

剪切增稠液流变性能的影响因素研究

陈红霞¹ 曹海建^{2*} 黄晓梅²

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

摘 要 分别以直径 85nm、700nm 的纳米 SiO₂ 粒子作为分散相,PEG200、PEG400、PEG600 作为分散介质,通过超声波震荡和机械搅拌的方式制备不同黏度的剪切增稠液(STF)。采用 JEM-2100HR 型透射电镜观察纳米 SiO₂ 粒子的外观形貌,利用 Nano-ZS90 型粒径分析仪测试纳米 SiO₂ 粒子的直径及分布,采用 MCR302 型流变仪测试 STF 的稳态流变性能。结果表明,直径 85nm 的纳米 SiO₂ 粒子易团聚,直径 700nm 的纳米 SiO₂ 粒子不易团聚。在一定剪切速率范围内,STF 体系的黏度随着剪切速率的增加呈现出“先变稀再增稠”的现象。STF 体系的初始黏度、突变黏度、最大黏度均随着纳米 SiO₂ 粒子质量分数或 PEG 分子量的增加而增加;STF 体系的突变剪切速率则随着纳米 SiO₂ 粒子质量分数或 PEG 分子量的增加而下降。

关键词 剪切增稠液,分散相,分散介质,流变性能,剪切速率,剪切黏度

Influence factor of rheological property on STF

Chen Hongxia¹ Cao Haijian² Huang Xiaomei²

(1.Analysis & Testing Center,Nantong University,Nantong 226019;
2.School of Textile & Clothing,Nantong University,Nantong 226019)

Abstract Nano silica particles (nano-SiO₂ particles) with diameter of 85nm and 700nm used as the dispersed phase and PEG 200, PEG400 and PEG600 used as the dispersion medium, respectively. Different system Shear thickening fluid (STF) were prepared by method of mechanical stirring and ultrasonic shock. The morphology and agglomeration of nano-SiO₂ particles were observed by JEM-2100HR transmission electron microscope. Particle diameter and distribution of nano-SiO₂ particles were tested by Nano-ZS90 grain size analyzer. And steady rheological properties of STF were tested by MCR302 rheometer. The results shown that the agglomeration of nano-SiO₂ particles with diameter of 85nm was obvious, and net structures were observed too, while that of 700nm was not obvious. In certain range of shear rate, viscosity of STF appeared the phenomenon of first thinning then thickening with the increase of shear rate. Initial viscosity, mutation viscosity and biggest viscosity of STF all increased, while mutation shear rate decreased with the increase of nano-SiO₂ particles' concentration or PEG's molecular weight.

Key words shear thickening fluid (STF), dispersed phase, dispersion medium, rheological property, shear rate, shear viscosity

剪切增稠液(STF)是一种非牛顿流体,具有独特的剪切增稠效应^[1-3]。当剪切速率超过某一临界值时,体系黏度会突然增加;当剪切速率逐渐降低时,体系黏度又会恢复到初始值,具有可逆性^[4-5]。近年来,国内外学者对 STF 的制备、流变性能及其在防护材料中的应用进行了很多研究,取得了一些成果,但是对于 STF 流变性能影响因素的研究还很少。陈潜等^[6]详细总结了国内外学者在 STF 的制

备、力学性能、剪切增稠机理和应用等方面的情况。吴磊等^[7]采用超声混合法制备了 STF,并探讨了超声时间、分散相温度等对体系流变性的影响。熊芳等^[8]制备了不同质量分数的 STF,并将其与 Kevlar 纤维布复合,研究复合织物的防刺性能。景晓颖等^[9]制备了 STF 体系,并将其与经编间隔织物复合,测试其动态冲击压缩性能。Egres 等^[10]将 STF 与 Kevlar 纤维织物复合后,大大提高了织物的

基金项目:江苏省高校自然科学基金项目(16KJA430009);江苏省“六大人才高峰”高层次人才项目(XCL-061);南通大学引进人才科研启动费项目(15R08)

作者简介:陈红霞(1981-),女,工程师,主要从事复合材料性能测试与分析研究。

联系人:曹海建,主要从事纤维复合材料的研发与应用。

防弹性能,并且在一定程度上改进了织物的防刺性能;王天坤等^[11]研究了 UHMWPE 织物浸渍 STF 前后的调整冲击性能,对比研究发现浸渍 STF 的 UHMWPE 织物比未浸渍 STF 的织物具有更好的耐冲击性能。

本研究采用直径分别为 85nm 和 700nm 的纳米 SiO₂ 粒子作为分散相,PEG200、PEG400 和 PEG600 作为分散介质制备不同体系的 STF,重点研究纳米 SiO₂ 粒子的质量分数和 PEG 分子量对 STF 体系流变性能的影响规律,研究结果将为高性能 STF 的制备及推广应用奠定理论基础。

1 实验部分

1.1 原料与仪器

纳米 SiO₂ 粒子为分散相,粒径分别 85nm 和 700nm,德固赛公司;平均分子量分别为 200、400 和 600 的聚乙二醇(PEG200、PEG400、PEG600,化学纯)为分散介质,国药集团化学试剂有限公司;无水乙醇(分析纯),国药集团化学试剂有限公司。

电子天平(GL224i-1SCN 型),赛多利斯集团;实验室搅拌机(AM200S-H 型),上海昂尼仪器仪表有限公司;超声波振荡仪(KH5200DB 型),昆山禾创超声仪器有限公司;粒径分析仪(Nano-ZS90 型),美国布鲁克海文仪器公司;透射电镜(TEM,JEM-2100 HR 型),日本 JEOL 公司;旋转流变仪(MCR302 型),安东帕有限公司。

1.2 STF 的制备及性能表征

STF 分散体系的制备技术详见文献[2]。利用 Nano-ZS90 型粒径分析仪测量纳米 SiO₂ 粒子的粒径分布;采用 JEM-2100 HR 型透射电子显微镜观察纳米 SiO₂ 粒子的外观形貌;采用安东帕公司 MCR302 型旋转流变仪测量 STF 的流变性能。

2 结果与分析

2.1 纳米 SiO₂ 粒子的表征分析

2.1.1 纳米 SiO₂ 粒子的粒径表征

纳米 SiO₂ 粒子的粒径分布如图 1 所示。由图可见,纳米 SiO₂ 粒子直径不完全相等,呈现出一定的分布范围。其中平均直径为 85nm 的纳米 SiO₂ 粒子的粒径分布范围为 50~130nm(曲线 a);平均直径为 700nm 的纳米 SiO₂ 粒子的粒径分布范围为 420~950nm(曲线 b)。可见两种纳米 SiO₂ 粒子的粒径分布范围都比较窄,满足 STF 对分散相的粒径分布范围要求,可以用于 STF 的制备。

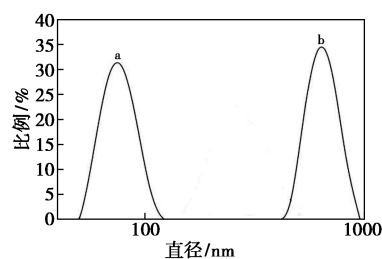


图 1 纳米 SiO₂ 粒子的粒径分布
(a:85nm;b:700nm)

2.1.2 纳米 SiO₂ 粒子的形貌表征分析

纳米 SiO₂ 粒子外观形貌表征如图 2 所示。由图可见,平均粒径为 85nm 的纳米 SiO₂ 粒子呈现明显的团聚效应,并以网状结构分散在无水乙醇中[图 2(a)];平均粒径为 700nm 的纳米 SiO₂ 粒子没有团聚效应,呈现单分散性[图 2(b)]。这是因为纳米 SiO₂ 粒子直径越小,表面积越大,纳米粒子表面能也越高,导致纳米粒子不会单独存在于无水乙醇之中,即呈现团聚现象,且这种团聚不可逆^[2,12];相反,纳米 SiO₂ 粒子直径越大,表面积越小,纳米粒子表面能也越小,使得纳米粒子能够单独存在于无水乙醇中,不会形成团聚现象。

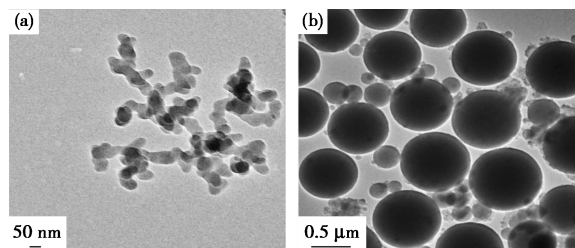


图 2 不同粒径纳米 SiO₂ 粒子的 TEM 图
[(a)85nm;(b)700nm]

2.2 STF 流变性能测试与表征分析

2.2.1 STF 流变特性研究

图 3 是 STF 的流变特性曲线,由图可见,纳米 SiO₂ 粒子的粒径为 85nm、质量分数为 26% 的 STF 体系[图 3(a)]与粒径为 700nm、质量分数为 50% 的 STF 体系[图 3(b)]具有相似的流变特性。以图 3(a)为例,STF 的流变特性表现为:当剪切速率为 0.01s⁻¹时,初始黏度为 50Pa·s(c₁ 点),此时体系表现为可流动的胶体形式;随着剪切速率增大,体系黏度逐渐下降,当剪切速率达到 8s⁻¹时,体系黏度达到最小值 18Pa·s(c₂ 点);随后,体系黏度随着剪切速率的增大而迅速增大,表现为明显的剪切增稠行为,当剪切速率为 11.5s⁻¹时,体系黏度达到最大值 123Pa·s(c₃ 点);当剪切速率大于 11.5s⁻¹时,体系

黏度又略有下降。

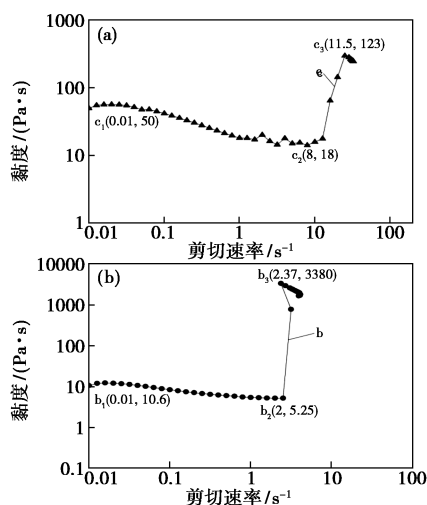


图 3 STF 的流变特性曲线

[(a) 粒径 85nm, 质量分数 26%; (b) 粒径 700nm, 质量分数 50%]

由上述实验现象分析可知,在一定剪切速率范围内,STF 体系的黏度随着剪切速率增大呈现“先变稀再增稠”的现象。

2.2.2 纳米 SiO_2 粒子质量分数对 STF 流变性能的影响分析

图 4 为纳米 SiO_2 粒子质量分数对 STF 流变性能的影响规律,比较图 4(a)和图 4(b)可以看出,纳米 SiO_2 粒子的质量分数对 STF 体系流变性能的影响规律相似,即 STF 体系初始黏度、突变黏度、最大黏度均随着纳米 SiO_2 粒子质量分数的增加而增加,而突变剪切速率则随着纳米 SiO_2 粒子质量分数的增加而下降。

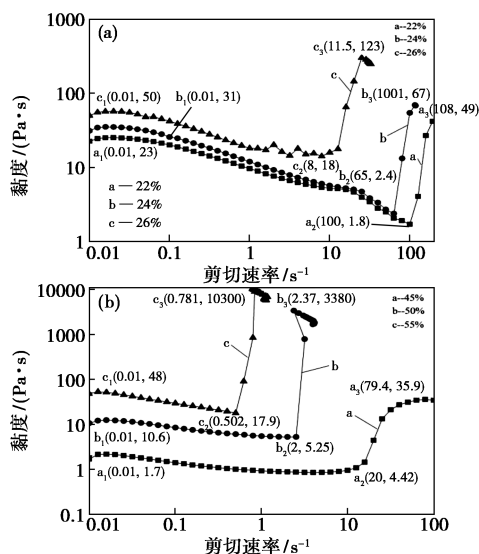


图 4 纳米 SiO_2 粒子质量分数对 STF 流变性能的影响

[(a) 85nm; (b) 700nm]

以图 4(a)为例,当纳米 SiO_2 粒子质量分数为 22% 时,STF 体系的初始黏度为 $23\text{Pa}\cdot\text{s}$ (a_1 点)、突变黏度为 $1.8\text{Pa}\cdot\text{s}$ (a_2 点)、最大黏度为 $49\text{Pa}\cdot\text{s}$ (a_3 点)、突变剪切速率为 100s^{-1} (a_2 点);当粒子含量增加到 26% 时,STF 体系的初始黏度为 $50\text{Pa}\cdot\text{s}$ (c_1 点)、突变黏度为 $18\text{Pa}\cdot\text{s}$ (c_2 点)、最大黏度为 $123\text{Pa}\cdot\text{s}$ (c_3 点)、突变剪切速率为 8s^{-1} (c_2 点)。

分析原因在于,随着纳米 SiO_2 粒子质量分数的增加,STF 体系内纳米粒子碰撞团聚机会增加,形成的“粒子簇”也会越大,这样 STF 体系阻碍液体流动的作用力就越大,宏观表现为初始黏度、突变黏度、最大黏度随之增加,突变剪切速率则随之下降^[10-12]。

2.2.3 PEG 分子量对 STF 流变性能的影响分析

图 5 为纳米 SiO_2 粒径为 700nm、粒子含量为 45% 时,PEG 分子量对 STF 体系流变性能的影响规律。由图中曲线 a 可以看出,当 PEG 分子量为 200 时,初始黏度为 $0.8\text{Pa}\cdot\text{s}$ (a_1 点)、突变黏度为 $0.95\text{Pa}\cdot\text{s}$ (a_2 点)、最大黏度为 $35.9\text{Pa}\cdot\text{s}$ (a_3 点)、突变剪切速率为 9.8s^{-1} (a_2 点);由曲线 b 可以看出,当 PEG 分子量为 400 时,初始黏度为 $4.2\text{Pa}\cdot\text{s}$ (b_1 点)、突变黏度为 $1.6\text{Pa}\cdot\text{s}$ (b_2 点)、最大黏度为 $106\text{Pa}\cdot\text{s}$ (b_3 点)、突变剪切速率为 3s^{-1} (b_2 点);由曲线 c 可以看出,当 PEG 分子量为 600 时,初始黏度为 $90\text{Pa}\cdot\text{s}$ (c_1 点)、突变黏度为 $8\text{Pa}\cdot\text{s}$ (c_2 点)、最大黏度为 $108\text{Pa}\cdot\text{s}$ (c_3 点)、突变剪切速率为 2s^{-1} (c_2 点)。比较分析可知,STF 体系的初始黏度、突变黏度、最大黏度均随着 PEG 分子量的增加而增加,而体系的突变剪切速率随着纳米 PEG 分子量的增加而下降。

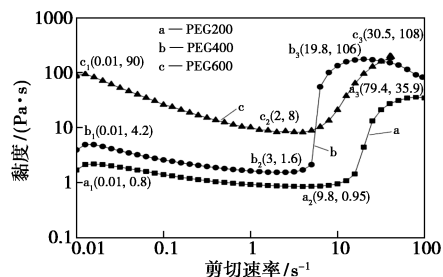


图 5 PEG 分子量对 STF 流变性能的影响

主要是因为对于分散介质 PEG 而言,其分子式中—OH 基团只位于长链分子的两端,随着 PEG 分子量增大,相同质量的 PEG 中含有的—OH 基团减少,则与纳米 SiO_2 粒子形成的氢键数减少,导致游离的纳米 SiO_2 粒子增加,使得 STF 体系内纳米粒

子数量增多。因此粒子与粒子之间碰撞的机会增多,形成的“粒子簇”的响应会缩短,同时形成的“粒子簇”体积越大,宏观表现为初始黏度、突变黏度、最大黏度随之增加,而突变剪切速率则随之下降^[2,12]。

3 结论

(1)在一定剪切速率范围内,STF 体系的黏度随着剪切速率的增加呈现“先变稀再增稠”的现象。

(2)STF 体系的初始黏度、突变黏度、最大黏度均随着纳米 SiO₂ 粒子质量分数或 PEG 分子量的增加而增加。

(3)STF 体系的突变剪切速率随着纳米 SiO₂ 粒子质量分数或 PEG 分子量的增加而下降。

参考文献

- [1] Hassan T A, Rangari V K, Jcelani S. Sonochemical synthesis and rheological properties of shear thickening silica dispersions[J]. Ultrasonics Sonochemistry, 2010, 17(5): 917-952.
- [2] Yu K J, Cao H J, Qian K, et al. Synthesis and stab resistance of shear thickening fluid (STF) impregnated glass fabric composites[J]. Fibres & Textiles in Eastern Europe, 2012, 20(6A): 126-128.
- [3] Lomakin E V, Mossakovsky P A, Bragov A M, et al. Investigation of impact resistance of multilayered woven composite barrier impregnated with the shear thickening fluid[J]. Ar-

chive of Applied Mechanics, 2011, 81(12): 2007-2020.

- [4] Li X, Cao H L, Gao S, et al. Preparation of body armour material of Kevlar fabric treated with colloidal silica nanocomposite[J]. Plastics, Rubber and Composites, 2008, 37(5-6): 223-226.
- [5] Lee Y S, Wagner N J. Dynamic properties of shear thickening colloidal[J]. Rheologica Acta, 2003, 42(3): 199-208.
- [6] 陈潜, 何倩云, 刘梅, 等. 剪切增稠液的力学性能与机理[J]. 固体力学学报, 2016, 37(6): 518-537.
- [7] 吴磊, 沈谈笑, 曾桦贤, 等. 超声法制备剪切增稠液及其稳态流变行为的研究[J]. 合成纤维工业, 2016, 39(3): 16-20.
- [8] 熊芳, 周大利, 顾建文, 等. Kevlar 纤维布/剪切增稠液复合材料制备及防刺性能[J]. 四川兵工学报, 2013, 34(4): 130-133.
- [9] 景晓颖, 陆振乾, 孙宝忠. 剪切增稠液流变性能及其复合材料动态冲击压缩性能[J]. 东华大学学报(自然科学版), 2014, 40(3): 253-257.
- [10] Egres R G, Wagner N J. The rheology and microstructure of acicular precipitated calcium carbonate colloidal suspensions through the shear thickening transition[J]. Journal of Rheology, 2005, 49(3): 719-746.
- [11] 王天坤, 俞科静, 钱坤, 等. 2D、3D 织物结构对 STF/UHMWPE 复合材料高速冲击性能影响的研究[J]. 化工新型材料, 2016, 44(8): 108-109.
- [12] Lomakin E V, Mossakovsky P A, Bragov A M, et al. Investigation of impact resistance of multilayered woven composite barrier impregnated with the shear thickening fluid[J]. Archive of Applied Mechanics, 2011, 81(12): 2007-2020.

收稿日期: 2018-06-01

修稿日期: 2018-07-30

(上接第 136 页)

过热循环后几乎无渗油且无明显裂纹, 外观无明显变化, 说明 GDRZ-1 具有更好的耐高低温性能。

3 结论

(1)以铝粉和银粉为填料制备有机硅基导热硅脂, 通过 3 种途径改善导热硅脂的渗油性能, 利用场发射扫描电子显微镜和傅里叶变换红外光谱仪对改性前后导热填料的微观结构进行了表征。

(2)制备的导热硅脂渗油性得到极大改善。原因为: 一方面导热填料的复配在短时间内形成稳定的结构, 可减轻析油和渗油现象, 提高贮存和使用稳定性; 另一方面制备导热硅脂的过程中采用硅烷偶联剂, 在金属粉体和硅油之间形成了作用力从而抑制硅油的析出。聚硅氮烷和纳米 AlN 粒子的加入能进一步改善导热硅脂的渗油性。

(3)制备的导热硅脂具有较好的耐高低温性, 经热循环后未出现“爬油”现象。

参考文献

- [1] 任红艳, 胡金刚. 接触热阻与接触导热填料[J]. 宇航材料工艺,

1999, 6: 11-15.

- [2] 张淑芳, 方亮, 钟前刚, 等. 大功率 LED 散热用高导热硅脂的研制[J]. 半导体光电, 2014, 35(5): 832-837.
- [3] 罗思彬, 熊婷, 雷震, 等. 导热硅脂的研究进展[J]. 有机硅材料, 2013, 27(5): 383-386.
- [4] 崔巍, 祝渊, 袁轩一, 等. 高导热高绝缘导热硅脂的制备及性能表征[J]. 稀有金属材料与工程, 2011, 40(S1): 443-446.
- [5] 吴敏娟, 周玲娟, 江国栋, 等. 导热电子灌封硅橡胶的研究进展[J]. 有机硅材料, 2006, 20(2): 81-85.
- [6] 周玲娟, 王庭慰. 导热室温硫化硅橡胶的研究进展[J]. 合成橡胶工业, 2007, 30(6): 475-478.
- [7] 冯圣玉, 张杰, 李美江. 有机硅高分子及其应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2004: 94-95.
- [8] 幸松民, 王一璐. 有机硅合成工艺及产品应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2000: 5.
- [9] 冯艳, 江玲玲, 侯璟玥, 等. 低粘度高导热绝缘硅脂的制备与性能研究[J]. 中国胶黏剂, 2016, 25(8): 21-24.
- [10] Medina C, Santos-Martinez M J, Radomski A, et al. Nanoparticles: pharmacological and toxicological significance [J]. British Journal of Pharmacology, 2007, 150(5): 552-558.
- [11] 王璟琳, 刘国宏, 张新荣. 纳米材料吸附剂的研究进展[J]. 分析化学, 2005, 33(12): 1787-1793.

收稿日期: 2018-06-07

修稿日期: 2019-07-05