\gamma) = (1/\gamma^2)(-a - b\ln(\gamma) + b) \tag{4}$$

将 w 为 0.05% 、 0.07% 和 0.10% 的溶液在区域 II、III 的参数 a 和 b 代入式(4)并令其等于 0,可求得这 3 种不同浓度表面活性剂溶液的拟合第二临界剪切速率 γ_{ls} 分别为 38 、 50 和 80 s^{-1} ,与 γ_s 非常接近. 这更进一步证明了中等浓度范围的 CTAC/NaSal 溶液的 $\sigma(\gamma)$ 流变曲线符合对数规律.

由图 2 可知,随着 CTAC/NaSal 溶液浓度的增大,剪切诱导转变引起的增稠率在不断下降. 图 2a 中 $w=0.05\%$ 的溶液在区域 II 的黏度由 $4.06\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 增大到 $14.33\text{ mPa}\cdot\text{s}$,增稠率为 252.8% , w 为 0.07% 和 0.10% 的溶液的增稠率分别为 138.5% 和 87.3% . 当 w 增大到 0.15% 时,在 γ 为 $1\sim300\text{ s}^{-1}$ 范围内均无剪切增稠出现,如图 2d 所示. $w=0.15\%$ 的溶液在 γ 为 1 s^{-1} 时的初始表观黏度约为 $166\text{ mPa}\cdot\text{s}$,远远大于其他浓度下的初始表观黏度,这可能是由于高浓度表面活性剂在整个流动区域内形成整体联通网络所致. 本文中称像 $w=0.15\%$ 这样不再发生剪切诱导转变的浓度为临界饱和浓度 C^* . 同时,由图 2 可知,随着浓度的增加,在一定剪切速率范围内区域 I 的黏度值要大于区域 II 的最大黏度值,例如对于 $w=0.10\%$ 的溶液,区域 I 在 $1\sim7.943\text{ s}^{-1}$ 范围内的黏度都大于区域 II 的最大黏度. 对于表面活性剂稀溶液,剪切增稠转变能够引起表观黏度增大 $2\sim50$ 倍^[6],SIS 对湍流脉动的抑制被认为是产生减阻和降低传热效率的关键所在. 但是,对于中等浓度的表面活性剂溶液,SIS 已经不是抑制湍流脉动的必要因素,因为在未发生剪切诱导转变的区域 I,大胶束网状结构同样可以抑制湍流脉动. SIS 的出现可以阻止各向异性排列对网状结构形变的恶化,将可以抑制湍流脉动的剪切速率范围扩大.

2.2 SIS 形成的能量机理及最大黏度线

如图 4 所示,在一定范围内, γ_c 和 γ_s 随表面活性剂浓度的增大而增大. 这主要是因为浓度越大,表面活性剂溶液静态自组织胶束结构就越大,要想引起该状态下的胶束继续交联形成更大的 SIS,就需更大的剪切速率提供更多的能量来克服胶束间的排斥力. 表面活性剂溶液浓度越大,经过区域 II 的更高的剪切速率作用形成的大网状胶束结构就更加牢固,若想破坏该结构,就需要更多的能量,表现为 γ_s 随浓度的增大而增大. 当表面活性剂浓度增大到 C^* ,如 $w=0.15\%$,不会再有 SIS 形成. 这主要是由于对于 $w=0.15\%$ 的溶液,静态自组织结构已经足够大,以至于很大范围内的剪切速率都无法提供其

继续交联而发生剪切诱导转变的能量,或者说剪切诱导转变所需要的临界剪切速率要大于某一值 γ^* , 即 $\gamma_c > \gamma^*$, 而破坏其静态自组织胶束的第二临界剪切速率小于某一值 γ^* , 即 $\gamma_s < \gamma^*$. 这意味着在 SIS 形成之前,所达到的剪切速率已经足以破坏胶束结构,故 $w=0.15\%$ 的溶液不会有剪切增稠区域出现.

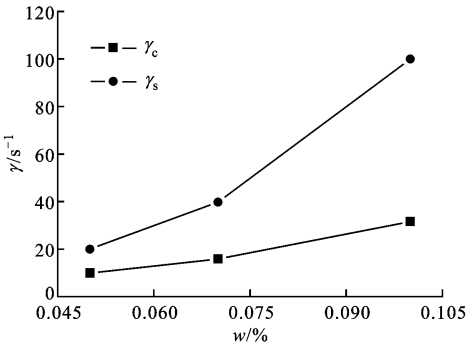


图 4 临界和第二临界剪切速率随浓度的变化

当表面活性剂浓度达到 C^* 时, $\eta(\gamma)$ 流变曲线就相当于一条最大黏度线,如图 5 所示. 在小于 C^* 的范围内,随着浓度的增加, γ_s 所对应的表观黏度最大值 $\eta_{\max}$ 点向右移动,剪切诱导引起的增稠率在不断减小, $\eta_{\max}$ 越来越逼近最大黏度线,但不会超过最大黏度线. 在较高剪切速率范围内,不同浓度下的黏度曲线几乎重合,意味着在大剪切速率范围内,表面活性剂溶液浓度对流变特性的影响变弱.

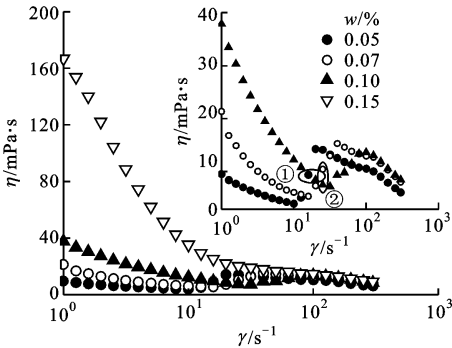


图 5 CTAC/NaSal 溶液流变曲线

Dehmoune 等人^[9] 曾经指出,引起剪切增稠转变所需能量正比于表观黏度,即诱导转变能量 $\propto \eta$. 对图 5 中椭圆圈②内的两点进行比较,在同一剪切速率 25.12 s^{-1} 的情况下, $w=0.07\%$ 的溶液所对应的表观黏度明显大于 $w=0.10\%$ 的溶液所对应的表观黏度,当剪切速率继续增大到 31.26 s^{-1} (对应 25.12 s^{-1} 的下一点)时, $w=0.07\%$ 的溶液发生剪切增稠,而 $w=0.10\%$ 的溶液仍然发生剪切变稀. 这意味着表观黏度越小,发生剪切增稠所需的剪切速率就大,似乎与文献^[9] 所得结论相悖. 这其中的主要

原因是文献^[9] 中结论是针对同一浓度表面活性剂溶液得出的. 由 2.1 小节分析可知,经过区域 I 的剪切作用,胶束结构主要沿流向排列,因为剪切速率没有达到破坏胶束的 γ_s , 所以此区域在沿流向顺势排列的过程中胶束破坏与形成维持动态平衡,胶束本身结构并不会明显减小. 剪切速率在 25.12 s^{-1} 时,由于 $w=0.07\%$ 的溶液经历了区域 II 胶束交联并向外扩展,这在一定程度上破坏了各向异性排列,使得表观黏度增大,其实此时其 SIS 仍然小于 $w=0.10\%$ 的溶液对应的静态自组织胶束结构,因此继续增大剪切速率时 $w=0.07\%$ 的溶液发生剪切增稠,而 $w=0.10\%$ 的溶液发生剪切变稀. 对图 5 中椭圆圈①中 $w=0.05\%$ 和 $w=0.10\%$ 的溶液所对应的两个数据点进行分析可得相同结论. 因此,形成 SIS 所需的能量大小本质上是由表面活性剂胶束结构决定的,当不考虑各向异性排列时,就表现为由表观黏度所决定.

3 结 论

(1)一定浓度范围内 CTAC/NaSal 溶液的 $\eta(\gamma)$ 流变曲线因为发生剪切诱导转变而分为 3 个区域,且随着浓度增大区域 II 中因为 SIS 的形成引起的剪切增稠率不断减小. 当浓度增大到 C^* 时,不再发生剪切诱导转变. 浓度为 C^* 的表面活性剂溶液所对应的流变曲线为最大黏度线. 其他较低浓度表面活性剂溶液的流变曲线均低于该最大黏度线,且随着浓度的增大,最大黏度点右移逐渐逼近最大黏度线,但始终不会超过最大黏度线.

(2)对于浓度小于 C^* 的中等浓度表面活性剂溶液,其 $\sigma(\gamma)$ 流变曲线在 γ_c 前后两部分区域分别符合对数模型.

(3)对于中等浓度表面活性剂溶液,其剪切诱导所引起的黏度增大相对值很小,甚至不能抵消剪切诱导转变发生之前的各向异性排列所引起的黏度下降值. 因此,对于较大浓度的表面活性剂溶液, SIS 可能不再是影响减阻和传热的必要条件,但 SIS 的形成可以使较大黏度剪切速率范围得到扩大. 当剪切速率超过 γ_s 时,表面活性剂浓度对流变特性的影响变得极其微弱.

(4)表面活性剂溶液发生剪切诱导转变所需的临界能量主要由溶液中胶束结构而不是表观黏度决定,因为对于同一胶束结构,沿流向的各向异性排列也会引起表观黏度下降,但并未降低发生剪切诱导转变所需能量的阈值.

参考文献:

- [1] LI F C, WANG D Z, KAWAGUCHI Y, et al. Simultaneous measurement of velocity and temperature fluctuations in thermal boundary layer in a drag-reducing surfactant solution flow [J]. *Experiments in Fluids*, 2004, 36(1): 131-140.
- [2] LI P W, KAWAGUCHI Y, DAISAKA H, et al. Heat transfer enhancement to the drag-reducing flow of surfactant solution in two-dimensional channel with mesh-screen inserts at the inlet [J]. *ASME Journal of Heat Transfer*, 2001, 123(4): 779-789.
- [3] YU B, LI F C, KAWAGUCHI Y. Numerical and experimental investigation of turbulent characteristics in a drag-reducing flow with surfactant additives [J]. *International Journal of Heat and Fluid Flow*, 2004, 25(6): 961-974.
- [4] DEHMOUNE J, DECRUPPE J P, GREGGIER O, et al. Rheometric investigation on the temporal shear thickening of dilute micellar solutions of C_{14}^- , C_{16}^- , C_{18}^- /NaSal [J]. *Journal of Rheology*, 2008, 52(4): 923-940.
- [5] BENDEDOUCH D, CHEN S H, WALLACE C K. Determination of interparticle structure factors in ionic micellar solutions by small angle neutron scattering [J]. *Journal of Physical Chemistry*, 1983, 87(14): 2621-2628.
- [6] HU Y T, BOLENHAGENA P, PINE D J. Shear thickening in low-concentration solutions of wormlike micelles: I Direct visualization of transient behavior and phase transitions [J]. *Journal of Rheology*, 1998, 42(5): 1185-1208.
- [7] TOYOKO I, RITSU K, SHOICHI I. Formation of spherical and rod-like micelles of cetyltrimethylammonium bromide in aqueous NaBr solutions [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 1985, 108(1): 215-225.
- [8] AMARAL L Q, HELENE M E M. Nematic domain in the sodium lauryl sulfate/water/decanol system [J]. *Journal of Physical Chemistry*, 1988, 92(21): 6094-6098.
- [9] DEHMOUNE J, MANNEVILLE S, DECRUPPE J P. Local velocity measurements in the shear-thickening transition of dilute micellar solutions of surfactants [J]. *Langmuir*, 2011, 27(3): 1108-1115.
- [10] 魏进家,川口靖夫,宇波,等. 表面活性剂溶液内部微观结构和流变特性研究 [J]. *工程热物理学报*, 2008, 29(5): 803-806.
- WEI Jinjia, KAWAGUCHI Y, YU Bo, et al. Study on microstructure and rheological characteristics of surfactant solution [J]. *Journal of Engineering Thermophysics*, 2008, 29(5): 803-806.

(编辑 荆树蓉)