

纳米 SiO_2 /聚乙二醇非牛顿流体的剪切增稠性能的实验研究

吴惠敏, 王 靖, 付 翔, 丁 娟, 傅雅琴

(浙江理工大学先进纺织材料与制备技术教育部重点实验室, 杭州 310018)

摘 要: 以粒径(50 ± 5) nm 的纳米 SiO_2 为分散相, 聚乙二醇(PEG)为分散介质, 制备不同 PEG 分子量和不同纳米 SiO_2 质量分数的纳米 SiO_2 /聚乙二醇流体(剪切增稠液体, STF), 利用旋转流变仪考察 PEG 分子量、纳米 SiO_2 质量分数及环境温度对纳米 SiO_2 /聚乙二醇流体的剪切增稠性能的影响。结果表明: 当 SiO_2 质量分数大于 20% 时, 体系具有良好的剪切增稠效果, SiO_2 质量分数越大, 流体的剪切增稠度效果越明显; PEG 的分子量对体系的增稠效果有明显的影响, 其中, PEG400 和 PEG600 混合时, 剪切增稠液体具有较佳的剪切增稠效果; 剪切增稠液体所处的环境温度越高, 剪切增稠效果越差。

关键词: 剪切增稠; 流变性能; 纳米 SiO_2 ; 聚乙二醇

中图分类号: TB34 **文献标志码:** A

0 引 言

剪切增稠液体(shear thickening fluid, STF)作为一种非牛顿流体^[1], 既可在高速冲击强度下由液相转变为固相, 又可在外力解除的同时回复为液相^[2]。与物理学上的震凝效应不同的是, 剪切增稠液体的黏度会随着剪切速率的增加而变大^[3]。目前, 通常将 SiO_2 纳米粒子分散到极性溶剂(如聚乙二醇、聚丙烯乙二醇)中制备剪切增稠液体^[4-8]。在实际应用中, 普遍地将这种剪切增稠效应的液体应用于个体防护装甲装备中^[2-3]。Raghavan 等^[4]认为剪切增稠液体增稠效果越强, 其制品的抗冲击性能就越好。现阶段的研究热点主要是如何使得应用 STF 的材料拥有最佳的抗冲击效果和防穿刺效果^[9-10], 即如何制备具有较好剪切增稠效应的流体。若想实现剪切增稠液体的较佳的增稠效果, 就需要将不同因素对剪切增稠液体流变性能的影响进行分析比较, 并确定制备剪切增稠液体的较佳制备条件。

由此, 本文从 PEG 的分子量, 纳米 SiO_2 的质量分数和温度这三个影响因素入手, 研究制备工艺条件对剪切增稠液体的剪切增稠性能的影响, 以期获得具有较佳剪切增稠效果液体的制备工艺。

1 实验部分

1.1 实验原料

实验所用的纳米级 SiO_2 为白色球状粉末颗粒, 原始粒径(50 ± 5) nm, 纯度 $\geq 99.5\%$, 阿拉丁化学试剂(上海)有限公司提供。

平均分子量分别为 200、400、600 和 800 的聚乙二醇(PEG)记为 PEG200、PEG400、PEG600 和 PEG800, 前三者为低黏度的牛顿流体, 后者为固体, 上海浦东高南化工厂提供。

无水乙醇(EtOH), 分析纯 AR, 杭州高晶精细化工有限公司提供。

1.2 剪切增稠液体(STF)的制备

将定量的 PEG 放入烧杯中, 在磁力搅拌器的刷

烈搅拌下缓慢加入计算量的纳米级 SiO₂ 粉末,直至粉末粒子完全均匀分散到 PEG 中。为保证 SiO₂ 能够充分分散,继续用行星式球磨机研磨 1~2 h。随后将其置于烘箱中抽真空,除去气泡,最终得到较为稳定的剪切增稠液体(STF)。改变 PEG 的分子量和 SiO₂ 的质量,制备得到不同的 STF 样品。

STF 样品中的 SiO₂ 质量分数分别为 5%、10%、20%、25%、30% 和 32.5%;PEG 的分子量分别为 200、400、600 及 200 与 400 的混合物、200 与 600 的混合物和 400 与 600 的混合物。

1.3 性能表征

利用奥地利 Anton Paar 公司的 Physia MCR301 型高级旋转流变仪测试 STF 的稳态和动态流变性能;稳态流变测试的剪切速率区间为 0.1~1 000 s⁻¹;动态流变测试的角频率区间为 1~600 s⁻¹。

2 结果及讨论

2.1 SiO₂ 质量分数对流变性能的影响

制备不同 SiO₂ 质量分数的 STF 的过程中发现,随着 SiO₂ 质量分数的增加,剪切增稠液体的黏度越大,当 SiO₂ 的质量分数增大至 32.5% 时,已出现了不能全溶的现象。因此,在研究 SiO₂ 质量分数对剪切增稠液体的剪切增稠性能影响时, SiO₂ 质量分数在最大值选择为 30%。

图 1 为在恒温 25℃ 条件下, SiO₂ 质量分数为 5%、10%、15%、20%、25% 和 30% 的 SiO₂/PEG200 体系的稳态流变曲线。

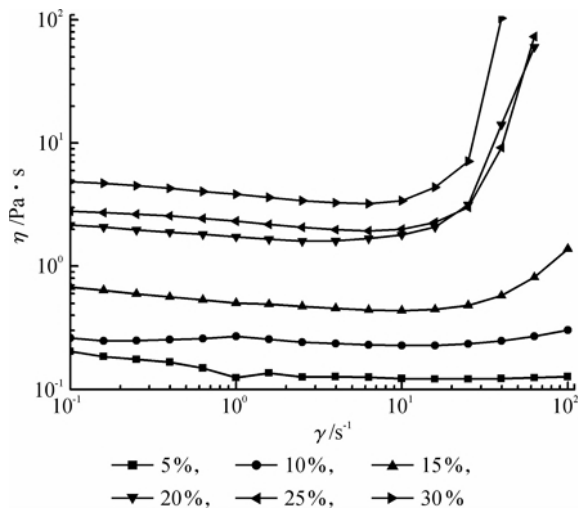


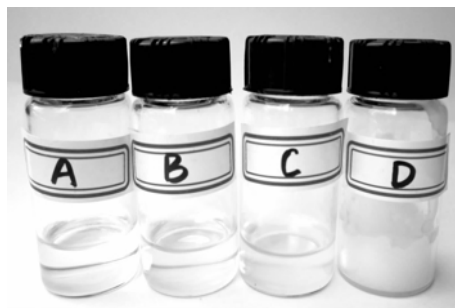
图 1 SiO₂/PEG200 分散体系的稳态流变曲线

从图 1 中可以看出,在 PEG 分子量相同的条件下, SiO₂/PEG200 体系中的起始黏度随 SiO₂ 质量分数的增加而增大。从图中还可以看到,在 SiO₂ 质量分数为 5% 和 10% 的体系中,随着剪切速率的增

加黏度变化不大,未出现明显的剪切增稠现象。这是由于 SiO₂ 表面的 Si—OH 易与 PEG 中的一 OH 作用形成氢键^[8],体系中的 SiO₂ 含量较低时,呈链状分布,随着 SiO₂ 含量的增加,颗粒与颗粒间距离减小,容易形成较大的网络结构^[4,10]。当 SiO₂ 的质量分数达到 20%~30% 时,体系中可自由流动的分散介质相对较少,流动性较差,体系的黏度较大,从而使剪切增稠效果增强^[11],且 SiO₂ 的质量分数的增加,剪切增稠阶段的增稠效果越明显,在 SiO₂ 质量分数达到 30% 时,出现最大的剪切增稠效果。

2.2 PEG 分子量对流变性能的影响

当 PEG 平均分子量到达 800 时,分散剂在常温下为固态(如图 2)。因此,流变测试中,选择 PEG200、PEG400 和 PEG600 这三种分子量进行组合配制,其中三种分子量混合时质量配比均为 1:1。

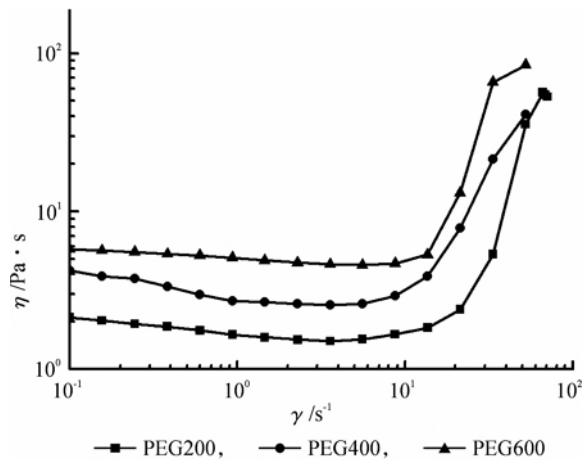


(A) PEG200; (B) PEG400; (C) PEG600; (D) PEG800

图 2 不同状态的 PEG 分子量

图 3 是 SiO₂ 质量分数为 30% 时, 25℃ 条件下,不同 PEG 分子量下的 SiO₂/PEG 分散体系的稳态流变曲线。

其中图 3(a) 是 PEG 分子量为 200、400 和 600 的 STF 体系的稳态流变曲线;图 3(b) 是 PEG 分子量为 200+400、200+600 和 400+600 的二氧化硅体系的稳态流变曲线。



(a) PEG200/PEG400/PEG600

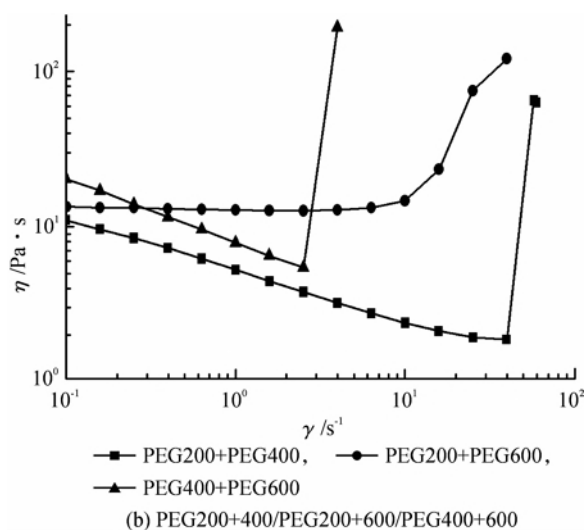
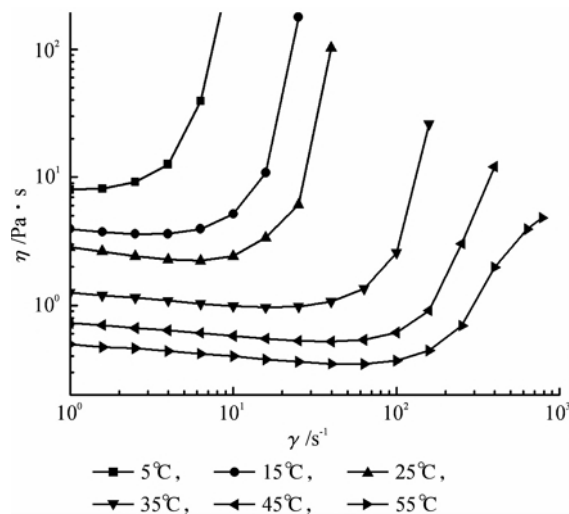
图3 SiO₂/PEG分散体系的稳态流变曲线

图3(a)中可以看出,在SiO₂质量分数相同的条件下,不同平均分子量的PEG的流变曲线形状基本相同,剪切增稠临界剪切速率(γ_c)基本接近,说明其剪切增稠的机理基本相同,且分子量越高,体系的起始黏度越大,最大剪切黏度越大,剪切增稠阶段的增稠效果越明显。这主要是由于随着PEG分子链长的增大,相同体积PEG中所含有的羟基随之减少,相应地也会降低与SiO₂表面Si—OH之间形成网络结构的可能性^[12]。SiO₂表面与PEG600可建立氢键的作用力最弱,PEG600作为分散介质时与SiO₂表面所形成的网状结构最易被破坏,纳米SiO₂粒子在PEG600的介质中更易形成粒子簇^[11-12]。

从图3(b)中可以看出,在SiO₂质量分数相同的条件下,PEG200+PEG600混合体系的曲线形状与单一平均分子量体系的基本接近,而PEG200+PEG400和PEG400+PEG600的STF体系的流变曲线与PEG为单一平均分子量的STF体系的流变曲线形状有很大的差异。说明其作用机理与单一平均分子量的PEG体系有所不同。且PEG200/PEG400混合体系与PEG400/PEG600混合体系有较为明显的剪切变稀过程,到了临界剪切速率,体系的黏度迅速提高,剪切增稠现象显得非常明显。另外,与PEG200/PEG400的体系相比,PEG400/PEG600的剪切增稠的临界剪切速率(γ_c)变小,剪切增稠效果明显得到加强。虽然有学者认为,较小分子的PEG200与较大分子PEG400混合,有利于提高流体的剪切性能^[8],但本实验中发现,当两者的差距过大时,混合效果不能明显体现,当两者的平均分子量有差异且差异不大时,才能有效提高体系的剪切增稠效果。

2.3 环境温度对流变性能的影响

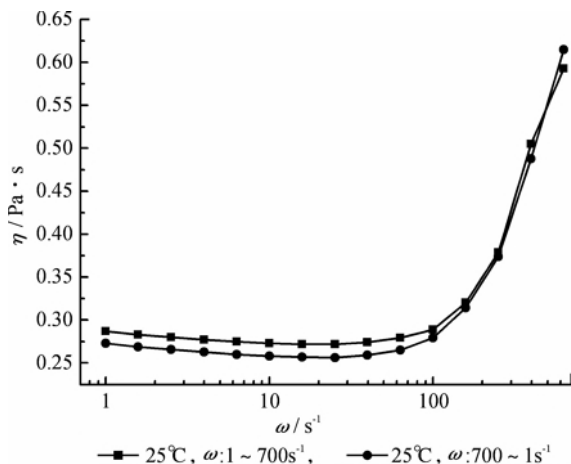
图4为SiO₂的质量分数为30%,PEG分子量为200,温度分别为5、15、25、35、45℃和55℃的二氧化硅体系的稳态流变曲线。

图4 不同温度下SiO₂/PEG分散体系的稳态流变曲线

从图4中可以看出,在相同的STF体系中,随着外界温度的升高,STF剪切增稠的临界剪切速率(γ_c)增加,且STF体系的剪切增稠阶段的增稠效果减弱,剪切增稠度有降低的趋势。这是因为温度升高时,SiO₂在液体介质(PEG)中的热布朗运动相应增加,热布朗运动的增加在一定程度上导致膨胀现象的出现^[10,12]。且随着温度的升高,“粒子簇”^[12]在剪切增稠时,需要克服更大的由热布朗运动形成的“粒子簇”所带来的阻力^[10,13],最终显示为剪切增稠阶段的增稠效果降低。

2.4 STF的可逆性

由于剪切增稠流体在黏度增大到一定现象时,继续增加将失去流动效果,因此,STF的可逆性对于该类流体的循环利用具有重要的作用。图5是SiO₂/PEG分散体系的剪切增稠可逆性曲线。

图5 SiO₂/PEG分散体系剪切增稠可逆曲线

从图5可以看出,角频率的增大和降低的两条曲线基本重合,表明制备的 STF 体系的增稠效应具有良好的可逆性^[14-15]。这是因为在剪切增稠过程中由于流体作用力而生成的这种类“粒子簇”^[12,14]并不是很稳定,在剪切速率降低时,这些类“粒子簇”会重新分解,与分散介质重新结合,这为该类液体重复使用提供了可能。

3 结 论

(a) 在纳米 SiO₂/PEG 体系中,当纳米 SiO₂ 的质量分数小于 15% 时,体系在常温下的剪切增稠现象不明显,当 SiO₂ 质量分数大于 20% 时,体系具有良好的剪切增稠效果,且在可测范围内, SiO₂ 质量分数越大,剪切增稠度效果越明显。

(b) 对于 PEG 为单一平均分子量的体系中,在可测范围内,分子量越高,STF 的增稠效果越明显。对于两种不同平均分子量的 PEG 混合体系,只有适当的组合才有利于提高体系的剪切增稠效果。其中,PEG400 和 PEG600 混合时,剪切增稠液体具有较佳的剪切增稠效果。

(c) 环境温度上升,STF 的临界剪切速率(γ_c)增加,剪切增稠阶段的增稠效果减弱,剪切增稠阶段的增稠效果越不明显。

(d) 制备的纳米 SiO₂/PEG 体系具有良好的剪切增稠可逆性。

参考文献:

- [1] Hassan T A, Rangari V K, Jeelani S. Sonochemical synthesis and rheological properties of shear thickening silica dispersions[J]. Ultrasonics Sonochemistry, 2010, 17(5): 947-952.
- [2] Decker M J, Halbach C J, Nam C H, et al. Stab resistance of shear thickening fluid(STF)-treated fabrics[J]. Composites Science and Technology, 2007, 67(3): 565-578.
- [3] Barnes H A. Shear-thickening(“dilatancy”) in suspensions of nonaggregating solid particles dispersed in Newtonian liquids[J]. Journal of Rheology, 1989, 33: 329.
- [4] Raghavan S R, Khan S A. Shear-thickening response of fumed silica suspensions under steady and oscillatory shear[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 1997, 185(1): 57-67.
- [5] 郭兴忠, 杨 辉, 王建武, 等. 聚乙二醇表面改性 SiC 粉体的物性表征[J]. 材料工程, 2004(3): 7-10.
- [6] Liu Q, Gao L, Yan D S, et al. The effect of heat-treatment on the performance of sub-micron SiC_p-reinforced α - β sialon composites: I. preparation of agglomerate-free starting powders[J]. Journal of the European Ceramic Society, 1997, 17(4): 581-585.
- [7] 徐钰蕾, 龚兴龙, 江万权, 等. 剪切增稠液体的制备及其性能表征[J]. 功能材料, 2007, 38(A10): 3904-3906.
- [8] 李 超, 杜建华, 韩文政. 聚乙二醇对纳米 SiO₂ 水悬浮液分散稳定性的影响[J]. 装甲兵工程学院学报, 2007, 21(3): 74-77.
- [9] Kang T J, Kim C Y, Hong K H. Rheological behavior of concentrated silica suspension and its application to soft armor[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2012, 124(2): 1534-1541.
- [10] Jiang W, Sun Y, Xu Y, et al. Shear-thickening behavior of polymethylmethacrylate particles suspensions in glycerine-water mixtures[J]. Rheologica Acta, 2010, 49(11/12): 1157-1163.
- [11] Lee Y S, Wagner N J. Dynamic properties of shear thickening colloidal suspensions[J]. Rheologica Acta, 2003, 42(3): 199-208.
- [12] 伍秋美, 阮建明, 周忠诚, 等. SiO₂/聚乙二醇非牛顿流体流变性能研究[J]. 物理化学学报, 2006, 22(1): 48-52.
- [13] Srivastava A, Majumdar A, Butola B S. Improving the impact resistance of textile structures by using shear thickening fluids: a review[J]. Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences, 2012, 37(2): 115-129.
- [14] Fischer C, Braun S A, Bourban P E, et al. Dynamic properties of sandwich structures with integrated shear-thickening fluids[J]. Smart Materials and Structures, 2006, 15(5): 1467.
- [15] Shenoy S S, Wagner N J. Influence of medium viscosity and adsorbed polymer on the reversible shear thickening transition in concentrated colloidal dispersions[J]. Rheologica Acta, 2005, 44(4): 360-371.

Experimental Study on Shear Thickening Properties of Nano¹SiO₂/Polyethylene Glycol Non-Newtonian Fluid

WU Hui-min, WANG Jing, FU Xiang, DING Juan, FU Ya-qin

(Key Laboratory of Advanced Textile Materials and Manufacturing Technology, Ministry of Education, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China)

Abstract: This study prepares nano-SiO₂/polyethylene glycol fluids (shear thickening fluid, STF) with different PEG molecular weight and nano-SiO₂ mass fraction with nano-SiO₂ with grain size (50±5) nm as dispersion phase and PEG as dispersion medium and investigates the influence of PEG molecular weight, nano-SiO₂ mass fraction and environment temperature on shear thickening property of SiO₂/PEG fluid by using rotational rheometer. The result shows that the system has a good shear thickening effect when SiO₂ mass fraction is higher than 20%; the higher the SiO₂ mass fraction, the more significant the shear thickening effect of fluid; PEG molecular weight has significant influence on the thickening effect of the system; when PEG400 and PEG600 blend, shear thickening fluid has a better shear thickening effect; the higher the environment temperature of shear thickening fluid, the weaker the shear thickening effect.

Key words: shear thickening; rheological properties; nano-SiO₂; polyethylene glycol (PEG)

(责任编辑: 张祖尧)

(上接第 657 页)

Study on Synthesis and Application of Anthraquinone Weak Acid Dyes

CHENG Jian-wei^a, CUI Zhi-hua^{a,b}, CHEN Wei-guo^{a,b}, LI Xin^a

(a. Key Laboratory of Advanced Textile Materials and Manufacturing Technology, Ministry of Education;

b. Engineering Research Center for Eco-Dyeing & Finishing of Textiles, Ministry of Education,

Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China)

Abstract: This research produces anthraquinone weak acid dye A containing m-phenylenediamine group and anthraquinone weak acid dye B containing p-phenylenediamine group with m-phenylenediamine and p-phenylenediamine as reactive arylamine which respectively condense with bromamine acid through Uhlmann; verifies the molecular structure of the product with analytical methods such as infrared spectroscopy, nuclear magnetic resonance, mass spectrum and ultraviolet-visible spectrum. The improved experimental method improves the productivity of dyes. The result of using both dyes respectively for dyeing of silk fabric shows that both dyes have a high dye-uptake (over 96%) on silk fabric, color fastness to sunlight of grade 5~6 and poor fastness to rubbing and washing; moreover, various color fastnesses of silk fabric dyed by dye B are better than dye A.

Key words: anthraquinone; weak acid dyes; productivity; dyeing; color fastness; silk

(责任编辑: 许惠儿)