

剪切增稠液体的制备及其性能表征*

徐钰蕾¹, 龚兴龙¹, 江万权², 叶兴柱¹, 张 忠³

(1.中国科学技术大学 力学和机械工程系, 中国科学院材料力学行为与设计国家重点实验室, 安徽 合肥 230027;
2.中国科技大学 化学系, 安徽 合肥 230026; 3.国家纳米科学中心, 北京 100080)

摘 要: 研制了一种新型功能材料——剪切增稠液体 (Shear thickening fluid, 即 STF)。采用溶胶凝胶方法制备纳米二氧化硅作为分散相, 极性溶剂作为分散介质。用流变仪测量了二氧化硅质量分数分别为 30%、40%、50%、60%和 70%的体系稳态和动态粘度曲线, 结果表明, 在低剪切速率下, 出现剪切变稀现象, 在高剪切速率下, 出现剪切增稠现象。从实验角度证明了剪切增稠的可逆性。并对不同固相含量的剪切增稠液体的性能进行了分析比较。

关键词: 剪切增稠; 抗冲击; 二氧化硅纳米颗粒

中图分类号: TB383

文献标识码: A

文章编号: 1001-9731(2007)增刊-3904-03

1 引 言

剪切增稠液体在高速冲击下, 表现粘度发生巨大变化, 甚至由液相转变为固相; 冲击撤除后, 又迅速从固相转变为液相。这种剪切增稠效应是一种非牛顿流体行为, 其变化是可逆的。英国的 Barnes 根据当时的实验现象, 总结了“胀流流体”(即剪切增稠流体)的剪切增稠现象, 指出了影响剪切增稠的因素, 并对剪切增稠现象的内部结构进行了分析^[1]。美国的 Bender 和 Wagner 等分别对单分散和双分散溶液做了流动二向色性测试、流动小角度中子散射并预测了临界剪切应力^[2]。Raghavan 等人提出了剪切增稠中的应变增加情况, 并分析了它出现的两个区域^[3]。Hoffman 专门研究了剪切增稠现象的成因, 他认为粒子串的形成起主导作用^[4]。Mewis 和 Biebaut 讨论了在稳态剪切流动、摆动流动和重合流动中粒子间相互作用力的影响^[5]。Maranzano 等人作了一系列实验得出了剪切增稠和粒子大小的关系, 为控制剪切增稠程度提供了数据^[6], 还通过小角度中子散射实验观察了剪切增稠转变过程中的微观结构变化^[7]。Lee 和 Wagner 通过实验对剪切增稠流体的稳态和瞬态流变性能进行了比较^[8]。

悬浮体系的剪切增稠效应作为一种宏观现象, 很早就引起人们的重视, 如传输管道的阻塞、仪器的破坏等, 在生产实践中要致力于避免这类有害效应的影响。从 20 世纪 80 年代末开始, 人们开始研究如何利用这种现象化害为利, 将这种先进材料的剪切增稠效应用于抗冲

击领域, 例如用于防弹材料或其它防护设备的制备中, 同时这类材料也可能在防震等领域具有广阔的应用前景。美国的 Lee 等人利用剪切增稠液体处理凯夫拉尔纤维, 并模拟了子弹射入防弹衣的实验, 证实剪切增稠液体可以在同等硬度的情况下大大提高防弹衣的强度, 即可以做出柔韧性好强度高的防护设备^[9]。Fischer 等人应用剪切增稠液体设计出三明治梁, 达到控制振动响应的目的^[10], 表明剪切增稠液体在振动领域的同样具有应用价值。

目前国内对剪切增稠液体的研究还比较少, 因此本文对剪切增稠液体进行了初步研究。本文采用自己研制的二氧化硅颗粒制备了剪切增稠液体, 并对其稳态、动态流变性能进行了测试。

2 样品制备及性能测试

2.1 分散相的研制

由于二氧化硅性质稳定, 基本无毒, 粒径分布集中, 纳米量级, 硬度高, 本研究采用二氧化硅作为分散相。

在装有电动搅拌机的烧杯中, 依次加入一定量的无水乙醇, 25%的浓氨水, 和二次蒸馏水。充分混合后, 调节搅拌器到适当转速, 再将一定量的正硅酸乙酯 (TEOS) 以某一适当的速度加入烧杯中, 反应 4h 后, 正硅酸乙酯水解缩合反应形成 SiO₂ 晶核或种子乳液。采用种子连续生长法, 以相同的滴加速度向种子乳液中加入一定量的正硅酸乙酯, 几分钟后, 再滴加一定量的二次蒸馏水, 反应 8h, 使晶核不断生长。得到具有一定粒径大小的二氧化硅粒子悬浮液^[11]。

将悬浮液于适当转速的离心机分离, 超声洗涤, 再重复离心、洗涤过程, 直至上清液呈中性为止。将上清液倒去, 得到的二氧化硅置于真空干燥箱中 25℃干燥 24h, 取出即可使用。

氨催化正硅酸乙酯是制备二氧化硅溶胶的重要方法, 该反应包括正硅酸乙酯水解和硅酸缩合。

水解反应: $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4 + 4\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Si}(\text{OH})_4 + 4\text{OC}_2\text{H}_5\text{OH}$

缩合反应: $\text{Si}(\text{OH})_4 \rightarrow \text{SiO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$

总反应: $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 4\text{OC}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{SiO}_2$

2.2 剪切增稠流体的研制

准确量取一定体积的极性溶剂, 加入到小烧杯中,

* 收到稿件日期: 2007-07-27

通讯作者: 龚兴龙

作者简介: 徐钰蕾, 女, 吉林省吉林市人, 博士研究生, 主要从事剪切增稠液体研究。

再称取一定量制备得到的二氧化硅颗粒，剧烈搅拌下缓慢加入到小烧杯中，直至粒子完全均匀分散到液相中为止。将配制后的试样抽真空 2h 除气得到测试样品。加入不同质量的二氧化硅颗粒，制备质量分数分别为 70%、60%、50%、40%和 30%的分散体系。

2.3 测试方法

二氧化硅颗粒用荷兰飞利浦公司的 XL30 ESEM-TMP 环境扫描电镜和红外光谱进行表征。

在室温 25℃条件下，利用奥地利 Anton Paar 公司的 Physica MCR301 型流变仪进行流变性能测试，其中使用锥板夹具，锥角为 2.007°，板直径为 24.967mm，分别进行了稳态和动态流变性能测试。稳态流变测试是在温度恒为 25℃时在剪切速率区间为 1~5000s⁻¹ 内进行剪切速率扫描测得的；动态流变测试是在温度恒为 25℃、应变分别为 100%、10%、1%、0.1%、0.01%时在 1~600s⁻¹ 扫描速度范围内动态扫描测得的。

3 结果与讨论

3.1 二氧化硅颗粒的表征

图 1 所示为二氧化硅颗粒的扫描电子显微镜(SEM)图。从图 1 中可以看出，制得的二氧化硅颗粒的平均粒径约为 280nm，颗粒均为球形，具有很好的单分散性。

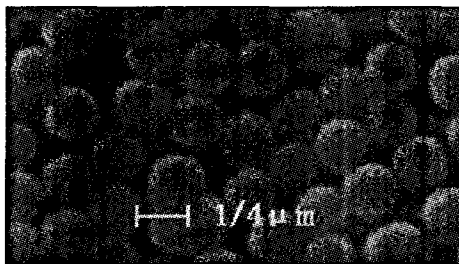


图 1 二氧化硅颗粒的 SEM 图

Fig 1 SEM images of silicon dioxide particles

图 2 所示为二氧化硅的红外吸收光谱图。

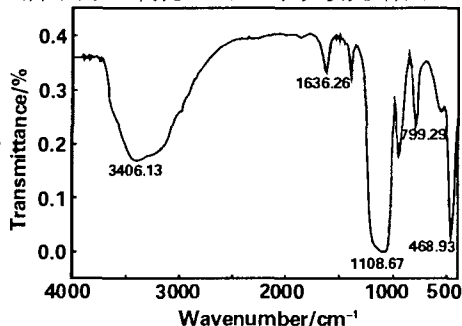


图 2 二氧化硅红外光谱图像

Fig 2 Infrared spectrogram of silicon dioxide

从图 2 中可以看出这些峰值与二氧化硅的标准图谱相一致，3406.13cm⁻¹ 是与—OH 基伸缩振动有关的吸收峰，1636.26cm⁻¹ 是与 H—O—H 弯曲振动有关的吸收峰，1108.67cm⁻¹ 是 Si—O—Si 反对称伸缩振动引起的强吸收带，799.29 和 468.93cm⁻¹ 等处的吸收峰都与 Si—O 的弯曲振动或摇摆振动有关。由此可以认为产物为二氧化硅。

3.2 稳态流变测试

图 3 所示为质量分数为 70%的二氧化硅剪切增稠体系的粘度 η -剪切速率 $\dot{\gamma}$ 双对数曲线。横坐标表示剪切速率 $\dot{\gamma}$ 从 1s⁻¹ 增大到 6000s⁻¹，纵坐标表示粘度 η 的变化。

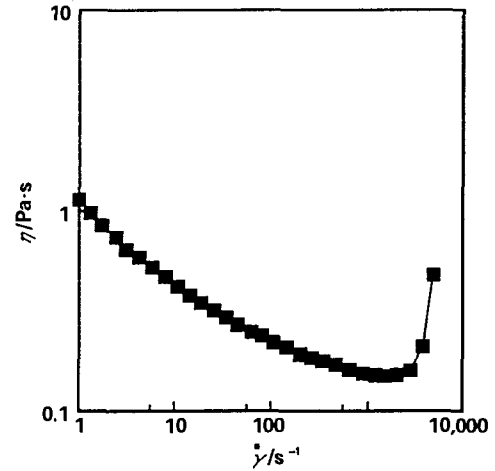


图 3 二氧化硅分散体系的稳态流变曲线

Fig 3 Steady rheological curve of SiO₂ dispersion system

从图 3 中可以看出在剪切速率比较低的时候，粘度随着剪切速率的增加而减小，在达到最低点之后，粘度开始急剧增大，粘度由减小到增大的转折点叫做临界点，临界点对应的剪切速率叫做临界剪切速率。

随着剪切速率的增加，体系本身的网状结构逐步被破坏，形成一些相对孤立的二氧化硅团聚体，粘度出现较为明显的下降。当剪切速率达到临界剪切速率时，流体作用力在体系中成了主要的作用力，促使体系中相对孤立的二氧化硅团聚体二次团聚形成了“粒子簇”^[12]，粒子簇随着流体作用力的增大而变大，对流体的阻碍作用也就变大，因此此时体系的粘度随着剪切速率的增大而增大。

3.3 剪切增稠的可逆性测试

图 4 所示为质量分数为 70%的二氧化硅-溶剂体系剪切增稠的可逆性曲线。

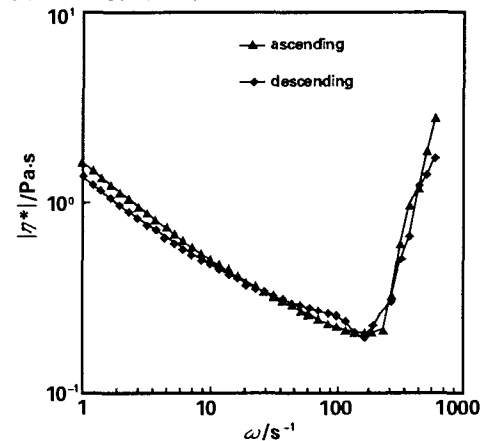


图 4 剪切增稠可逆性曲线

Fig 4 Curves of reversible shear thickening

图 4 中三角所示的曲线为角频率从 1s⁻¹ 增大到 600s⁻¹ 的扫描，菱形点所示的曲线为角频率从 600s⁻¹ 减

小到 1s^{-1} 的扫描, 应变均为 100%。横坐标表示角频率的变化, 纵坐标表示复合粘度 η^* 的变化。

从图 4 中可以看出, 角频率增大和减小的两条扫描曲线基本重合, 表明剪切增稠效应具有可逆性。

由此可见, 剪切增稠过程中形成的粒子簇并不稳定, 一旦剪切速率减小, 这些粒子簇又会逐渐分解, 与分散介质重新结合形成原来的网状结构。

3.4 不同固相含量动态流变测试

图 5 所示为质量分数分别为 70%、60%、50%、40%、30% 的二氧化硅体系的动态流变曲线。横坐标表示角频率的变化, 纵坐标表示复合粘度 η^* 的变化。

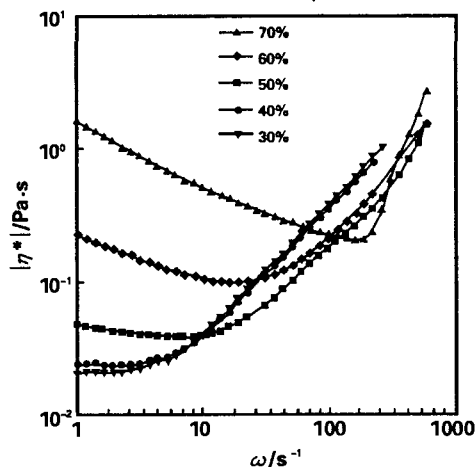


图 5 二氧化硅体系不同质量分数的动态流变曲线
Fig 5 Dynamic rheological plots of SiO_2 dispersion system with different content

从图 5 中可以看出, 二氧化硅的质量分数越高, 起始粘度越大, 剪切变稀与剪切增稠的临界剪切频率越大, 剪切增稠的增稠阶段的增稠效果越强, 但起初的剪切变稀效果也越大。质量分数为 30% 的二氧化硅体系的粘度变化跨越两个量级, 且没有明显的剪切稀化过程, 在低角频率时, 粘度变化不大, 在频率较高时, 显示出剪切增稠效果。

当浓度较大时, 固相含量较高, 二氧化硅颗粒较多, 之间剩余的自由流动的分散介质较少, 流动性较差, 导致粘度较大。二氧化硅表面的 $\text{Si}-\text{OH}$ 容易与极性溶剂

中的一 OH 作用形成氢键, 在浓度较低时, 呈链状排布, 达到一定浓度后, 由于颗粒间距离的减小, 形成网状结构。随着网状结构被剪切速率逐步破坏, 粘度也随之降低, 浓度越大, 网状结构越明显, 随着剪切速率的增大, 粘度减小的越明显。浓度越大, 颗粒越多, 粒子簇也越大, 粘度增大得越明显。在应用中, 可以根据不同需要选择不同浓度的分散体系。

4 结 论

用自制的二氧化硅颗粒研制了剪切增稠液体, 并对其性能进行了稳态和动态流变测试。在低剪切速率下, 出现剪切变稀现象, 在高剪切速率下, 出现剪切增稠现象。从实验角度证明了剪切增稠的可逆性。并对不同固相含量的剪切增稠液体的性能进行了分析比较。

致谢: 感谢中国科学院“百人计划”对本文的支持。

参考文献:

- [1] Barnes H A. [J]. Journal of Rheology, 1989, 33(2): 329-366.
- [2] Bender J, Wagner N J. [J]. Journal of Rheology, 1996, 40(5): 899-916.
- [3] Raghavan S R, Khan S A. [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 1997, 185(1): 57-67.
- [4] Hoffman R L. [J]. Journal of Rheology, 1998, 42(1): 111-123.
- [5] Mewis J, Biebaut G. [J]. Journal of Rheology, 2001, 45(3): 799-813.
- [6] Maranzano B J, Wagner N J. [J]. Journal of Chemical Physics, 2001, 114(23): 10514-10527.
- [7] Maranzano B J, Wagner N J. [J]. Journal of Chemical Physics, 2002, 117(22): 10291-10302.
- [8] Lee Y S, Wagner N J. [J]. Rheologica Acta, 2003, 42(3): 199-208.
- [9] Lee Y S, Wetzel E D, Wagner N J. [J]. Journal of Materials Science, 2003, 38(13): 2825-2833.
- [10] Fischer C, Braun S A, Bourban P E, et al. [J]. Smart Materials & Structures, 2006, 15(5): 1467-1475.
- [11] 郝凌云. 光子晶体及其结构单元——单分散核壳复合粒子和空心胶囊的合成[D]. 中国科学技术大学博士论文, 2004.
- [12] Boersma W H, Laven J, Stein H N. [J]. Journal of Rheology, 1995, 39(5): 841-860.

Preparation and characterization of shear thickening fluid

XU Yu-lei¹, GONG Xing-long¹, JIANG Wan-quan², YE Xing-zhu¹, ZHANG Zhong³

(1. CAS Key Laboratory of Mechanical Behavior and Design of Materials, Department of Mechanics and Mechanical Engineering, University of Science and Technology of China, Hefei 230027, China; 2. Department of Chemistry, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China; 3. National Center for Nanoscience and Technology, Beijing 100080, China)

Abstract: Preparation and properties of a novel functional material, shear thickening fluid (STF) are studied in the present paper. Nano-silicon dioxide which is prepared in the way of sol-gel, is used as dispersed phase and polar solvent as dispersed medium. The silicon dioxide-polar solvent systems with the mass percent of 30%, 40%, 50%, 60%, 70% are studied in steady and dynamic measurement, respectively. The results show that when the shear rate is relatively low, its viscosity will reduce, and when the shear rate is relatively high, the viscosity will increase according to the rising of shear rate. The results also show the reversibility of shear thickening. The properties of STF with different mass percent are compared and analyzed.

Key words: shear thickening; anti-impact; silicon dioxide nano-particle