

高分子溶液为连续相的悬浮液的粘弹性

谢小莉, 童 真*

(华南理工大学材料科学研究所, 广州 510640)

摘要:综述了高分子架桥导致絮凝的悬浮液的粘弹性, 及描述这种悬浮体系的逾渗方法。

关键词:悬浮液; 架桥; 絮凝; 逾渗; 粘弹性

悬浮体系是由作为分散介质的连续相和被悬浮在其中的不溶性粒子组成, 根据不同的连续相及悬浮粒子可分成气溶胶、乳液、悬浮液等。悬浮液是将固体微粒悬浮于液态连续相中, 在工业中被广泛应用, 典型的有油漆、油墨、水泥浆、涂料、煤浆、钻井泥浆、药物、食品等。

悬浮体系的相互作用十分复杂, 深刻理解这些相互作用, 对制备悬浮粒子占较高体积分数的稳定的悬浮液非常重要^[1]。粘弹性研究是了解浓分散体系中粒子相互作用的最有效的方法之一, 人们已采用实验测定、数据模拟、统计力学分析等方法广泛研究了稳定分散的悬浮体系的粘弹行为^[2]。

粒子分散在不同连续相中产生不同的相互作用。Joseph 等^[3]观察到剪切流动时分散在牛顿流体中相邻粒子间为排斥作用, 而分散在粘弹性流体中近邻粒子间表现出吸引。实际应用中制备物理上稳定的悬浮液常常以高分子溶液作连续相, 悬浮粒子与高分子之间的相互作用至少有四类^[4]: (1) 高分子只作为连续相的增稠剂, 粒子是惰性填料, 唯一的效果是粘度增大, 牙膏是一个典型的例子; (2) 嵌段高分子的分子链一部分会吸附在粒子上, 另一部分穿入连续相, 能防止发生絮凝。当连续相对高分子的溶解能力降低时会引起絮凝, 絮凝体强度较低^[5]; (3) 粒子表面部分被高分子覆盖, 高分子在粒子间架桥导致絮凝。通常是分子量非常高的大分子, 借基团的相反电荷吸引连接于粒子, 如丙烯酰胺类高分子用于净水的情形。高分子链在粒子表面形成几个吸附点, 不能同时从所有吸附点上脱附, 因而这种吸附是不可逆的; 由高分子链同时吸附在两个或两个以上的粒子表面将它们连接在一起的架桥絮凝本质上也是不可逆的^[6]。当高分子与粒子表面的亲和力不是很强时, 会出现由布朗运动引起的可逆架桥吸附^[7,8]; (4) 粒径较大的颗粒悬浮在分子量较低的高分子溶液中, 当粒子靠近时高分子会从粒子间的微小间隙中排除出去, 连续相的高分子浓度与间隙中的高分子浓度的差导致渗透压, 出现减液絮凝, 体系在很宽的剪切速率范围内表现出切力变稀^[8]。由架桥絮凝形成的絮凝体强度较大, 破坏前可以承受相当高的应力; 而减液絮凝形成的絮凝体强度相对较小。本文将综述高分子吸附、尤其是架桥絮凝导致出现网络结构时悬浮液的粘弹行为及描述方法。

1 悬浮液的一般粘弹性

理想固体的应力与应变成正比, 牛顿液体的应力与应变速率成正比, 比例常数分别为模量和粘度。许多材料随刺激速度及响应时间表现出介于理想固体和理想液体之间的力学性质, 即所谓粘弹性^[9]。对材料的粘弹性进行实验观察时, 采取何种模式不仅取决于材料的本性, 而且强烈地依赖于

作者简介:谢小莉(1975—), 女, 华南理工大学材料学院博士生, 研究方向为功能高分子材料。

* 通讯联系人。

(C)1994-2022 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. <http://www.cn>

观察条件^[9,10]。有四种基本研究方法^[10]:在恒定应变速率下观察应力随时间 t 的变化,响应函数为粘度 $\eta(t)$;在恒定应变下,观察应力随时间的变化,响应函数为松弛模量 $G(t)$;在恒定应力下观察形变随时间的发展,响应函数为蠕变柔量 $J(t)$;观察材料对周期性负荷的响应,响应函数为复数模量 G^* (储存模量 G' 、损耗模量 G'' 分别为其实部、虚部)。

悬浮液的粘弹行为与粒子大小、粒子的聚集状态、粒子的体积分数有关^[11]。对于粒径足够小的粒子,惯性可忽略,体系的粘弹行为是粒子与周围流体的动力学相互作用、粒子间的相互作用及粒子布朗运动共同作用的结果^[12]。从微观尺度看,这些相互作用决定了悬浮液的结构,即局部序度^[13]。在静止时粒子趋向能量最小的排列,分布由布朗运动决定。稀悬浮液的动态粘度 $\eta \sim G'/\omega$ (ω 为角频率)与施加扰动的频率无关,悬浮液浓度增大时动态粘度呈现出频率依赖性^[14,15]。低频时,剪切引起的扰动可由布朗运动松弛,导致能量释放,悬浮液表现出粘性;而在较高频率时,振动周期内扰动不再能被松弛,构象的改变导致能量储存,悬浮液的弹性响应增加^[13,15,16]。Van der Werff^[11]的实验结果显示出浓的悬浮体具有宽的松弛时间谱,类似于高分子稀溶液的 Rouse 模型^[14]。

2 悬浮粒子吸附高分子时悬浮液的粘弹行为

改变分散相和连续相的性质,架桥结构会不同,悬浮液的粘弹行为与流变行为也会不同。高分子吸附在粒子表面对悬浮液的稳定性、动态性能及结构变化都有很大的影响。例如,粒子悬浮于高分子溶液中,随剪切速率增加悬浮液的表现粘度减小;但当剪切速率超过某个临界值时,因高分子架桥而形成粒子絮凝,将一些连续相固化于其中,增加了分散相的有效体积,悬浮液的表现粘度突然变大;继续增大剪切速率悬浮液再次表现出切力变稀。剪切速率减小到低于临界值时该悬浮液的表现粘度不能恢复突变前的水平^[6,7,17,18]。当粒子浓度和高分子浓度都超过临界值时,悬浮体系成了由柔性高分子链联接起来的絮片构成的三维网络,这是体系表现出切力变稠的必要条件^[7,19]。

2.1 分散相的性质对悬浮液粘弹行为的影响

2.1.1 悬浮粒子的浓度 粒径 20nm 的 Aerosil SiO₂ 粒子悬浮在 0.5%(重量分数,下文未经特别说明均同此)的聚丙烯酰胺(PAAm,分子量 5×10^6)溶液(溶剂为 50/50 的甘油/水)中,粒子浓度为 4%时,悬浮液的 $G' \sim \omega$ 曲线与未加悬浮粒子的高分子溶液相似,体系的 G' 随频率升高而增加。当粒子浓度达 5%或更高时, G' 在实验的频率范围($10^{-2} \text{ s}^{-1} \sim 10^2 \text{ s}^{-1}$)内出现平台,且粒子浓度越高,平台的 G' 值也越大(图 1)^[19]。该平台出现在 PAAm 溶液 $G' \sim \omega$ 曲线的低频一侧,说明不是起因于分子链缠结,而是由于粒子间形成了松弛时间更长的结构,称为第二平台^[20]。

2.1.2 悬浮粒子的大小 不同粒径的粒子悬浮于同样的高分子溶液连续相中形成的悬浮液的粘弹行为不同。Otsubo^[21]详细研究了 PAAm(分子量 2×10^6)吸附的 SiO₂(粒子体积分数与最大堆积分数之比为 0.5)/H₂O 悬浮体系的流变行为。粒子表面被完全覆盖时,悬浮液的 G' 在频率 $10^{-2} \text{ s}^{-1} \sim 10^2 \text{ s}^{-1}$ 出现平台。粒径为 15nm、20nm、10nm 的粒子(Aerosil,

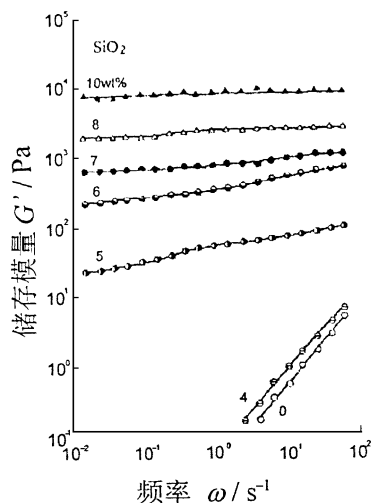


图 1 悬浮粒子浓度对体系储存模量的影响
图中数字为粒子重量百分浓度

即热水解 SiO_2 ^[22] 的平台值较高且依次降低; 粒径 45 nm 粒子 (Snowtex) 的平台值最低, 且出现第二平台区的转折点移向低频 (约 1s^{-1}), 粘弹行为类似于轻度交联的高分子 (图 2)。这与所吸附的高分子链的构象有关, SiO_2 表面性质也会影响高分子的吸附行为^[22]。若粒子的粒径较小, 一条高分子链可同时被许多粒子吸附, 粒子间架桥的距离与粒径相当, 形成絮片。因分子链连接产生的长程相互作用使构成网络的絮片量增加, 网络中的高分子桥链传递应力, 对储存模量有贡献, 因而平台值较高。粒子较大时, 一条高分子链可能只能架一个桥, 架桥距离也很短^[21,23]。每个桥是孤立的, 分散的絮片之间无法传递应力, 弹性响应仅来自于两个粒子之间桥连的吸引力。

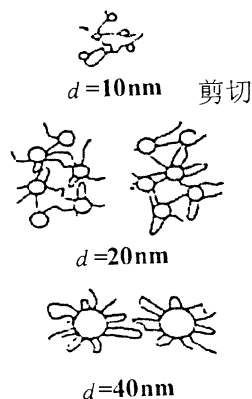


图 3 悬浮体系中形成絮片与粒径 d 关系示意图

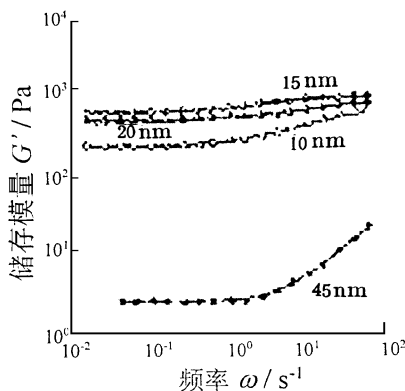


图 2 悬浮粒子直径对体系储存模量的影响
图中数字为粒子直径

粒径 10 nm 的 SiO_2 粒子在悬浮液的制备过程中就会形成三维网络; 20 nm 的粒子在剪切过程中, 高分子桥链会从一个粒子伸展至另一絮片中的邻近粒子, 从而形成网络; 粒径更大的粒子需要不止一条高分子链来架桥, 体系中大部分是分散的絮片 (图 3)。所以, 粒径过大时参与网络的絮片量反而较少, 吸附链伸展到连续相中而不成桥链, 平台值降低^[5]。对于由高分子絮凝的悬浮体系, 高的储存模量主要是上述因分子链连接产生的长程相互作用的结果^[21]。

2.1.3 悬浮粒子的类型 改变粒子的类型, 粒子的聚集状态亦随之改变, 体系的粘弹行为会有不同表现。Kawaguchi 等^[24]研究了不同的 SiO_2 粒子在羟丙基甲基纤维素 (HPMC, 分子量 3.17×10^5 , 浓度分别为 0.5 和 1%) / H_2O 中的流变性, 发现对易在水中聚集的 Aerosil SiO_2 粒子 (16 nm), 在整个实验频率范围 ($0.05\text{s}^{-1} \sim 12.4\text{s}^{-1}$) 内, G' 都大于 G'' , 且存在平台区; 而对在水中稳定分散的 Snowtex SiO_2 粒子 ($15 \pm 3\text{nm}$), G'' 小于 G' , 二者均随频率升高而增加, 不出现平台。前者是因为粒子本身的胶体特性而形成了聚集结构, 高分子的吸附加强了这种结构^[23,24], 因而悬浮液表现出类似固体的弹性; 后者几乎不存在这种内部结构, 因而表现出液体的性质。

用铝处理 Aerosil SiO_2 粒子, 破坏其本身的胶体特性, 再将之分散在聚 N, N -二甲基丙烯酰胺水溶液中, 发现高分子在粒子表面的吸附量越低, 悬浮体系絮凝体被破坏前可承受应力越高, 其流变行为与未经处理的 Aerosil SiO_2 粒子分散在同样高分子水溶液而得的悬浮体系的不同^[24]。

苯乙烯-甲基丙烯酸酯共聚物粒子 (30%, 体积分数) / 聚丙烯酸 (PAA, 分子量 4.5×10^5 , 0.1% ~ 0.6%) / H_2O 悬浮体系在频率 $10^{-2}\text{s}^{-1} \sim 10^2\text{s}^{-1}$ 时, G'' 大于 G' , 二者都随频率升高而增加^[6], 类似于高分子稀溶液的粘弹行为。这是因为共聚物粒子间的相互作用相当弱, 松弛时间短。

2.2 连续相中高分子的性质对悬浮液粘弹行为的影响

2.2.1 高分子的分子量

高分子的分子量是架桥絮凝过程中的一个重要参数。既然架桥絮凝只能在分子链足够长, 可以

同时吸附在两个或两个以上粒子表面时才发生,那么分子量很低的高分子就不可能使粒子絮凝。另一方面,分子量特别高的高分子也很难引起架桥絮凝,因为此时在一个粒子上的吸附层很厚,邻近粒子的吸附层交叠会产生空间排斥,悬浮液变得稳定^[6,17]。因此随分子量增加,高分子的絮凝能力先增后减,有一个最佳范围。例如,PAAm 在分子量为 $2 \times 10^6 \sim 5 \times 10^6$ 时絮凝能力最强^[17]。在剪切速率较高时因高分子的脱吸附而悬浮液表现出切力变稀;但高分子的分子量较高时,悬浮液在高剪切速率下却表现出切力变稠^[8]。

2.2.2 高分子的浓度 连续相中高分子浓度对悬浮液粘弹性的影响比较复杂,同一研究小组报道了同样的粒子悬浮在同样的高分子(分子量略有不同)溶液中,仅因浓度不同得到不同的粘弹性实验结果。Aerosil SiO₂(16nm)/HPMC(分子量 3.17×10^5)/H₂O 体系中 HPMC 浓度在 1.5%~2.25% 范围时,吸附 HPMC 平衡后, G' 、 G'' (频率范围 $0.031\text{s}^{-1} \sim 12.4\text{s}^{-1}$) 均出现第二平台且随 HPMC 浓度增大而升高, G' 略大于 G'' 。同样的粒子悬浮在同样分子量 HPMC 水溶液中,当浓度为 1.75%~2.5% 时,仅因悬浮粒子浓度由 7.5% 减至 5%,随 HPMC 浓度增大, G' 大于 G'' 的转折点移向高频,平台区变宽^[26]。因 HPMC 吸附平衡后,高分子浓度增加使体系中自由高分子增多,当高分子浓度超过交叠浓度(overlap concentration)^[27]时,高分子链之间相互缠结对悬浮液的弹性会有贡献,使平台区变宽。但是, Aerosil SiO₂(16nm)/HPMC(分子量 4.03×10^5 , 1.25%~2%)/H₂O 体系在 HPMC 吸附平衡后,当 HPMC 浓度为 1.25% 时,储存模量 G' (频率范围 $0.031\text{s}^{-1} \sim 12.4\text{s}^{-1}$) 具有平台区,且大于损耗模量 G'' 。随 HPMC 浓度增加, G'' 大于 G' 的转折点移向低频, G' 的平台区也逐步变窄直至消失。特别是当 HPMC 浓度达 2% 时, G'' 在整个实验频率范围内都大于 G' , 且 $G' \sim G'' \sim \omega^{0.62 \sim 0.68}$, 类似高分子溶液 Zimm 模型 $\omega \rightarrow \infty$ 时的极限情形^[28]。

SiO₂(表面经硅油处理)/聚苯乙烯(PS)/反式十氢萘体系的 G' 在 PS 浓度小于其交叠浓度时,随 PS 浓度增加而增大,因为粒子间聚集结构弱,悬浮液弹性增加源于减液絮凝^[27]。

Otsubo 等^[19]报道在 Aerosil SiO₂/PAAm(0.1%~0.5%)/混合溶剂(50/50 的甘油/水)中,当高分子浓度较低时, G' 随频率变高而增加;高分子浓度增加至 0.15% 时, G' 开始出现平台;高分子浓度增至 0.4% 及以上时,平台值几乎不随高分子浓度而变。

2.3 溶剂的性质对悬浮液粘弹行为的影响

高分子在溶剂中的溶解性提高,则被吸附高分子处于较伸展的构象,分子链容易从一个粒子延伸至另一个粒子,架桥絮凝更易发生。改变溶剂的组成,也就改变了高分子与溶剂的亲合程度,改变了被吸附高分子的构象。Otsubo^[6]的研究表明,高分子的架桥絮凝能力在良溶剂中会得到加强。

3 高分子吸附悬浮体系的弹性逾渗

悬浮液的粘弹性依赖于体系的微观结构,任一组成部分的变化都会导致体系表现出不同的粘弹行为。如前所述,当粒子浓度与高分子浓度都超过某个临界值时,悬浮液表现出对小应变的弹性响应^[7,19], G' 、 G'' 在较低频率出现第二平台。60 年代末已就悬浮体系的第二平台做过系统研究,曾认为第二平台与悬浮液的屈服应力有关。但详细的实验发现悬浮液并没有真正的屈服应力,弹性响应源于体系中形成了由高分子桥链连接絮片构成的三维网络^[20]。

逾渗理论处理的是无序系统中由于相互联结程度的变化所引起的效应,悬浮液中粒子聚集成絮片及絮片被高分子桥连成网络的过程可用逾渗理论来描述。一个点阵由座(site,阵点)和连接座的键(bond)组成。点阵上的逾渗有两种基本类型,座逾渗和键逾渗。对于座逾渗,相邻的已占座是

彼此联结的;对于键逾渗,相邻的键是彼此联结的^[29]。一般而言,对同一点阵,其座的配位数是 z ($z \geq 2$),则键的配位数是 $2(z-1)$ 。因此在给定的点阵中,键过程比座过程有更多的连通性,因而键逾渗比座逾渗更容易发生。

在聚合物为连续相的悬浮液中,絮片可看作由座(粒子)与键(高分子桥链)构成,各座由键联系,因此体系的粘性弹性转变可用座-键逾渗来分析^[19]。在座-键逾渗中,对任一座连通几率 $p^s > p_c^s$ (p_c^s ,座连通的临界几率),存在一个逾渗阈值——键连通几率 p^b ,它与粒径有关,因为粒径会引起架桥距离的变化,从而导致一条高分子链构成的桥的数目 N_b 变化。

当联键总的分数为 p 时,任选的一条键属于无限大集团中的联键的概率(逾渗概率)为 $P(p)$ ($P(p) \leq p \leq 1$)^[29],悬浮液的沉积物因存在完全的高分子架桥而具有极限结构,即 $p^s = p^b = 1.0$ 。逾渗边界可由 $p^b \sim p^s$ 图给出(图4)。

标度分析可知弹性模量 $G = k(c - c_c)^n$, n 是临界指数^[7,19,30]。Otsubo等^[19]用标度律计算了 $p^b = 1.0$ 时座逾渗临界指数及 $p^s = 1.0$ 时键逾渗的临界指数(图5、6)。对座逾渗,有 $G \sim (p^s - p_c^s)^n$,图5的斜率给出临界指数 $n = 4.0$,与文献报道的弹性网络的临界指数范围 $3.6 \sim 4.0$ 一致;但对键逾渗(图6),似乎在阈值附近临界指数很大,而随键联几率 p^b 增大有所减小。

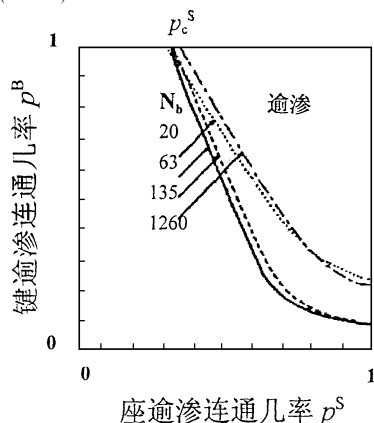
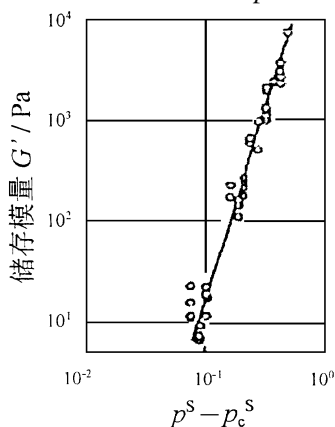
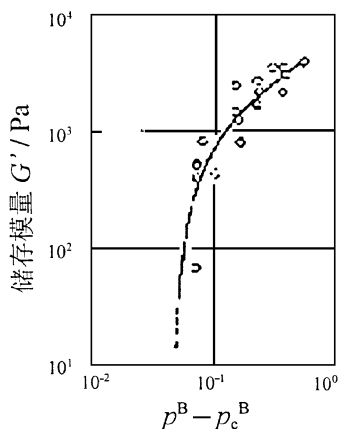


图4 逾渗边界

N_b 为一条高分子链构成的桥的数目

图5 座逾渗 G' 临界行为图6 键逾渗 G' 临界行为

一般情况下,弹性与传导问题在阈值附近会表现不同的标度行为,对高分子架桥絮凝的悬浮液弹性行为是否可用 $p^b - p_c^b$ 标度的键过程来描述仍值得怀疑。储存模量作为 $p^b - p_c^b$ 的函数可能依赖于絮片结构及 N_b 。键逾渗的阈值 p_c^b 也与 N_b 有关(图4)^[19]。这可能是因为高分子架桥絮凝时,一条高分子链可能形成一系列的桥,体系中键间存在长程相互作用,而逾渗理论是忽略键间的联系的。

致谢 感谢国家杰出青年科学基金对本文有关研究的支持。

参考文献:

- [1] Pons R, Rossi P, Tadros T F. J Phys Chem, 1995, 99: 12624.
- [2] Heyes D M, Mitchell P J. J Chem Soc Faraday Trans, 1994, 90(13): 1931.
- [3] Joseph D D, Liu Y J, Poletto M, Feng J J. Non-Newtonian Fluid Mech, 1994, 54: 45.

[4] Barnes H A , Hutton J F , Walters K · 吴大诚, 古大治译校· An Introduction to Rheology(流变学导引) · 北京: 中国石化出版社, 1989, 157.

[5] Liang W , Bognolo G , Tadros Th F · Langmuir, 1995, 11 : 2899.

[6] Otsubo Y , Watanabe K · J Colloid Interface Sci, 1988, 122(2) : 346.

[7] Otsubo Y · J Colloid Interface Sci, 1994, 163 : 507.

[8] Otsubo Y · Nihon Reoroji Gakkaishi, 1997, 25(1) : 13.

[9] 周光泉, 刘孝敏编著· 粘弹性理论, 合肥: 中国科学技术大学出版社, 1996, 5.

[10] 古大治 · 高分子流体动力学 · 成都: 四川教育出版社, 1988, 135.

[11] Chow M K , Zukoski C F · J Rheol, 1995, 39(1) : 33.

[12] Lionberger R A , Russel W B · J Rheol, 1994, 38(6) : 1885.

[13] Van der Werff J C , De Kruif C G , Blom C , Mellema J · Phys Rev A, 1989, 39(2) : 795.

[14] Cichocki B , Felderhof B U · Phys Rev A, 1991, 43(10) : 5405.

[15] de Schepper I M , Smorenburg H E , Cohen E G D · Phys Rev Lett, 1993, 70 : 2178.

[16] Mason T G , Weitz D A · Phys Rev Lett, 1995, 75(14) : 2770.

[17] Otsubo Y , Watanabe K · J Non-Newtonian Fluid Mech, 1987, 24 : 265.

[18] Otsubo Y · Langmuir, 1992, 8 : 2336.

[19] Otsubo Y , Y Nakane · Langmuir, 1991, 7 : 1118.

[20] 小野木重治 · 化学者のためのシオロジ · 京都: 化学同人, 1982, 209.

[21] Otsubo Y · J Colloid Interface Sci, 1992, 153(2) : 584.

[22] Rubio J , Kitchener J A · J Colloid Interface Sci, 1976, 57(1) : 132.

[23] Iler R K · J Colloid Interface Sci, 1971, 37(2) : 364.

[24] Kawaguchi M , Kimura Y , Tanahashi T , et al · Langmuir, 1995, 11 : 563.

[25] Kawaguchi M , Yamauchi T , Ohkubo A · et al · Langmuir, 1997, 13 : 4770.

[26] Nakai Y , Ryo Y , Kawaguchi M · J Chem Soc Faraday Trans, 1993, 89(14) : 2467.

[27] Kawaguchi M , Mizutani A , Matsushita Y , et al · Langmuir, 1997, 13 : 6339.

[28] Ryo Y , Nakai Y , Kawaguchi M · Langmuir, 1992, 8 : 2413.

[29] Zallen R · 黄昞等译· The Physics of Amorphous Solids(非晶态固体物理学) · 北京: 北京大学出版社, 1988.

[30] Aubry T , Moan M · J Rheol, 1994, 38(6) : 1937.

Viscoelastic Properties of Suspensions Using Polymer Solution as Continuous Phase

XIE Xiao-li, TONG Zhen

(*Research Institute of Materials Science, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China*)

Abstract:In this paper, viscoelastic properties of flocculated suspensions bridged by polymer were reviewed and their percolation interpretation system was introduced.

Key words:Suspension; Bridge; Flocculate; Percolation; Viscoelasticity