

# Thixotropic Properties of a New Aluminum Magnesium Hydroxide / Montmorillonite-Based Suspension

Fa-lin Wei, Yu-zhang Liu, Yi-kun Li, Chun-ming Xiong

Research Institute of Petroleum Exploration and Development, CNPC, Beijing 100083, China

E-mail: weifalin@petrochina.com.cn

**Abstract:** To obtain higher rate of thixotropic recovery after breaking down and higher thixotropic strength emphasized in certain fields, a new aluminum magnesium hydroxide / montmorillonite-based suspension was prepared and its unique thixotropic behavior was studied. It was found that the broken down structure could recover rapidly up to over 200Pa within 20 seconds in the range of temperature and shear rate investigated. Compared with other thixotropic materials, such as MMH and Ti/HEC suspension, the MMH/MT suspension exhibited higher rate of thixotropic recovery and higher thixotropic strength. The higher recovery rate was identified by SEM technology as well. Furthermore, the recovery rate and thixotropic strength had positive correlation to temperature and shear rate, which would be favor of some certain applications.

**Keywords:** Thixotropy; Thickening; Shear thinning; Rate of thixotropic recovery; Structure strength; Micro-structure; Aluminum magnesium hydroxide / montmorillonite-based suspension

## 新型 MMH / MT 体系的触变特性及其影响因素研究

魏发林, 刘玉章, 李宜坤, 熊春明

中国石油天然气股份有限公司勘探开发研究院, 北京, 中国, 100083

E-mail: weifalin@petrochina.com.cn

**摘要:** 基于高触变结构强度、快的结构恢复速度等特殊要求, 建立了结构恢复速度量化评价方法, 制备了新型铝镁混层氢氧化物 / 钠土 (MMH / MT) 体系, 并基于宏观流变与微观动态特征研究了其触变特性。研究表明MMH/MT体系触变结构强度高、结构恢复速度迅速, 且与温度、剪切速率正相关。试验条件下, 其幂律指数为0.1437, 触变结构强度达10<sup>2</sup>数量级 (217.3Pa), 剪切后静止20s左右结构即可迅速恢复, 优于铝镁混层氢氧化物 (MMH)、三乙醇胺钛 / 羧甲基纤维素 (Ti/HEC) 等常规体系。研究结果深化了对材料触变性的认识, 对特定触变材料的选择及应用具有一定的指导意义。

**关键词:** 触变性; 结构恢复速度; 触变结构强度; 流变测试; 微观结构

### 1 引言

触变材料具有复杂的依时行为, 广泛应用于印刷、建筑、食品等领域, 该领域对材料的结构强度、结构恢复速度要求较低。但某些领域如石油、化妆品、涂料工业等<sup>[1-3]</sup>, 触变性的要求则较高。

本文建立了结构恢复速度的量化评价方法, 基于液相共沉淀法制备了新型铝镁混层氢氧化物, 研究了铝镁混层氢氧化物 / 钠土 (MMH / MT) 体系的宏观触变特性及其影响因素, 认识了其微观结构, 同时研究了铝镁混层氢氧化物 (MMH) 及三乙醇胺钛 / 羧甲基纤维素 (Ti/HEC) 的相应特性。研究结果为特定触变材

料的选择及应用提供了一定指导。

### 2 触变恢复速度的定量表征方法

分散体系触变性及其结构恢复速度的评价, 目前并无特定的方法。常用有滞后环法、恒剪切速率条件下的应力松弛法及动态实验法<sup>[4]</sup>等。其中, 动态实验方法具有更好的客观性。实施该方法时颗粒几乎处于静止状态, 可较为客观的反映出受破坏后触变结构的恢复情况以及恢复后的触变结构强度。

依据触变结构的时间扫描曲线, 可实现对触变结构恢复情况的定量表征。设触变体系经预剪切后开始静止时刻的初始储能模量为  $G'_0$ , 体系内部结构经长时间静止恢复达到的储能模量为  $G'_\infty$ 。  $G'$  与恢复时间  $t$  的关系符合下述指数形式:

基金项目: 国家博士后基金“触变材料结构形成机理与控制 (20070410119)”。中石油股份公司“低渗透水平井改造重大专项 (080135-4-1)”基金资助。

$$\frac{\ln G' - \ln G'_\infty}{\ln G'_0 - \ln G'_\infty} = \exp(-ct^m) \quad (1)$$

若令  $A = \ln G'_\infty$ ,  $B = \ln G'_\infty - \ln G'_0$ , 则式 (1) 简化为:

$$\ln G' = A - B \exp(-ct^m) \quad (2)$$

式中  $c, m$  为常数。其中,  $c$  即可反映出触变体系经剪切后静止时, 结构恢复速率的相对大小;  $m$  则反映出剪切后触变体系达到结构完全恢复所需要时间的相对长短。

### 3 MMH / MT 体系的触变性

#### 3.1 实验材料及仪器

材料: 铝镁混层氢氧化物: 自制(液相共沉淀法<sup>[5]</sup>, 粒径 316.5nm); 钠质蒙脱土: 山东安丘; 三乙醇胺钛、羧甲基改性纤维素, 分析纯, 北京化学试剂厂。

仪器: RS600 流变仪, HAAKE 公司。

#### 3.2 实验方法

室温下, 分别用蒸馏水溶解铝镁混层氢氧化物、铝镁混层氢氧化物 / 钠土 (质量比 1:0.1)、三乙醇胺钛 / 羧甲基改性纤维素 (质量比 0.02:1), 形成总含量为 1% 的体系。

上述体系静止 24hr 后, 利用 RS600 测定材料的粘度 ~ 剪切速率 ( $\gamma \sim \eta$ ) 关系, 研究材料网络结构的破坏情况; 然后静止, 利用动态法测定弹性模量 ~ 恢复时间 ( $G' \sim t$ ) 关系, 研究网络结构在被破坏后的重新恢复情况。

#### 3.3 结果及分析

结果如图 1、2。依据式 (2) 及幂律流体方程, 拟合得材料的幂律指数 ( $n$ ) 及其结构恢复速率 ( $c$ )。

从三种材料的幂律指数  $n$ , 材料结构恢复速度的  $c$  值以及剪切恢复后的结构强度看, MMH / MT 远远高于其它两个体系, 即 MMH / MT 体系不但具有优异的剪切变稀特性, 同时具有高的结构恢复速度及最终触变结构强度。

MMH/MT 体系呈现高触变性的可能原因在于, MMH/MT 二者形成的体系属于吸引型凝胶。颗粒边、面带有的相反电荷一方面使不同颗粒的边、面相互吸引, 降低了颗粒取向对结构恢复阻碍作用, 提高了结构恢复速度, 另一方面强的粒子间引力同时保证了体

系高的结构强度; 而单纯 MMH 体系颗粒间因静电斥力形成的是排斥型凝胶<sup>[6]</sup>, 粒子在剪切停止后重新排布, 初始阶段形成的结构将不利于后续粒子的排布, 因此结构恢复慢。

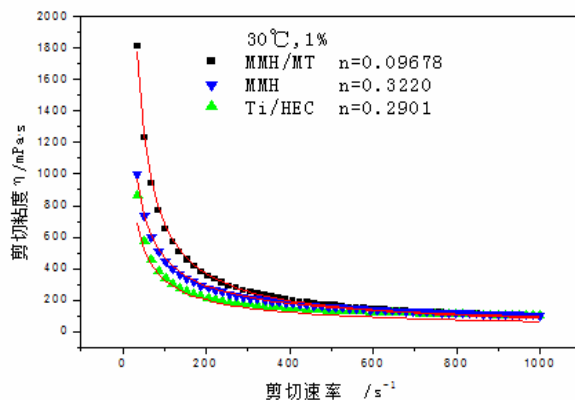


Figure 1. Relationship between share rate and viscosity  
图 1 材料的  $\dot{\gamma} \sim \eta$  关系

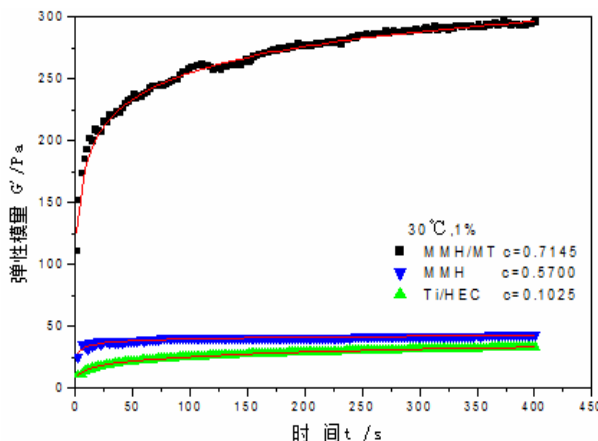


Figure 2. Elastic module at different time after breakdown  
图 2. 材料的  $G' \sim t$  关系

### 4 MMH / MT 体系的微观结构

MMH/MT 体系的触变特性与其内部的微观结构有关。室温下, 利用 RS600 流变仪剪切 MMH / MT 体系 (1%) 30s ( $1000s^{-1}$ ), 再静止不同时间, 然后迅速移取部分样品于新解理的云母片上, 并置入液氮中冷冻; 按上述方法, 分别制得静止 0、10、20s 后的样品; 将 4 个冷冻样品真空干燥 24hr, 然后镀膜进行 SEM 观察, 如图 3 所示。

SEM 图像中, 剪切后恢复不同时间, 体系网络结构的变化非常迅速。

(1) 剪切后立即冷冻的试样中, 体系的片状结构尺寸小, 无规律分散, 接触点 (缔合点) 较少。体现了剪切对结构的破坏。实际上由于剪切停止后, 流变仪锥板的上升及转移操作均需要一定的时间, 因此所

观察到应该是大约恢复 10s 左右的结构, 实际的分布尺寸应该较观察的要小。

(2) 剪切后静止 10s 时, 体系中的片状结构尺寸变大, 分散趋于规律, 缔合点开始变得明显。说明此时片状结构开始发生聚并、联接, 进而形成网络结构。

(3) 剪切后静止 20s 时, 明显的网络结构开始形成, 体系整体呈层状, 上下层状结构间又有层状结构相联。

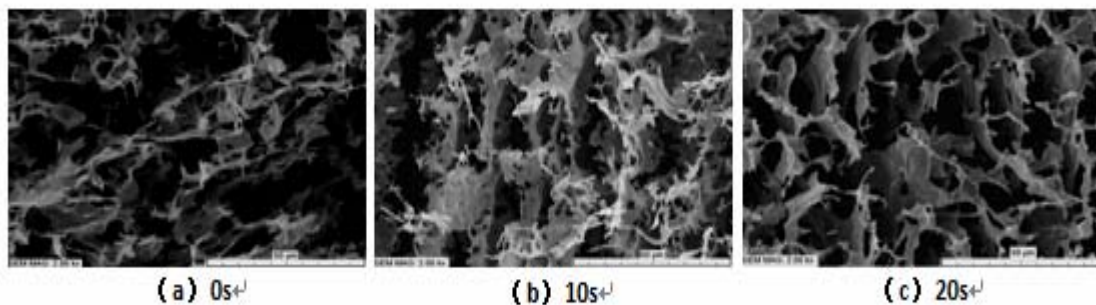


Figure 3. SEM of the new suspension at different time after breakdown( $\times 2000$ )

图 3 剪切后静止不同时间时 MMH / MT 体系的微观动态变化( $\times 2000$ )

## 5 剪切及温度对 MMH / MT 体系触变性的影响

触变性是由材料粒子间缔合结构的联接、解离所造成的, 其应用过程中所涉及的主要因素为剪切、温度等。

### 5.1 剪切速率的影响

蒸馏水配制 4% 的 MMH/MT 体系。一定速率下剪切上述体系 30s, 然后测定相应的弹性模量~恢复时间 ( $G' \sim t$ ) 关系。剪切速率分别取 1000、3000、5000、7000 $s^{-1}$ 。不同剪切速率下 MMH/HT 的  $G' \sim t$  见图 4。

图 4 可见, 剪切速率越高, 剪切后材料的视剪切粘度越低, 但反映触变结构恢复速度的 c 值越大。说明由于剪切速率的增大, MMH / MT 体系结构的破坏程度越大, 但其在静置后的初始阶段的结构恢复速率也越大, 而且可恢复至基本相近的触变结构强度。其

该特性类似于弹性元件的力学特征, 表现出了触变的可逆特性, 即体系没有体现出剪切降解性质, 这与原油触变性有所区别<sup>[7]</sup>, 是由 MMH / MT 体系的特性所决定的。

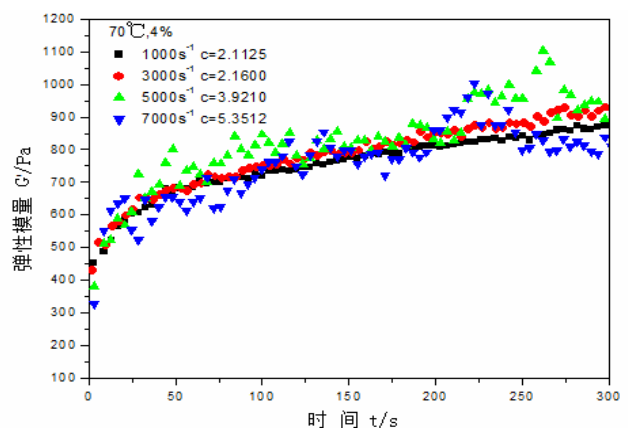


Figure 4. Influence of share rate on resume rate

图 4. 剪切对 MMH/MT 体系  $G'$  的影响

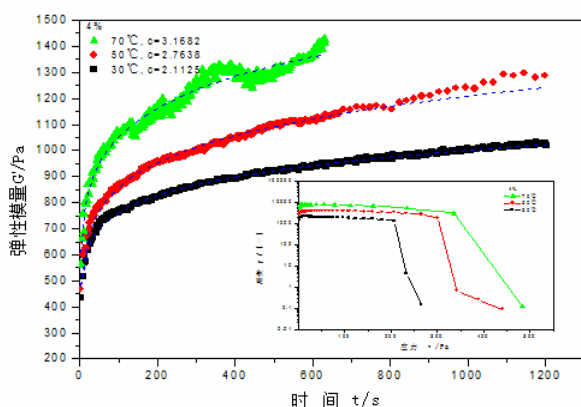


Figure 5. Influence of temperature on resume rate and yield stress  
图 5. 温度对 MMH/MT 体系  $G'$  及屈服应力的影响

## 5.2 温度的影响

用蒸馏水配制 4% 的 MMH / MT 体系, 在  $1000 \text{ s}^{-1}$  剪切 60s, 然后分别在 30、50、70°C 下, 测定其  $G' \sim t$  关系, 图 5。

图 5 表明温度升高, MMH / MT 体系的初期结构恢复速度增大, 同时体系的触变结构强度也明显增大, 这可归因于温度升高引起的粒子聚并速率增加。剪切体系结构完全恢复后的屈服应力测试 (图 5 内嵌图) 显示, 30、50、70°C 时, 触变结构完全恢复后的屈服应力值依次升高, 分别为 200、300、340Pa。这从另一个侧面表明, 温度可提高体系的触变结构强度。

## 6 结论

(1) 触变体系动态实验所反映出的  $G' \sim t$  关系基本符合  $\ln G' = A - B \exp(-ct^m)$ ,  $c$  可来定量表征剪切静止后触变结构的恢复速度。

(2) MMH/MT 体系具有优异的剪切变稀特性, 同时具有高的结构恢复速度及最终触变结构强度, 且与剪切速率、温度正相关。实验条件下其幂律指数为 0.1437, 最终触变结构强度为 256Pa, 剪切静止 20s 后其强度即可恢复, 优于常规的 MMH 以及 Ti / HEC 体系。

(3) 冷冻扫描图像证实了其结构的快速变化。剪切后体系的片状结构迅速呈无规分散状态, 静止后片状结构则快速缔合, 形成的是一种片状结构联接的上下层状结构。

## References (参考文献)

- [1] Asheesh Shukla, Yogesh M. Joshi. [J]. Chemical Engineering Science, 2009, 64:4668-4674.
- [2] Adel Benchabane, Karim Bekkour. [J]. Colloid Polym. Sci., 2008, 286:1173-1180.
- [3] R Arangth, Mkpasi. [Z]. SPE74806, 2002.
- [4] Kemblowski Z, Petera. [J]. J Rheological Acta, 1980, 19:529.
- [5] YU Yue-qin, WU Yu-min, HOU Wan-guo, et al. [J]. Chemical Research in Chinese University, 2000, 21:1575-1577.
- [6] Albert Philipse, Anieke Wierenga. [J]. Langmuir, 1998, 14:49-54.
- [7] LI Chuan-xian, LU Qing-liang. [J]. Oil Gasfield Surface Engineering, 2004, 23(11):19-21.