

硬脂酸铝 / 苯凝胶流变行为的研究

王光信* 陈宗洪 魏建

(青岛化工学院应用化学系, 青岛 266042)

关键词: 硬脂酸铝, 凝胶, 流变性

McAllister^[1] 和 Hoffmann 等^[2] 曾导出多组分流体, 如溶液的粘度与温度的关系为

$$\ln(\nu/\nu_0) = \ln A + \Delta G^*/RT \quad (1)$$

式中, ν 及 ν_0 分别为溶液及溶剂的运动粘度, $\nu = \eta/\rho$ 及 $\nu_0 = \eta_0/\rho_0$, η 及 η_0 分别为溶液及溶剂的粘度, ρ 及 ρ_0 分别为溶液及溶剂的密度. ΔG^* 被称作粘流活化自由能, 即粘流活化 Gibbs 函数. 此式曾成功地应用于胶束溶液, 并被称为 McAllister 方程^[3].

本工作研究温度对硬脂酸铝 / 苯凝胶粘度的影响, 试将 McAllister 方程应用于凝胶体系, 并测定凝胶的 ΔG^* .

1 实验

1.1 材料与仪器

硬脂酸铝系按文献^[4]方法制备, 化学组成相当于二元铝皂 $\text{Al}(\text{C}_{18}\text{H}_{35}\text{O}_2)_2\text{OH}$. 在抽空的干燥器中保存, 使用前抽真空 ($p < 2.7\text{kPa}$) 20min 以上, 以脱除水分. 苯甲酸为分析纯试剂, 用前亦抽真空脱水. 苯为分析纯试剂, 用时新蒸, 取 78-81 °C 馏分, 加 5A 型分子筛脱水, 测定含水量 $< 100\mu\text{g/g}$.

NZ6 型数字显示锥板式粘度计为天津分析仪器厂出品, 精度 2.5 级, 温控精度 ± 0.5 °C.

1.2 实验方法

准确称取所需量的硬脂酸铝于具塞锥形瓶中, 移入所需体积的苯或含一定量苯甲酸的苯溶液并开始记时, 振荡具塞锥形瓶使铝皂完全溶解 (一般约 2min), 将锥形瓶置于油浴中恒温. 用微注射器将 0.7cm^3 试样注入粘度计的试样皿中, 按先前工作相同的操作测定粘度^[5].

2 结果与讨论

2.1 温度对硬脂酸铝 / 苯凝胶粘度的影响

在湿度 < 30% 的大气环境中, 硬脂酸铝溶于苯后, 体系的粘度迅速上升, 经最高点后, 又迅速下降. 图 1 为 0.20% (质量百分浓度, 下同) 硬脂酸铝 / 苯体系在不同温度下的粘度 η 与时间 t 的关系线. 其它浓度 (0.30% 及 0.40%) 的硬脂酸铝 / 苯体系的 η - t 关系线形状类似. 为消除剪切力改变对粘度测定的影响, 各条 η - t 线均在同一转速下测定. η - t 线显示, 胶凝过程自动加速, 体系达到最大粘度 η_m 后, 粘度随即迅速下降. 这表明在空气中形成的凝胶网络不稳定, 在胶凝的同时, 解缔过程也发生, 曲线最高点为胶凝与解缔达到平衡的状态. 与最高点对应的是 η_m 是大气环境中胶凝与解缔达到平衡时硬脂酸铝 / 苯凝胶的粘度.

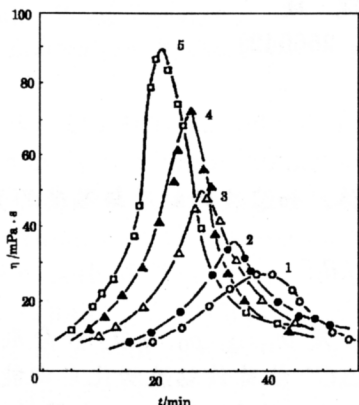


图 1 硬脂酸铝 / 苯体系粘度与时间的关系

Fig.1 Relation between viscosity and time for the system of aluminum stearate temperature: 1) 20 °C 2) 25 °C 3) 30 °C 4) 35 °C 5) 40 °C concentration of aluminum stearate: 0.20%

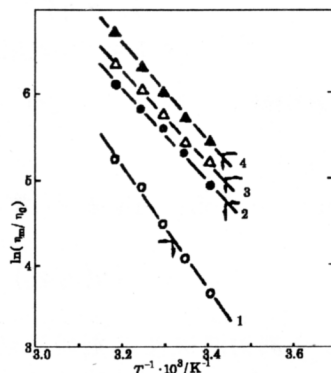


图 2 含与不含苯甲酸的硬脂酸铝 / 苯凝胶的 $\ln(\eta_m/\eta_0)$ 与 T^{-1} 的关系

Fig.2 Relation between $\ln(\eta_m/\eta_0)$ and T^{-1} for aluminum stearate gels with or without benzoic acid aluminum stearate: 0.20%, benzoic acid: 1) 0.00% 2) 0.01% 3) 0.02% 4) 0.04%

实验发现, 不同初浓度硬脂酸铝体系达到 η_m 所需的时间 t_m 随温度升高而明显缩短; 但在测量误差范围内, 同一温度下, 不同初浓度的溶胶达到 η_m 所需的时间大致相同.

试将 McAllister 方程用于硬脂酸铝 / 苯凝胶. 当温度变化幅度不大时, 相对于温度对粘度的影响, 温度对凝胶密度的影响可以忽略, 则式 (1) 可近似为

$$\ln(\eta/\eta_0) = \ln B + \Delta G^*/RT \quad (2)$$

式中 $B = A\rho/\rho_0$ 近似为常数, 其余符号含意同前.

按此式, 以 $\ln(\eta_m/\eta_0)$ 对 T^{-1} 作图, 得直线 (图 2 中线 1). 这说明硬脂酸铝 / 苯凝胶的粘度与温度间的关系符合 McAllister 方程. 因此, 按式 (2) 用最小二乘法线性拟合程序对 3 种浓度铝皂凝胶的 $\ln(\eta_m/\eta_0)$ 与 T^{-1} 数据进行线性拟合, 由拟合线的斜率计算出 ΔG^* , 结果列于表 1 中, 各种浓度铝皂凝胶的 $\ln(\eta_m/\eta_0)$ 与 T 线性拟合的相关系数绝对值均很接近于 1, 亦说明二者呈线性关系, 符合 McAllister 方程.

2.2 添加苯甲酸的影响

Ely 等 [6] 发现, 往脂肪酸铝 / 烃溶胶中添加适量的苯甲酸可使形成的凝胶进一步增稠. 本研究发现, 往 0.20% 硬脂酸铝 / 苯体系中添加少量 (< 0.09%) 苯甲酸可使体系增

稠,过多的苯甲酸反会引起 η_m 下降,甚至不能胶凝.我们先前的研究^[7]已对此现象作了解释.

表 1 硬脂酸铝 / 苯凝胶的 ΔG^*
Table 1 ΔG^* for aluminum stearate/ benzene gels

concentration%		slop of fitted line	correlation coefficient	ΔG^* kJ·mol ⁻¹
aluminum stearate	benzoic acid			
0.20	0.00	-7377.977	-0.9996712	-61.4
0.30	0.00	-7226.683	-0.9969071	-60.1
0.40	0.00	-7923.843	-0.9974428	-65.9
0.20	0.01	-5245.032	-0.9976010	-43.6
0.20	0.02	-5350.334	-0.9974550	-44.5
0.20	0.04	-5721.532	-0.9962304	-47.6

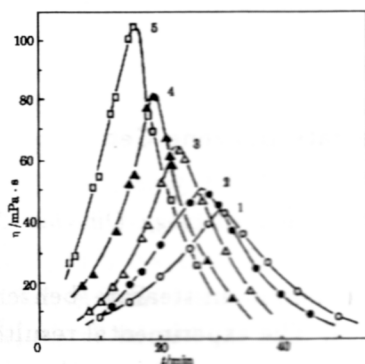


图 3 含苯甲酸的硬脂酸铝 / 苯体系粘度与时间的关系

Fig.3 Relation between viscosity and time for the system of aluminum stearate with benzoic acid
temperature: 1) 20 °C; 2) 25 °C; 3) 30 °C; 4) 35 °C; 5) 40 °C
0.20% aluminum stearate, 0.02% benzoic acid

仿照前述的方法,对含苯甲酸的硬脂酸铝 / 苯体系仍用 McAllister 方程处理,即以 $\ln(\eta_m/\eta_0)$ 对 T^{-1} 作图,也能得到直线(图 2 中线 2-4).这说明,该方程对含苯甲酸的铝皂凝胶仍然适用.用最小二乘法线性拟合程序对含不同量苯甲酸的硬脂酸铝 / 苯凝胶的 $\ln(\eta_m/\eta_0)$ 与 T^{-1} 数据进行线性拟合,并按式(2)算出 ΔG^* ,所得结果列于表 1 中.数据表明,添加苯甲酸后,硬脂酸铝 / 苯凝胶的 $|\Delta G^*|$ 明显减小,但 ΔG^* 仍为负值,即 η_m 仍随温度升高而增大.

随温度升高,液体分子间相互作用力减弱,液层间内摩擦力减小,所以大多数液体的粘度随温度升高而下降, $\Delta G^* > 0$.但含与不含苯甲酸的硬脂酸铝 / 苯凝胶的最大粘度均随温度上升而提高, $\Delta G^* < 0$.这种不同于一般液体的粘度 - 温度关系可加以利用.例如润滑剂若具有这种流变行为,就不会因摩擦生热而流淌掉.

为考察温度对含少量苯甲酸的硬脂酸铝 / 苯体系流变行为的影响,测定了含不同量苯甲酸的 0.20% 硬脂酸铝 / 苯体系在不同温度下的 $\eta-t$ 关系.图 3 为含 0.02% 苯甲酸的 0.20% 硬脂酸铝 / 苯体系在不同温度下的 $\eta-t$ 关系线.由这些曲线最高点的位置可确定不同温度下体系的 η_m 及达到最大粘度所需的时间 t_m .将此图与图 1 对比可看出,添加苯甲酸后,各温度下体系的 $\eta-t$ 线的形状并无明显改变,只是最高点都相应地提高了,出现最高点的时间也提前了.添加苯甲酸后,一方面 η_m 增大,另一方面 t_m 缩短,这说明苯甲酸的存在加快了铝皂分子交联的速率,即加快了凝胶网络的形成速率.

参 考 文 献

- 1 McAllister R A. *A. I. Ch. E. J.*, **1960**, **6**:427
- 2 Hoffmann H, Platz G, Rehage H, Chorr W. *Adv. Colloid Interface Sci.*, **1982**, **11**: 275
- 3 Sepulveda L, and Gamboa C. *J. Colloid Interface Sci.*, **1987**, **118**(1): 87
- 4 Белугцнат В, Трапезников А А Колл. Жур. , **1958**, **20**:3
- 5 Wang G, Chen Z, Su P, Guo X. *Chinese J. Chem.*, **1991**, (1):1
- 6 Ely J W, Tiner R L. US 3 799 267. 1974
- 7 王光信, 孙中心, 陈宗淇, 陈立淇. 油田化学, **1990**, **7**(4): 303

Studies on Rheological Behaviours of Aluminum Stearate Benzene Gels

Wang Guangxin* Chen Zhongqi Wei Jian

(Department of Applied Chemistry, Qingdao Institute of Chemical Technology, Qingdao 266042)

Abstract The effect of temperature on the viscosity for aluminum stearate/benzene gels either with or without benzoic acid has been investigated. The experimental results show that the McAllister's equation can be used to describe the relation between the viscosity and temperature for these gels. The viscosity of these gels increase with elevation of the temperature and the activation Gibbs functions of the viscous flow are negative, this behavior is contrary to that of the most liquids.

Keywords: Aluminum stearate, Gel, Rheological behaviour