

研究简报 ·

剪切速率对 Fe-Al-Mg-MMH/ 钠质蒙脱土悬浮体触变性的影响

李淑萍^a 侯万国^{*, a} 戴肖南^b 胡季帆^c 李冬青^d

(^a 山东大学胶体与界面化学教育部重点实验室 济南 250100)

(^b 德州学院化学系 德州 253023)

(^c 山东大学物理系 济南 250100)

(^d Department of Mechanical and Industrial Engineer, University of Toronto, Toronto, Ontario, Canada M5S 3G8)

摘要 研究了测定条件对 Fe-Al-Mg 型混合金属氢氧化物(简称 MMH)/ 钠质蒙脱土(简称 MT) 混合悬浮体及纯 MT 体系触变性的影响, 主要考察了高速剪切分散后, 剪切速率(D_L) 对粘度(η) ~ 时间(t) 变化趋势的影响. 发现纯的 MT 体系和 MMH/MT 质量比(R) 为 0.013 的 Fe-Al-Mg-MMH/MT 体系在所研究的 D_L 下(10, 170, 511 和 1 022 s^{-1}) 都呈现为正触变性, D_L 不影响触变性类型. $R = 0.051$ 的体系, 低 D_L 时(10 和 170 s^{-1}) 呈现复合触变性, 高 D_L 时(511 和 1 022 s^{-1}) 呈现正触变性; $R = 0.091$ 的体系在低 D_L 时(10 和 170 s^{-1}) 呈现负触变性, 在高 D_L 时(511 和 1 022 s^{-1}) 呈现复合触变性. D_L 增加, 各体系 η 逐渐降低. 对 D_L 影响触变性的机理进行了深入探讨.

关键词 混合金属氢氧化物, 蒙脱土, 分散体系, 触变性

The Influence of Shear Rate on the Thixotropy of Ferric Aluminum Magnesium Hydroxide/ Na-Montmorillonite Suspension

LI, Shu-Ping^a HOU, Wan-Guo^{*, a} DAI, Xiao-Nan^b HU, Ji-Fan^c LI, Dong-Qing^d

(^a Key Laboratory for Colloid and Interface Chemistry of Education Ministry, Shandong University, Jinan 250100)

(^b Chemistry Department, Dezhou University, Dezhou 253023)

(^c Physical Department, Shandong University, Jinan 250100)

(^d Department of Mechanical and Industrial Engineer, University of Toronto, Toronto Ontario, Canada M5S 3G8)

Abstract In this paper, the influence of measuring conditions, the shear rate (D_L) used to measure the viscosity of the suspension, on the thixotropy of Fe-Al-Mg-mixed metal hydroxide (MMH)/Na-montmorillonite (MT) system and the pure MT suspensions was studied. It was found that the pure MT suspension and the Fe-Al-Mg-MMH/MT suspensions with MMH/MT mass ratio (R) = 0.013 displayed positive thixotropy in the studied range of D_L (10, 170, 511 and 1 022 s^{-1}), i. e. the shear rate did not influence their thixotropic type. The Fe-Al-Mg-MMH/MT suspension with $R = 0.051$ displayed complex thixotropy at lower D_L (10 and 170 s^{-1}) and positive thixotropy at higher D_L (511 and 1 022 s^{-1}), respectively. The Fe-Al-Mg-MMH/MT suspension with $R = 0.091$ displayed negative thixotropy at lower D_L (10 and 170 s^{-1}), and complex thixotropy at higher D_L (511 and 1 022 s^{-1}), respectively. The viscosity of the suspensions studied decreased gradually with the increase of D_L . Furthermore, the mechanism by which D_L influences the thixotropy of the suspensions is discussed.

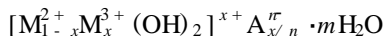
* E-mail: wghou@sdu.edu.cn

Received September 30, 2001; revised November 26, 2001; accepted January 7, 2002.

国家自然科学基金(No. 29873026)和教育部骨干教师资助计划和胶体与界面化学教育部重点实验室访问学者基金资助项目.

Key words mixed metal hydroxide, montmorillonite, suspension, thixotropy

混合金属氢氧化物(简称 MMH)是由二价金属离子和三价金属离子组成的具有水滑石层状结构的氢氧化物,化学组成通式为^[1]



式中, M^{2+} 指二价金属阳离子; M^{3+} 指三价金属阳离子; A 指价数为 n 的阴离子; x 是 $M^{3+}/(M^{2+} + M^{3+})$ 摩尔比, m 是水合水数. MMH 由于同晶置换而带永久正电荷^[1,2], 蒙脱土(简称 MT) 由于同晶置换带永久负电荷, 所以 MMH/MT 分散体系是一个由带相反电荷粒子组成的特殊体系, 近年来日益受到人们的关注^[1~3]. Albiston 等^[4] 研究 Mg-Al-MMH 分散体系流变性时发现具有特殊的剪切稠化现象 (shear induced thickening), Albend 等^[5] 研究由 Mg-Al-MMH/MT 稳定的乳状液流变性时发现具有负触变性, 我们在研究 Mg-Al-MMH/MT 分散体系流变性时除发现正触变性和负触变性外, 还发现了复合触变性^[6,7]. 这些异常结果预示着 MMH/MT 分散体系中粒子间相互作用可能有其特殊性.

触变性指在搅动或其它机械作用下, 分散体系的粘度或切力随作用时间变化的一种流变学现象. 目前触变性的研究方法很多, 常用方法有两种: 其一是检测剪切过程中流变学性质的变化; 其二是先高速剪切分散后, 再在无剪切(或极低剪切速率)条件下, 检测流变学性质随时间的恢复变化. 第二种方法可称为“剪切-静置法”, 常以此判定体系的触变性类型: 若粘度随检测时间增大, 为正触变性体系; 若粘度减少, 为负触变性体系; 若粘度随检测时间先增大后减少或先减少后增大, 则认为是复合触变性体系. 因为研究方法和检测条件会影响体系结构的恢复过程, 所以研究方法和检测条件不同, 体系表现出的触变性类型也可能不同^[8]. 研究检测条件对触变性的影响, 可更深入地了解体系的流变学规律和粒子间的相互作用.

1 实验部分

1.1 样品的制备

Fe-Al-Mg-MMH 溶胶: 采用液相共沉淀法制备. 配置 Fe/Al/Mg 摩尔比为 2/2/9 的 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}/\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}/\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的混合盐溶液, 在搅拌下加入共沉淀剂氨水, 生成沉淀, 过滤洗涤. 将滤饼密封于玻璃瓶中, 于 75~80 °C 恒温胶溶, 得 Fe-Al-Mg-MMH 胶

体. JEM-100cxII 型透射电子显微镜(日本 Jeol 公司)分析表明, 所制产品颗粒为六边型片状. Zetasizer3000 型粒度分布分析仪(英国 Malvern 公司)测定表明, 产品颗粒平均粒径为 200 nm. D/max-rA 型 X-射线衍射仪(日本理学)分析表明颗粒具有水滑石晶体结构.

钠质蒙脱土(MT)悬浮体: 将钙质蒙脱土(山东安丘产)加入蒸馏水中, 按 $m(\text{Na}_2\text{CO}_3)/m(\text{蒙脱土}) = 0.05$ 的质量比加入 Na_2CO_3 , 用 G-1 型高速搅拌机(江阴第二电机厂)搅拌 20 min, 密闭老化 24 h, 钙质蒙脱土悬浮体即转变为 MT 悬浮体, MT 的平均粒径为 980 nm. 其它试剂均为分析纯.

1.2 实验方法

参照 Heckrodt^[9] 和陈宗淇^[10,11] 的实验研究体系的触变性. 按一定的 MMH/MT 质量比 (R) 将 Fe-Al-Mg-MMH 溶胶和 MT 悬浮体混合, 用 G-1 型高速搅拌机高速剪切 20 min. 用 ZNN-D6 型旋转粘度计(青岛照像机总厂)在一定剪切速率 (D_L) 下测定粘度 (η) 随时间 (t) 的变化. 从停止搅拌到开始测定粘度的时间严格控制为 5 s, 10 s 时开始计时并记录相应粘度, 记为 $t=0$ 时的粘度. 悬浮体的 pH 均为 9.6 ± 0.2 , MT 含量均为 3% (质量比).

2 结果与讨论

前期研究发现, R 能影响 MMH/MT 悬浮体的触变性类型^[8], 本文分别选择了 $R = 0.013, 0.051$ 和 0.091 , $D_L = 10 \text{ s}^{-1}$ 时分别呈现正触变性、复合触变性和负触变性的三个 Fe-Al-Mg-MMH/MT 体系进行研究.

2.1 剪切速率对纯 MT 悬浮体的影响

图 1 是对 MT 悬浮体高速剪切分散后, D_L 对 $\eta \sim t$ 变化趋势的影响. $D_L = 10 \text{ s}^{-1}$ 时, 可近似认为体系不受扰动, 由图 1 可知 η 随 t 而上升, 是正触变性体系, $\eta \sim t$ 变化趋势不变, 即 D_L 增加不改变触变性类型, 随着 D_L 的增加, 体系的 η 逐渐降低.

2.2 剪切速率对 Fe-Al-Mg-MMH/MT 悬浮体的影响

图 2 是 $R = 0.013$ 的 Fe-Al-Mg-MMH/MT 悬浮体高速剪切分散后, D_L 对 $\eta \sim t$ 变化趋势的影响, 影响结果与 MT 悬浮体的相同.

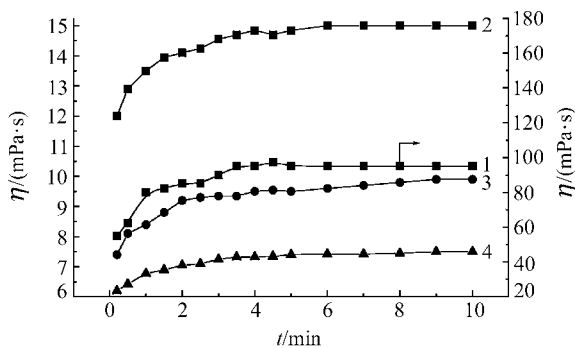


图1 蒙脱土体系在各剪切速率下的粘度变化曲线
Figure 1 Change of viscosity at various shear rate for MT suspension
 D_L : (1) 10 s^{-1} ; (2) 170 s^{-1} ; (3) 511 s^{-1} ; (4) $1\,022\text{ s}^{-1}$

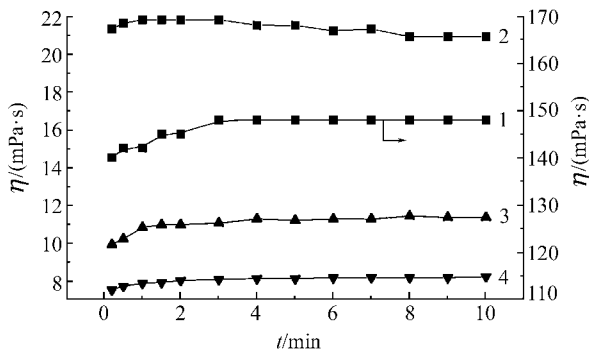


图2 Fe-Al-Mg-MMH/ MT分散体系在各剪切速率下的粘度变化曲线
Figure 2 Change of viscosity at various shear rate for Fe-Al-Mg-MMH/ MT suspension
 R : 0.013; D_L : (1) 10 s^{-1} ; (2) 170 s^{-1} ; (3) 511 s^{-1} ; (4) $1\,022\text{ s}^{-1}$

图3是 $R=0.051$ 的 Fe-Al-Mg-MMH/ MT 悬浮体高速剪切分散后, D_L 对 $\eta \sim t$ 变化趋势的影响. $D_L=10$ 和 170 s^{-1} 时, 随 t 先上升后下降, 为复合触变性; $D_L=511\text{ s}^{-1}$ 后, 随 t 均逐渐增加, 即体系呈现正触变性. 所以, D_L 在所研究的 $10 \sim 1\,022\text{ s}^{-1}$ 范围内, 随 D_L 的增加, 体系由复合触变性变为正触变性.

图4是 $R=0.091$ 的 Fe-Al-Mg-MMH/ MT 体系高速分散后, D_L 对 $\eta \sim t$ 变化趋势的影响. $D_L=10$ 和 170 s^{-1} 时, 随 t 而下降, 是负触变性; 当 $D_L=511\text{ s}^{-1}$ 后, 随 t 先稍微降低后又升高, 表现为复合触变性. 即 D_L 在所研究的 $10 \sim 1\,022\text{ s}^{-1}$ 范围内, 随 D_L 的增加, 体系由负触变性变为复合触变性.

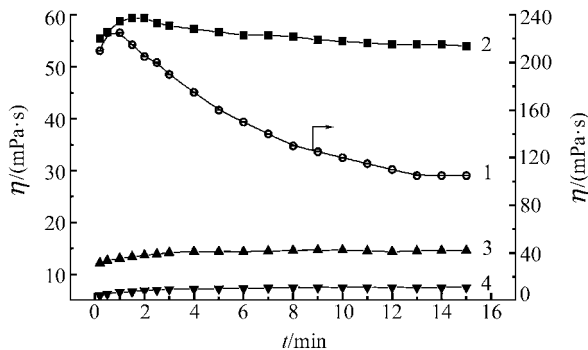


图3 Fe-Al-Mg-MMH/ MT分散体系在各剪切速率下的粘度变化曲线
Figure 3 Change of viscosity at various shear rate for Fe-Al-Mg-MMH/ MT suspension
 R : 0.051; D_L : (1) 10 s^{-1} ; (2) 170 s^{-1} ; (3) 511 s^{-1} ; (4) $1\,022\text{ s}^{-1}$

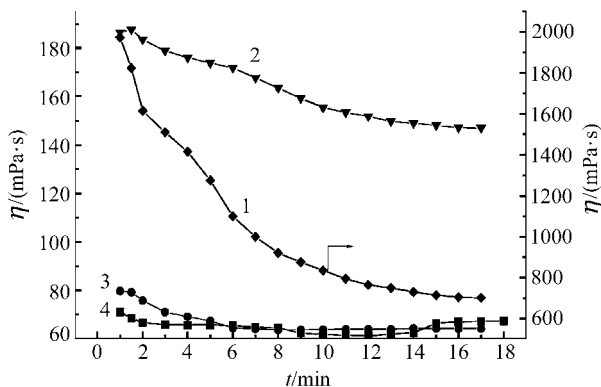


图4 Fe-Al-Mg-MMH/ MT分散体系在各剪切速率下的粘度变化曲线
Figure 4 Change of viscosity at various shear rate for Fe-Al-Mg-MMH/ MT suspension
 R : 0.091; D_L : (1) 10 s^{-1} ; (2) 170 s^{-1} ; (3) 511 s^{-1} ; (4) $1\,022\text{ s}^{-1}$

2.3 触变性机理讨论

触变性机理非常复杂, 至今还未有统一的解释. 通常认为, 剪切时体系结构发生变化, 静置时结构的恢复有一定的弛豫时间, 因而表现出触变性. 如果结构的恢复过程迅速完成, 就表现不出触变性. Scott-Blair^[12]用 DLVO 理论解释正触变性, 认为位能曲线存在第二极小值的体系粒子间形成一种松散的结构, 剪切时很容易被破坏, 静止时又可以重新形成, 从而表现出正触变性. 对负触变性的研究多集中在高分子溶液, 分别提出了聚集作用理论、结晶作用理论和网络结构理论, 但这些理论不能解释分散体系中的负触变性. 陈宗淇等^[10]在研究聚合物-固体分散体系的负触变性时, 提出了“屏蔽效应”理论, 但不

能解释 MMH/MT 悬浮体的负触变现象. 在研究 Mg-Al-MMH/MT 悬浮体触变性时, 我们提出三种结构恢复过程机理^[3,13], 较合理地解释了 MMH/MT 分散体系的各种触变性.

3 % (w/w) 的纯 MT 悬浮体 $D_L = 10 \text{ s}^{-1}$ 时为正触变性 (见图 1), 表明粒子结构恢复是以“分散粒子 - 空间网络结构”的过程进行的^[3,13], D_L 增大不影响恢复过程, 所以不影响触变性类型.

$R = 0.013$ 的 Fe-Al-Mg-MMH/MT 悬浮体, $D_L = 10 \text{ s}^{-1}$ 时仍为正触变性, D_L 增大也不影响其结构恢复过程, 因而不影响触变性类型. 这是因为 MMH 的加入量很少, 没有明显改变体系的结构状态, 因此与纯 MT 体系一样, D_L 的增加不影响体系的触变性类型 (见图 1 和 2). $R = 0.051$ 的 Fe-Al-Mg-MMH/MT 悬浮体 (见图 3), $D_L = 10 \text{ s}^{-1}$ 时为复合触变性, 表明结构的恢复是以“分散粒子 - 空间网络结构 - 密实聚集体”过程进行的^[3,13]. D_L 较低时 (170 s^{-1}), 不影响结构恢复过程, 因而仍呈现复合触变性. D_L 较高时 ($511, 1022 \text{ s}^{-1}$), 较强的剪切作用能阻止结构恢复中密实聚集体的产生, 使体系结构的恢复停留在空间网络结构阶段, 即体系发生“分散粒子 - 空间网络结构”变化过程, 因此体系呈现为正触变性.

$R = 0.091$ 的 Fe-Al-Mg-MMH/MT 悬浮体 (见图 4), $D_L = 10 \text{ s}^{-1}$ 时为负触变性体系, 表明体系的结构恢复是以“分散粒子 - 密实聚集体”过程进行的^[3,13]. D_L 较低时 (170 s^{-1}), 不影响恢复过程, 因而仍呈现负触变性; 当 D_L 较高 ($511, 1022 \text{ s}^{-1}$) 时, 开始时形成密实聚集体, 剪切一段时间后, 开始形成的密实聚集体又可形成松散的密实聚集体簇^[14,15], 即体系的结构恢复是以“分散粒子 - 密实聚集体 - 密实聚集体簇”过程进行的, 所以出现随 t 先降低后升高的现象, 体系呈现复合触变性.

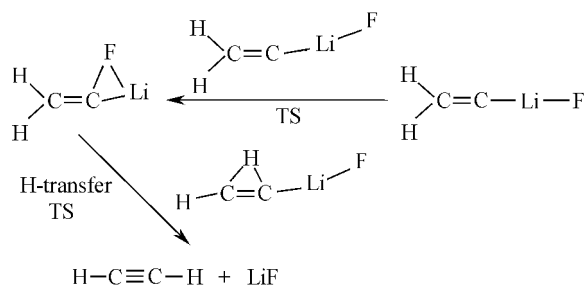
另外, 由图 1~4 可看出, 随 D_L 的增加, 逐渐降低, 这是因为剪切作用越强, 形成的网络结构强度越弱, 因而粘度越低.

References

- Constantino, V. R. L.; Pinnavaia, T. J. *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 883.
- Hou, W.-G.; Xia, C.-Y.; Han, S.-H.; Wang, G.-T.; Zhang, C.-G. *Acta Chim. Sinica* **1998**, *56*, 514 (in Chinese).
(侯万国, 夏春友, 韩书华, 王果庭, 张春光, 化学学报, **1998**, *56*, 514.)
- Hou, W.-G.; Sun, D.-J.; Han, S.-H.; Zhang, C.-G.; Wang, G.-T. *Colloid Polym. Sci.* **1998**, *276*, 274.
- Albiston, L.; Franklin, K. R.; Lee, E.; Bas, J.; Smeulders, A. F. *J. Mater. Chem.* **1996**, *6*, 871.
- Albend, S.; Bonnke, N.; Gutschner, U.; Lagaly, G. *Colloid Polym. Sci.* **1998**, *276*, 730.
- Su, Y.-L.; Hou, W.-G.; Sun, D.-J.; Liu, S.-Y.; Zhang, C.-G. *Chem. J. Chin. Univ.* **1999**, *20*, 1013 (in Chinese).
(苏延磊, 侯万国, 孙德军, 刘尚营, 张春光, 高等化学学报, **1999**, *20*, 1013.)
- Yu, Y.-Q.; Wu, Y.-M.; Hou, W.-G.; Zhang, C.-G.; Wang, G.-T. *Chem. J. Chin. Univ.* **2000**, *21*, 1575 (in Chinese).
(于跃琴, 武玉民, 侯万国, 张春光, 王果庭, 高等学校化学学报, **2000**, *21*, 1575.)
- Li, S.-P.; Hou, W.-G.; Sun, D.-J.; Zhang, C.-G. *Chem. J. Chin. Univ.* **2001**, *22*, 1173 (in Chinese).
(李淑萍, 侯万国, 孙德军, 张春光, 高等学校化学学报, **2001**, *22*, 1173)
- Heckrodt, R. O.; Ryan, W. *Trans. J. Brit. Ceram. Sci.* **1978**, *77*, 180.
- Chen, Z.-Q.; Xin, Y.-C.; Li, X.-Z.; Lu, C.-X. *Acta Chim. Sinica* **1989**, *47*, 152 (in Chinese).
(陈宗淇, 辛寅昌, 李孝增, 鲁成学, 化学学报, **1989**, *47*, 152.)
- Chen, Z.-Q.; Yu, W.-L.; Hao, C.; Teng, H.-N. *Acta Chim. Sinica* **1990**, *48*, 666 (in Chinese).
(陈宗淇, 于网林, 郝策, 滕弘霓, 化学学报, **1990**, *48*, 666.)
- Scott-Blair, G. W. *A Survey of General and Applied Rheology*, Pitman, London, **1943**.
- Hou, W.-G.; Su, Y.-L.; Sun, D.-J.; Zhang, C.-G. *Acta Chim. Sinica* **2000**, *58*, 722 (in Chinese).
(侯万国, 苏延磊, 孙德军, 张春光, 化学学报, **2000**, *58*, 722.)
- Brady, J. F.; Bossis, G. *J. Fluid Mech.* **1985**, *155*, 105.
- Bender, J.; Wagner, N. J. *J. Rheol.* **1996**, *40*, 899.

(A0109305 ZHAO, X. J.; DONG, H. Z.)

DFT Studies on the Structures and Intramolecular H Transfer Reaction of Unsaturated Carbenoid $\text{H}_2\text{C}=\text{CLiF}$

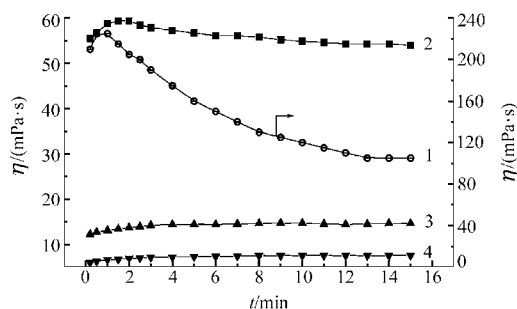


LIU, Feng-Ling

Acta Chimica Sinica **2002**, 60(4), 744

Structures and intramolecular H-transfer reaction of unsaturated carbenoid $\text{H}_2\text{C}=\text{CLiF}$ have been determined by using DFT at B3LYP/6-311G* level.

The Influence of Shear Rate on the Thixotropy of Ferric Aluminum Magnesium Hydroxide/Na-Montmorillonite Suspension

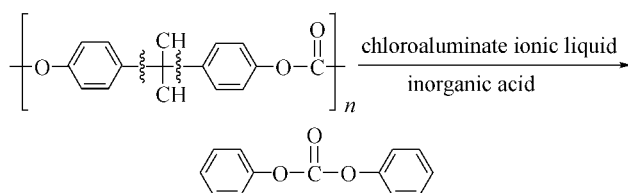


LI, Shu-Ping; HOU, Warr Guo; DAI, Xiao-Nan; HU, Ji-Fan; LI, Dong-Qing

Acta Chimica Sinica **2002**, 60(4), 749

The shear rate (D_L) used to measure the change of the viscosity (η) of ferric aluminum magnesium hydroxide/Na-montmorillonite suspension with time (t) after a vigorous stirring may transform the thixotropic type of the suspension.

Catalytic Degradation of Polycarbonate CD in Ionic Liquids: Recovery of Diphenyl Carbonate



GU, Yan-Long; YANG, Hong-Zhou; DENG, You-Quan

Acta Chimica Sinica **2002**, 60(4), 753

At 100 °C and atmospheric pressure, waste polycarbonate compact disc has been degraded to diphenyl carbonate with high selectivity and yield using several chloroaluminate () ionic liquid and inorganic acid systems such as *n*-butyl-3-methylimidazolium heptachlorodialuminate/ H_2SO_4 .

Executive editor PAN, Bing-Feng; computer typesetter DONG, Hua-Zhen