

冷态模型系统模拟介质糖浆溶液粘弹性的分析

郭增革¹, 蒋金云³, 李 健³, 唐兵兵^{2,3}, 甘丽华^{2,3}, 李 鑫^{3*}, 程博闻^{2*}

(1. 山东理工大学鲁泰纺织服装学院, 淄博 255049; 2. 天津工业大学纺织学院, 天津 300387;
3. 中国纺织科学研究院 生物源纤维制造技术国家重点实验室, 北京 100025)

摘要:利用旋转流变仪和毛细管流变仪研究了不同葡萄糖浆溶液的粘弹性, 结果表明: 不同除水量的糖浆溶液的零剪切粘度(η_0)呈现指数增长规律; 不同 PAM 添加量对糖浆溶液的储能模量(G')和损耗模量(G'')影响较大, 且对 G' 的影响较为显著; 随着 PAM(聚丙烯酰胺)含量的增加, 松弛时间和挤出胀大比(B)逐渐增大, 糖浆溶液弹性越来越明显; 其它条件相同, 零剪切粘度越大, 糖浆溶液的弹性效应越明显; 糖浆溶液在 20~80℃ 温度范围内粘度可逆, 温度对糖浆溶液粘度的影响非常显著, 且粘度变化相差可达 1000 倍。

关键词:葡萄糖浆; 粘弹性; 储能模量; 损耗模量; 松弛时间; 挤出胀大

引言

冷态模型系统(cold model system), 简称冷模(cold model), 是一种研究特殊装置的反应过程、混合与分布以及为大型工业用装备提供理论指导与技术支持的常用实验设备。它具有和实际设备结构基本一致、尺寸一致或等比例缩小, 一般采用可视材料有机玻璃加工而成, 是研究高温、高压、不可视等特点的熔体混合器、锅炉、高炉以及化工合成常用的流化床等各种反应器最便捷、最有效的手段。

在前文中^[1], 作者研究了流变学法则对冷态模型系统模拟介质葡萄糖浆溶液的适用性。该文得出, 糖浆溶液在低剪切速率范围内属于牛顿流体, 在高剪切速率范围内属于假塑性流体。此外, 还对其在 Cox-Merz 规则和本构方程的选择上做了相关分析。

本文主要研究了除水量、PAM 添加量、温度三个因素对糖浆溶液流变性能的影响规律, 并从离散松弛时间谱和挤出胀大比(B)两个角度对糖浆溶液的弹性做了进一步分析, 这将会对冷模实验工作的开展具有重要的意义。

1 实验部分

1.1 实验原料

葡萄糖浆, 密度 $\rho = 1.436 \text{ g/cm}^3$, 波美度 $^{\circ}\text{Bé} = 43.9^{\circ}$, 北京广盛源生物科技有限公司生产; PAM(聚丙烯酰胺), 数均分子量 ≥ 300 万, 国药集团化学试剂有限公司生产。

1.2 实验仪器与测试条件

美国 TA 公司 AR-2000 型高级扩展流变仪, 采用锥板测量, 锥角 $\alpha = 2^{\circ}$, 直径 $D = 40 \text{ mm}$, 角频率范围 $0.1 \sim 1000 \text{ rad/s}$; 德国 Göttfert 公司 Rheograph 25 型毛细管流变仪, 采用毛细管直径为 1 mm , 长径比 $40/1$ 的毛细管, 剪切速率范围为 $18 \sim 18400 \text{ s}^{-1}$; 测试温度均为 30°C 。

10.14028/j.cnki.1003-3726.2015.02.009

收稿: 2014-05-24; 修回: 2014-11-27;

基金项目: 国家“十二五”科技支撑计划资助项目: 新型超仿棉 PET 聚酯纤维制造产业化技术开发(2011BAE05B00);

作者简介: 郭增革(1986—), 男, 博士研究生, 研究方向为改性纤维的结构与性能研究;

* 通讯联系人, E-mail: bowen15@tjpu.edu.cn; E-mail: lixin@cta.com.cn.

2 结果与讨论

2.1 除水量对模拟介质流变性能的影响

对于糖浆溶液的除水采用的是减压蒸发,并配合称重法控制除水的百分含量,从而实现对糖浆溶液的粘度调节。

糖浆溶液在一定的剪切速率范围内粘度基本保持不变^[1],低剪切速率时的初始粘度近似溶液的零剪切粘度 η_0 ,为了探索糖浆溶液在不同除水量时零剪切粘度 η_0 的变化规律,对除水量和糖浆溶液的 η_0 进行了拟合,结果如图 1 所示。

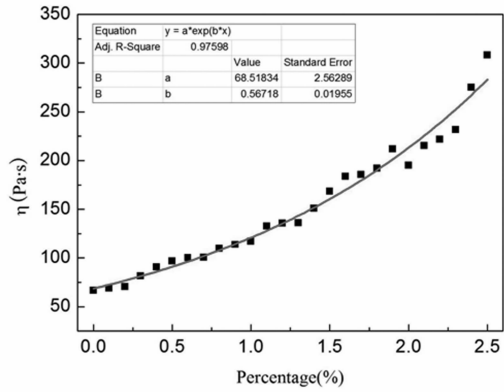


图 1 除水量对糖浆溶液粘度的影响

Figure 1 Effect of different percentage about water removal on η

曲线呈现指数增长,最佳拟合方程为:

$$y = ae^{bx}$$

式中, a 、 b 为常数, a 为除水量为 0 时,即原糖浆溶液的零剪切粘度,记为 μ_0 , b 为修正因子; x 为除水百分含量(%),由拟合结果可得知 $\mu_0=68.5183$, $b=0.5672$,标准误差 $\sigma=2.5629$ 。

由此,可得到糖浆溶液的零剪切粘度 η_0 随除水量的变化规律,可表示为:

$$\eta_0 = 68.5183 \times e^{0.5672x}$$

结合剪切速率对不同除水量的糖浆溶液的粘度的影响规律^[1],可以得知,不同除水量的糖浆溶液的零剪切粘度呈现指数增长规律,这将对快速配制一定粘度的糖浆溶液具有重要作用。

2.2 PAM 含量对模拟介质流变性能的影响

PAM 与糖浆溶液的混合属于在高粘流体中溶解少量高分子聚合物的过程,PAM 的主要作用是调节糖浆溶液的弹性,添加有 PAM 的糖浆溶液的粘弹性研究具有重要的意义。

以不同除水量的糖浆溶液为基础,进行了不同 PAM 添加量糖浆溶液的动态测试模式下的频率扫描实验,得到了角频率与储能模量(G')、损耗模量(G'')的关系,如图 2 所示。

由图 2a~f 可知,随着角频率 ω 的增加,不同除水量的糖浆溶液的 G' 、 G'' 都增加。角频率较小时, G' 数值较小,随着 ω 的增加, G' 的贡献越来越大,说明糖浆溶液的弹性效应增加。在 ω 数值较高时, G' 、 G'' 的增长趋势变得迟缓,这也就验证前文中关于旋转流变仪在较高的剪切速率下,其测试复数粘度有所降低的现象^[1]。这主要是由于在较高的振荡频率下,添加有 PAM 的糖浆溶液容易产生剪切变稀现象,且 ω 越大,这种现象越明显,这就造成了 G' 的增长率在数值上小于 G'' 的下降率,从而引起 G' 对弹性增长的贡献量低于 G'' 对粘度下降的贡献量,最终导致复数粘度下降。

同时,在 ω 数值不变时,各组糖浆溶液的 G' 随着 PAM 含量的增加而增大,而 G' 在很大程度上决定着糖浆弹性的大小,说明 PAM 的引入导致糖浆溶液弹性的增大,且随着 PAM 添加量的增大,弹性越来

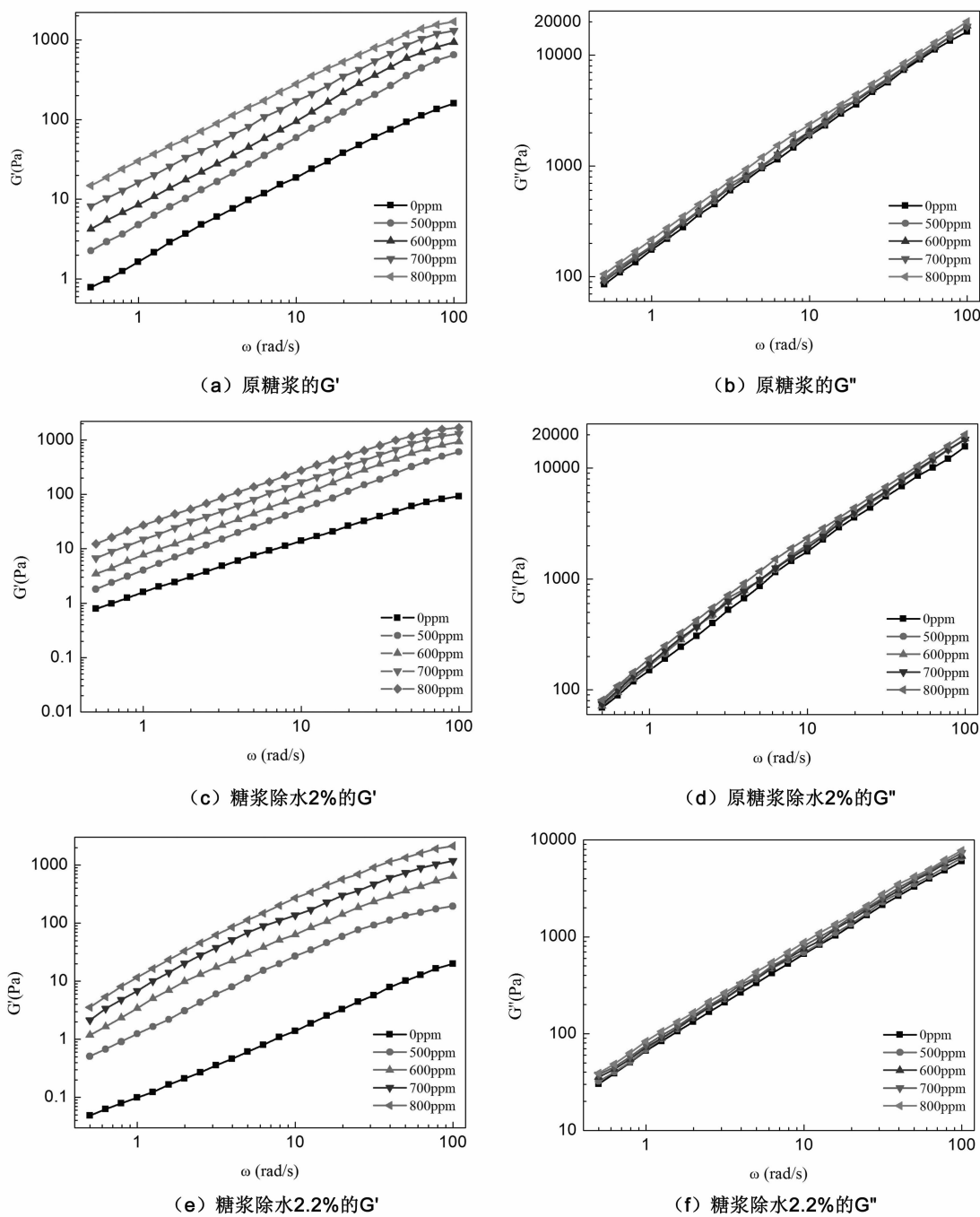


图 2 PAM 含量不同时不同糖浆溶液的 G' 、 G'' 随振荡频率的变化规律

Figure 2 Effect of oscillation frequency on G' and G'' of different syrup with different PAM content

越大。此外,从除水量对粘度的影响规律可以得知,不同粘度的糖浆溶液在相同振荡频率和相同 PAM 添加量的前提下,对弹性的影响也不同,如表 1 所示。

由表 1 可知,在其它条件相同的条件下,随着糖浆溶液初始粘度的增加, G' 的增长率逐渐增加,弹性效应逐渐增强,这一结论和郑晓松对不同分子量的聚丙烯酰胺的水溶液的粘弹性研究结论一致^[2]。

2.3 温度对模拟介质流变性能的影响

在聚合物材料的流动过程中,温度对其流动行为的影响显著。对于糖浆溶液,温度对其粘度的影响非常显著。

表 1 相同振荡频率、相同 PAM 添加量时糖浆溶液粘度对 G' 的影响
Table 1 Effect of viscosity on G' at the same ω and the same PAM content

样品 (PAM=500ppm)	$G'(\omega=9.99\text{rad/s})$	$G'(\omega=12.57\text{rad/s})$	G' 增长率 (%)
原糖浆 ($\eta_0=66.95\text{Pa}\cdot\text{s}$)	26.963	34.652	28.52
除水 2% ($\eta_0=194.6\text{Pa}\cdot\text{s}$)	52.60	68.00	29.28
除水 2.2% ($\eta_0=217.7\text{Pa}\cdot\text{s}$)	59.15	77.55	31.11

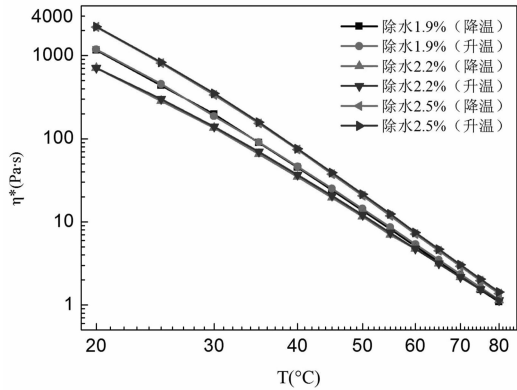


图 3 温度对不同除水量糖浆溶液粘度的影响
Figure 3 Effect of temperature on viscosity of syrup solution with different water removal

图 3 中所示为不同除水量的糖浆溶液在 20~80℃ 区间内升温和 80~20℃ 降温的粘度变化曲线,振荡频率为 5rad/s。从图中可以看出升温 and 降温曲线可以很好地重合在一起,说明糖浆溶液的粘度在一定温度范围内是可逆的,这一结论对配制不同粘度和弹性的糖浆溶液具有非常好的指导作用。随着温度的升高,不同除水量的糖浆溶液粘度急速下降,且在温度为 80℃ 时粘度曲线趋向于一点,这说明在高温下糖浆溶液的流变性质发生了巨大的变化,且在温度为 80℃ 时不同除水量的糖浆溶液的粘度趋近于 1Pa·s。而在温度为 20℃ 时,三种除水量的糖浆溶液粘度均在 1000Pa·s 左右,这就意味着温度小范围的波动,就可能引起糖浆溶液粘度较大的改变,粘度变化相差可达 1000 倍,这是一般聚合物所不具有的特有性质。这可能是由于糖浆溶液是有葡萄糖小分子组成,在较高的温度下,小分子物质发生相对位移,相互之间的分子间作用力变得较小,导致粘度急剧下降。这也就决定了糖浆溶液适合模拟粘度范围较宽的不同物料,对于工程研究和实验室研究具有重要的应用价值和现实意义。

2.4 离散松弛时间谱

不管是通过旋转流变仪进行稳态或动态实验,还是通过毛细管流变仪进行高剪切实验,都无法获得离散松弛时间。对于粘弹性流体,通过广义的 Maxwell 模型,可表示为离散形式的储能模量 $G'(\omega)$ 和损耗模量 $G''(\omega)$:

$$G'(\omega_j) = \sum_{i=1}^N \frac{g_i \lambda_i^2 \omega_j^2}{1 + \lambda_i^2 \omega_j^2} \tag{1}$$

$$G''(\omega_j) = \sum_{i=1}^N \frac{g_i \lambda_i \omega_j}{1 + \lambda_i^2 \omega_j^2} \tag{2}$$

式中, ω_j 为剪切振荡频率,单位为 rad/s; N 为不同的 Maxwell 运动单元数目,即松弛模数,一般 $N=2 \sim 8$; g_i 为松弛模量,单位为 Pa; λ_i 为松弛时间,单位为 s。 N 组 (g_i, λ_i) 构成粘弹流体的离散松弛时间谱,从理论上讲,只需要根据旋转流变仪测试的动态频率扫描结果 $G'(\omega)$ 和 $G''(\omega)$ 就可以计算出离散松弛时间谱。由于式(1)和式(2)形式上较为复杂,目前一般采用数学方法中的最小二乘线性拟合法^[3~5]、正则法^[5]和非线性拟合法^[6,7]配合专业的数学分析软件进行计算。

本文综合采用 TA Data Analysis 软件分析和非线性拟合方法,对相同除水量(2.2%)不同 PAM 添

加量的糖浆溶液的离散松弛时间拟合,对相同 PAM 添加量不同粘度的糖浆的离散松弛时间进行拟合,结果如图 4 所示,标准误差 $\sigma \leq 10$,符合实验要求。

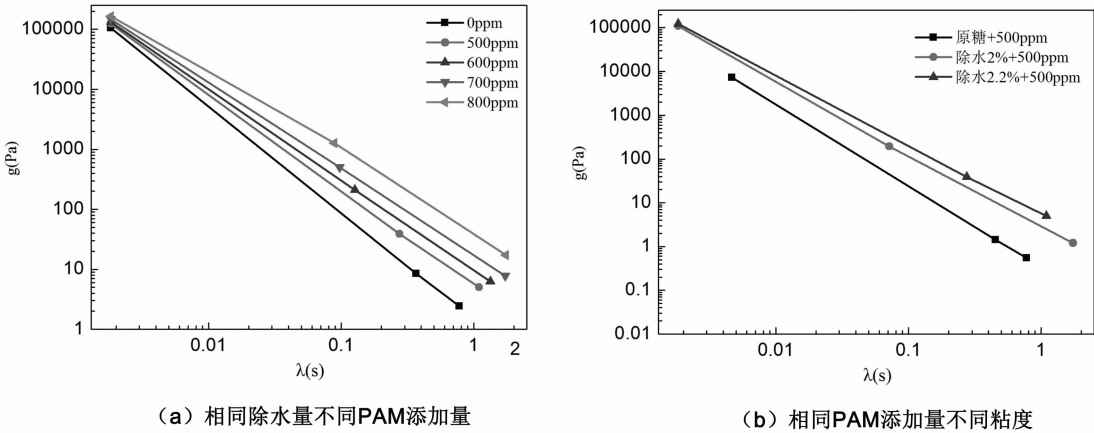


图 4 糖浆溶液的离散松弛时间谱
Figure 4 Discrete relaxation spectrum of syrup solution

从图 4(a)得知,随着 PAM 含量的增加,松弛时间越来越大,说明添加量较多的 PAM 糖浆溶液的弹性能量较高;从图 4(b)可知,在 PAM 含量相同时,随着糖浆溶液零剪切粘度的增加,松弛时间越来越长,说明粘度高的糖浆溶液具有较高的弹性。需要特别指出的是,对于无任何添加的纯糖浆溶液,因在拟合其离散松弛时间时,采用多种方法拟合得到的结果其标准误差仍然较大($\sigma \approx 200$),添加 PAM 之后,拟合效果较好($\sigma \approx 10$)。结合 PAM 对储能模量 G' 的影响分析,可以得知 PAM 对糖浆溶液的弹性具有重要贡献,这一点和郑晓松、闫未丹的研究正好一致^[2,8]。PAM 含量和除水量都会对糖浆溶液的松弛时间谱产生较大的影响,在冷模实验中对 PAM 含量和除水量的控制都显得尤为重要,这一结论对配置适宜粘弹性的糖浆溶液具有重要的指导作用。

2.5 挤出胀大的分析

对于糖浆溶液的挤出胀大比(B)测试,采用的设备是毛细管流变仪及其挤出胀大测试组件,通过红外线对毛细管出口处的物料进行实时监测,即时反映出挤出物料的直径,测试过程中的挤出胀大现象如图 5 所示。



图 5 挤出胀大现象

Figure 5 The phenomenon of die swell



图 6 不稳定流动现象

Figure 6 The phenomenon of non-steady flow

对不同挤出速率 v ,不同 PAM 添加量的糖浆溶液进行了研究,各挤出胀大比(B)如表 2 所示。由表可知,在同一挤出速率下,随着 PAM 添加量的增加,挤出胀大比逐渐增大;在相同 PAM 添加量的情况下,随着挤出速率的升高,挤出胀大比也越来越大。一方面,当糖浆溶液进入毛细管中时,由于流

表 2 不同糖浆溶液的挤出胀大比
Table 2 The *B* of different syrup solution

挤出胀大比 <i>B</i>	100ppm	250ppm	500ppm	750ppm
<i>v</i> =0. 1mm/s	1. 065	1. 109	1. 230	1. 346
<i>v</i> =0. 2mm/s	1. 099	1. 152	1. 256	1. 421
<i>v</i> =0. 3mm/s	1. 123	1. 201	1. 322	1. 492
<i>v</i> =0. 4mm/s	1. 185	1. 312	1. 454	1. 652
<i>v</i> =0. 5mm/s	1. 234	1. 445	1. 532	1. 672

线收缩,在流动方向上产生纵向速度梯度,即此时的流动含有拉伸流动成分,糖浆沿流动方向上受到拉伸,发生弹性形变,而在毛细管中停留时间较短,来不及完全松弛,流出毛细管时继续发生回缩;另一方面,糖浆溶液在毛细管中流动时,由于剪切应力和法向应力的共同作用,糖浆溶液发生弹性形变,流出毛细管时要发生回复。当毛细管长径比较小时,前一作用是主导的,此时的挤出胀大是由拉伸流动引起的;当毛细管长径比增大时,挤出胀大比(*B*)减小。研究表明当毛细管长径比大于 16 时,拉伸流动引起的弹性变形可在毛细管中得到充分的松弛,则此时的挤出胀大现象主要是由于剪切流动引起的^[9]。

当挤出速率为 0. 5mm/s 时,此时的剪切速率为 900s⁻¹, PAM 添加量为 750ppm 的 *B* 增大并不明显,观察此时的模口处的胀大行为,挤出物的表面偶尔会出现粗糙、周期性起伏,甚至破裂的畸变情况,这种现象被称为弹性湍流或者是不稳定流动。如图 6 所示,在毛细管出口下方就出现了一个粗节,且表面较为粗糙,内部之间的联系基本断裂,即“熔体破裂”现象。

对于这种现象,已经有多种流动机理进行解释,但是在学术界并没有形成一个统一的观点^[9]。目前一个比较普遍的观点就是流体弹性效应引起的,主要原因分为两点:一是滑粘现象,即流体与毛细管壁的滑移,主要是因为流体在剪切速率最大的毛细管壁处的表观粘度最低,流动分级效应会使低分子量的部分流体集中到毛细管壁处,也促使流体粘度最低,最终引起流体沿管壁发生整体滑移,从而导致不稳定流动,出现波动,表现为挤出物表面粗糙或者是横截面面积的波动;二是“熔体破裂”,主要是由于拉伸应力和剪切应力使部分弹性能积聚在毛细管中的流体内部,当流体流出毛细管的瞬间,由于弹性性的急剧恢复,容易造成这种现象,此时取向的分子链急速回缩解取向,随后流体流动又随即建立,直至发生下一次破裂,从而使得挤出物外观发生周期性的变化,甚至发生不规则扭曲或破裂成片状。上述两种原因在实际过程中可能同时存在,而这种现象一般发生在毛细管出口端附近。

4 结论

(1)糖浆溶液可通过除去不同水分、添加一定量的 PAM 来实现粘弹性的调节,通过拟合得出不同除水量下零剪切粘度的预测公式: $\eta_0 = 68. 5183 \times e^{0. 5672x}$;

(2)不同 PAM 添加量对糖浆溶液的储能模量 *G'* 和损耗模量 *G''* 影响较大,且对储能模量 *G'* 的影响较为显著;随着 PAM 含量的增加,松弛时间越来越大;糖浆溶液的挤出胀大比(*B*),随着 PAM 的添加量和挤出速率的增加而增大;其它条件相同,零剪切粘度越大,糖浆溶液的弹性效应越明显;

(3)糖浆溶液在 20~80℃温度范围内粘度是可逆的,温度对糖浆溶液粘度的影响非常显著,且粘度变化相差可达 1000 倍。

参考文献:

[1] 郭增革,李鑫,李健,唐兵兵,甘丽华,程博闻. 天津工业大学学报,2014,33(5):33~38.
[2] 郑晓松. 聚合物溶液的弹性粘度理论及应用. 大庆:东北石油大学博士学位论文,2004.
[3] Laun H M. J Rheol, 1986, 30(3):459~502.

- [4] Orbey N, Dealy M. J Rheol, 1991, 35(6):1035~1050.
- [5] Honerkamp J, Weese J. Macromolecules, 1989, 22(11):4372~4377.
- [6] Baumgaertel M, Winter H H. Rheol Acta, 1989, 28(6):511~519.
- [7] Winter H H. J Non-Newton Fluid, 1997, 68(2/3):225~239.
- [8] 闫未丹. 栅缝元件上粘弹性流体降膜流动研究. 广州:华东理工大学硕士学位论文, 2011.
- [9] 何曼君,陈维孝,董西侠. 高分子物理. 上海:复旦大学出版社, 2000, 288~290.

Analysis on the Viscoelasticity of Syrup Solution of Cold Model System

GUO Zeng-ge^{1, 2}, JIANG Jin-yun², LI Jian², TANG Bing-bing^{1, 2}, GAN Li-hua^{1, 2},
LI Xin^{2*}, CHENG Bo-wen^{1*}

(1. *Lutai School of Textile and Apparel, Shandong University of Technology, Zibo 255049, China;*

2. *College of Textile, Tianjin Polytechnic University, Tianjin 300387, China;*

3. *State Key Laboratory of Biobased Fiber Manufacturing Technology, China Textile Academy, Beijing 100025, China)*

Abstract: Rotary rheometer and capillary rheometer were used to study the viscoelasticity of different syrup solution. The results showed that the zero shear viscosity of the syrup solution with different water content show exponential growth rule. There is a obvious influence of different PAM content on G' and G'' of syrup solution, and the effect on G' is more significant. With the increase of PAM content, the relaxation time and the die swell ratio (B) increased gradually, and under the same conditions, the greater the zero shear viscosity, the more obvious the elastic effect of syrup. The viscosity of syrup solution at $20 \sim 80^\circ\text{C}$ is reversible, the influence of the temperature on viscosity of syrup solution is quiet significant, and the difference of viscosity variation can be up to 1000 times.

Key words: Syrup; Viscoelasticity; Storage modulus; Loss modulus; Relaxation time; Extrudate swell