

不同粒径剪切增稠液的制备及流变性能研究

范佳慧¹ 曹海建^{1*} 徐山青¹ 陈红霞² 黄晓梅²

(1.南通大学纺织服装学院,南通 226019;2.南通大学分析测试中心,南通 226019)

摘 要 分别以直径 12nm、2 μ m 的 SiO₂ 作为分散相,聚乙二醇-200(PEG-200)作为分散介质,通过机械和超声震荡的方式制备不同体系的剪切增稠液(STF)。采用透射电镜观察纳米 SiO₂ 粒子的外观形貌及团聚情况,采用流变仪测试 STF 的稳态流变性能。结果表明:直径 12nm 的 SiO₂ 粒子团聚现象明显,直径 2 μ m 的 SiO₂ 粒子没有团聚现象;STF 黏度随着剪切速率的增加呈现先变稀、再增稠的现象,表现为非牛顿流体特性;随着纳米 SiO₂ 含量的增加,STF 的临界黏度随之增加,而临界剪切速率则随之下降;直径 12nm 的 SiO₂ 粒子制备的 STF 体系剪切增稠效果好于 2 μ m。

关键词 纳米 SiO₂ 粒子,剪切增稠液,聚乙二醇-200,临界剪切速率,临界黏度

Study on preparation and rheological behavior of shear thickening fluid with different particle diameter

Fan Jianhui¹ Cao Haijian¹ Xu Shanqing¹ Chen Hongxia² Huang Xiaomei²

(1.School of Textile & Clothing, Nantong University, Nantong 226019;

2.Analysis & Testing Center, Nantong University, Nantong 226019)

Abstract Nano silica particles (nano-SiO₂ particles) with diameter of 12nm and 2 μ m used as the dispersed phase and PEG-200 used as the dispersion medium, shear thickening fluid (STF) with different system was prepared by mechanical stirring and ultrasonic shock. The morphology and agglomeration of nano-SiO₂ particles were observed by JEM-2100(HR) type transmission electron microscopy, and the steady state and dynamic rheological properties of STF were tested by DHR rheometer. The results showed that the agglomeration of particles with diameter of 12nm was obvious, and that of 2 μ m was not obvious. The viscosity of STF exhibited firstly thinning and secondly thickening with the increase of shear velocity, which manifested as non-Newtonian fluid properties. The critical viscosity increased and critical shear velocity decreased of STF with increasing the concentration of particle. Shear thickening effect of particles with 12nm was better than that with 2 μ m.

Key words nano silica particle (nano-SiO₂ particle), shear thickening fluid (STF), PEG-200, critical shear velocity, critical viscosity

剪切增稠液(STF)是一种非牛顿流体^[1-3],当体系受到迅速增加的剪切速率时,黏度会迅速增加,并且此过程可逆^[4]。利用 STF 的这一特性,可以将 STF 与高性能的织物复合来制备柔性防护材料。常态下,STF 会以流体的形式存在于高性能织物的表面及纤维间隙中,当受到外力时 STF 会固化,使织物变得坚韧,难以被破坏。Wanger 等^[5-9]将 STF 与 Kevlar 纤维布复合后,大大提高了原布的防弹性能,在一定程度上也改进了其防刺性能;蒋玲玲^[10]

将 STF 与玻璃纤维织物复合后发现,剪切增稠液能有效提高玻纤维织物的防刺性能;俞科静等^[11]将 STF 与 3 种不同的高性能纤维织物复合后发现,剪切增稠液能有效提高织物的顶破性能。随着对 STF 研究的不断深入,STF 能被利用的领域也将越来越广。

本研究采用直径 12nm 和 2 μ m 的 SiO₂ 作为分散相,聚乙二醇-200(PEG-200)作为分散介质制备不同体系的 STF,着重分析不同体系 STF 的稳态流

基金项目:江苏省政策引导类计划(BY2016053-02);江苏省高校自然科学基金项目(16KJA430009 和 16KJB540001);南通市应用基础研究—工业(GY12015018);南通大学引进人才科研启动费项目(15R08)

作者简介:范佳慧(1993-),男,硕士研究生,主要从事功能纺织品的开发与应用研究。

联系人:曹海建,博士,副教授,主要从事纺织复合材料的制备及性能研究。

变性能。研究结果将为制备性能良好的 STF 以及高性能防护材料奠定理论基础。

1 实验部分

1.1 原料与仪器

SiO₂ 粒子(直径 12nm,纯度≥99.5%),赢创德固赛公司;SiO₂ 粒子(直径 2μm,纯度≥99.5%),浙江通达威鹏电气有限公司;聚乙二醇(平均分子量 200,PEG-200,化学纯)、无水乙醇(分析纯),国药化学试剂有限公司。

电子天平(J JM•B10002 型),诸暨市超泽横器设备有限公司;无级恒速搅拌器(AM200S-H 型),常州杰博森仪器有限公司;超声波振荡仪(KH5200DB 型),昆山禾创超声仪器有限公司;Zeta 电位及粒度分析仪(90Plus Zeta 型),美国布鲁克海文仪器公司;透射电镜[TEM,JEM-2100(HR)型],日本电子株式会社;流变仪(Discovery DHR-2 型),美国 TA 仪器公司。

1.2 剪切增稠液(STF)的制备

将三口烧瓶固定好位置于机械搅拌器上,并置于超声波清洗器中,称取一定量 PEG-200 溶液倒入三口烧瓶中;再称取一定量 SiO₂ 粉末(12nm、2μm),同时打开机械搅拌器与超声波清洗器,慢慢加入 SiO₂ 粉末,待全部分散于 PEG-200 中,再继续加入 SiO₂ 粉末,直至剩下的 SiO₂ 粉末全部分散于分散介质中;在粉末加入完毕后再继续搅拌 30min,使 SiO₂ 更好地分散在 PEG-200 中;而后继续超声 2h,去除体系多余的气泡,得到稳定的 STF。两种不同尺寸 SiO₂ 所制 STF 分别记做 STF-12 和 STF-2。

1.3 测试与表征

采用 TEM 观察纳米 SiO₂ 粒子的外观形貌,测试方法:加速电压 20kV,取少量粉末样品分散在有机溶剂无水乙醇中,经超声振荡均匀后用滴管吸取部分滴液到铜网上,在红外灯下烘烤,待乙醇挥发后放入仪器样品室进行观察;采用流变仪,在室温 25℃下测试 STF 的流变性能,使用夹具为直径 50mm 的平板,测试间隙统一为 40μm,剪切速率扫描范围 0.1~1400s⁻¹,测定流体黏度随剪切速率的变化曲线。

2 结果与讨论

2.1 TEM 分析

STF-12 和 STF-2 的 TEM 图见图 1。由图可知,STF-12 的粒径分布还是比较均匀的,基本在

12nm 左右,呈现明显的团聚效应,并以网状结构分散在乙醇中;STF-2 的粒径基本在 2μm,没有团聚效应,呈现单分散性。这是因为,SiO₂ 粒子直径越小,表面积越大,导致其具有很高的表面能,所以不会单独存在,而是以一种网状结构存在于乙醇之中,且这种团聚具有不可逆性^[12];而直径较大的 SiO₂ 粒子则因为较小的表面能,导致粒子与粒子之间的作用力不强而单独存在于乙醇中,并不会形成团聚体。

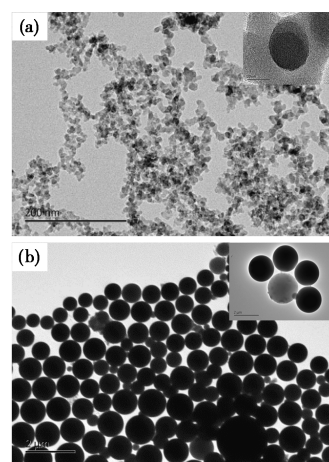


图 1 STF-12(a)和 STF-2(b)的 TEM 图
(插图为局部放大图)

2.2 STF 的流变性能分析

2.2.1 STF 的流变特性

STF-12(粒子含量为 24%,wt,质量分数,下同)和 STF-2(粒子含量为 68%)的流变特性曲线见图 2。由图 2(a)可知,STF 体系的黏度均随着剪切速率的增大呈现先变稀再增稠的行为,表现为非牛顿流体特性。STF-12 在初始剪切速率为 0.1s⁻¹下,其初始黏度为 13.28Pa·s,表现为流动的胶体形

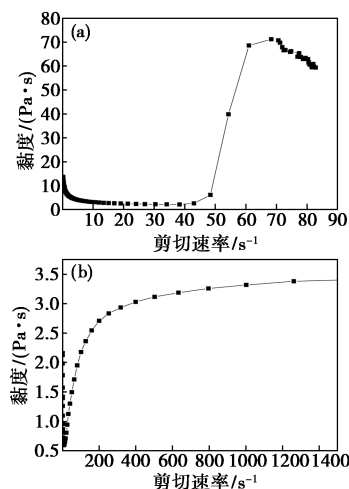


图 2 STF-12(a)和 STF-2(b)的流变特性曲线图

式;随着剪切速率的增大,STF-12 黏度下降,当剪切速率达到 38.2s^{-1} 时,STF-12 黏度达到最低的 $2.14\text{Pa}\cdot\text{s}$;随后,STF-12 黏度随剪切速率的增大而迅速增大,表现为明显的增稠行为,当剪切速率为 53s^{-1} 时,STF-12 黏度达到最大值 $71.12\text{Pa}\cdot\text{s}$ 。

由图 2(b)可知,STF-2 在初始剪切速率为 0.1s^{-1} 下,其初始黏度为 $2.13\text{Pa}\cdot\text{s}$,此时体系表现为流动的胶体形式;随着剪切速率的增大,其黏度也在下降,当剪切速率达到 6.3s^{-1} 时,STF-2 黏度达到最低的 $0.6\text{Pa}\cdot\text{s}$;随后 STF-2 黏度随剪切速率的增大而增大,表现为明显的增稠行为,当剪切速率为 1586s^{-1} 时,STF-2 黏度达到最大值 $3.41\text{Pa}\cdot\text{s}$ 。

当 STF 体系受到较低的剪切速率时,粒子与粒子之间相互作用的网状结构被破坏,虽有粒子簇^[13]的形成,但此时以破坏为主,稳定的内部结构受到破坏,所以导致表观黏度降低;随着剪切速率的继续增大,当超过临界值,此时 STF 体系内以粒子簇的形成为主,阻碍液体的流动成为体系的主要作用力,使体系黏度迅速上升,即表现为剪切增稠效应^[14]。

2.2.2 粒子含量对 STF 稳态流变性能的影响

粒子含量对 STF 体系稳态流变性能的影响见图 3。由图可知,STF 的临界黏度随着纳米粒子含量的增加而增加。在 STF-12 中,粒子含量为 22% 时,其临界黏度为 $53.4\text{Pa}\cdot\text{s}$;粒子含量为 24% 时,临界黏度为 $71.12\text{Pa}\cdot\text{s}$;粒子含量为 26% 时,临界黏度为 $86\text{Pa}\cdot\text{s}$ 。在 STF-2 中,粒子含量为 68% 时,临界黏度为 $3.41\text{Pa}\cdot\text{s}$;粒子含量为 69% 时,临界黏度为 $8.64\text{Pa}\cdot\text{s}$ 。这是因为,随着纳米 SiO_2 粒子含量的增加,STF 体系内纳米粒子碰撞团聚的机会就会增加,

形成的“粒子簇”也会越大,这样体系阻碍液体流动的作用力就越大,宏观表现为临界剪切黏度随之增加^[15]。

由图还可知,STF 体系临界剪切速率随着粒子含量的增加而下降。在 STF-12 中,粒子含量为 22% 时,临界剪切速率为 38.4s^{-1} ;粒子含量为 24% 时,临界剪切速率为 38.2s^{-1} ;粒子含量为 26% 时,临界剪切速率为 30.3s^{-1} ;在 STF-2 中,粒子含量为 68% 时,临界剪切速率为 6.3s^{-1} ;粒子含量为 69% 时,临界剪切速率为 5.0s^{-1} 。这是因为,随着纳米 SiO_2 粒子含量的增加,STF 体系内纳米粒子数量会增加,因此即使在低剪切速率下,粒子与粒子之间碰撞的机会也会很多,形成“粒子簇”的响应也会缩短,宏观表现为临界剪切速率随之下降^[16]。

2.2.3 粒径对 STF 稳态流变性能的影响

纳米 SiO_2 粒子直径对 STF 稳态流变性能的影响见图 3。由图可知,STF-12 的剪切增稠效果优于 STF-2。STF-12 最低含量黏度的最大值为 $53.4\text{Pa}\cdot\text{s}$,而 STF-2 黏度的最大值才为 $8.64\text{Pa}\cdot\text{s}$ 。这是因为,纳米 SiO_2 粒子直径越小,单位体积内聚集的粒子数量就会越多,网状结构也就越密集,这就导致小粒径的 STF 体系最大黏度大于大粒径的 STF 体系;同时,粒径越小,体系比表面能也就越大,粒子与粒子之间的作用力也就越大,当受到剪切外力时,形成的粒子簇也就越多,阻碍液体流动的力也就越大,导致小粒径最大黏度大于大粒径的最大黏度。

3 结论

(1)直径 12nm 的 SiO_2 粒子团聚现象明显,部分团聚体呈现网状结构;直径 $2\mu\text{m}$ 的 SiO_2 粒子则呈现良好的单分散现象。

(2)STF 黏度随着剪切速率的增加呈现先变稀、再增稠的现象,表现为非牛顿流体特性。

(3)STF 临界黏度随着纳米 SiO_2 粒子含量的增加而增加;临界剪切速率随着纳米 SiO_2 粒子含量的增加而下降。

(4)纳米 SiO_2 粒子直径为 12nm 的 STF 体系剪切增稠效果优于直径为 $2\mu\text{m}$ 的 STF 体系。

参考文献

- [1] 庞娟.纳米药水制造超级防弹衣[J].现代物理知识,2008,20(1):51.
- [2] 汤胜博,孙建科,常鹏北,等.纳米材料在防弹衣上的应用[J].材料开发与应用,2009,24(2):60-61.
- [3] Hassan T A, Rangari V K, Jclani S. Sonochemical synthesis and rheological properties of shear thickening silica dispersions[J]. Ultrasonics Sonochemistry, 2010, 17(5): 917-952.

(下转第 177 页)

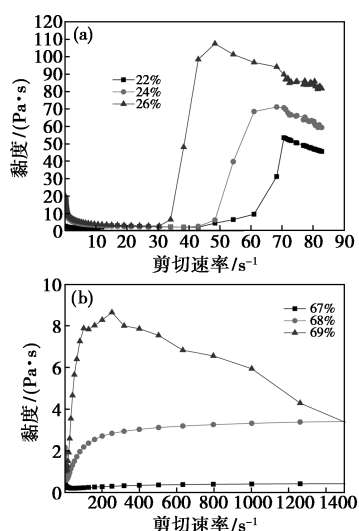


图 3 粒子含量对 STF-12(a)和 STF-2(b)稳态流变性能的影响