

研究简报 ·

低剪切速率下聚乙二醇/ KCl/ 蒙脱土分散体系的剪切稠化现象

莫小刚 张春光* 刘尚营 孙德军 韩书华*

(山东大学胶体与界面化学教育部重点实验室 济南 250100)

摘要 用 Hakke RS75 流变仪研究了聚乙二醇(PEG)/ KCl/ 蒙脱土分散体系的流变性. 结果发现, 当 KCl 和聚乙二醇浓度在一定范围内时, 体系随剪切速率增加, 表现出剪切稀释 - 剪切稠化 - 剪切稀释的复杂结构变化, 并且剪切稠化发生在低剪切速率区. KCl 浓度继续增加, 剪切稠化逐渐减弱. TEM 表明, 蒙脱土分散体系中加入 KCl 使得蒙脱土颗粒聚集, 而聚乙二醇导致轻微絮凝; 二者同时加入, 体系形成细枝条状的空间稳定结构.

关键词 蒙脱土(MT), 聚乙二醇(PEG), 分散体系, 剪切稠化, 流变现象

Effect on Shear Thickening of Polyglycol/ KCl/ Montmorillonite Dispersion at Low Shear Rates

MO, Xiao-Gang ZHANG, Chun-Guang* LIU, Shang-Ying SUN, De-Jun HAN, Shu-Hua

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

Abstract The viscosity of dispersion of polyglycol/ KCl/ montmorillonite as shear rate increases is studied by RS75 Haake rheometer. It turns out that the dispersion shows a complex transition process of shear-thinning shear-thickening shear-thinning as the increase of shear rate when polyglycol and KCl are present together in a certain range of concentrations. The phenomenon of shear thickening comes forth at low shear rate zone. As the increase of KCl concentrations, shear thickening weakens gradually. The photographs of TEM indicate that KCl causes montmorillonite to aggregate together and polyglycol solely leads to slight flocculation in montmorillonite dispersion. When both of them are present, the dispersion forms sterically stable state of strip structure.

Key words montmorillonite, polyglycol, dispersion, shear thickening, rheology

蒙脱土(MT)与水的分散体系在陶瓷、钻井、油漆、造纸、农业、矿物浮选等诸多领域中都有重要应用. 其中, 电解质和聚合物是改变体系稳定性和流变性的最常用手段. 蒙脱土的浓分散体系一直被认为具有典型的剪切稀释性, 并且在停止剪切后, 随着时间的延长, 体系的结构逐渐恢复而使体系表面粘度(以下简称粘度)回升, 表现出正触变性^[1]. 1989 年 Chen 等^[2]发现水解聚丙烯酰胺/ 蒙脱土悬浮体在一定条件下表现出负触变性, 即随着静置时间延长粘度降低. 1998 年 Hou 等^[3]发现带正电的 Al-Mg 双氢氧化物可使蒙脱土分散体系在不同条件下表现出正触变性和负触变性, 并发现同一体系在不同的静置时间段表现出不同的触变性, 即所谓的复合触变性. 对于具有负触变性的体系, 一般而言应具备剪切稠化的性质, 但对于粘土/ 水分散体系, 尚未见有剪切稠化的

实验现象报道.

剪切稠化是流体的粘度随着剪切速率(或者剪切应力)的增大而增大的一种现象. 这种现象多出现在高分子溶液中^[4]. 近年来, 胶束溶液, 尤其是虫状胶束溶液中的剪切稠化现象倍受关注^[5,6]. 对于悬浮体而言, 一般认为要出现剪切稠化现象必须有两个条件: 一是悬浮体分散相具有较高的体积分数; 二是悬浮体本身未发生絮凝. 并且悬浮体分散相的体积分数越大, 出现剪切稠化的剪切速率越小^[7~9].

尽管对于剪切稠化的研究历史已经不长, 并一直受到了许多学者的重视^[7,10,11], 但是由于实验手段等方面的限制, 对其了解仍不够深入. 近年来, 随着控制应力流变仪以及各种光学手段的应用, 许多学者提出了一些机理, 试图解释在剪切稠化区域所观察到的各种现象. 对于悬浮体的结构转变

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

Received June 25, 2002; revised August 28, 2002; accepted September 29, 2002.

机理,主要包含了两种说法.其一是最先由 Metzner 和 Whitlock 提出,并由 Hoffman 证实的有序-无序转变机理^[11,12];其二是 Brady 和 Bossis 基于 Stokesian 动力学模拟而提出的水力学簇化机理^[13].在本研究中,发现在一定条件下,随着剪切速率的增长,聚乙二醇(PEG)/KCl/蒙脱土分散体系表现出了剪切稀释-剪切稠化-剪切稀释的结构转变过程.并且剪切稠化不是发生在以往常见的高剪切区^[14],而是发生在低剪切速率区域,这无疑拓展了剪切稠化的研究领域,对这种流变学现象作出了相应的解释.

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

RS75 应力流变仪(德国 Haake 公司);Hitachi H-800 型透射电子显微镜(TEM, 日本日立公司);PEG(天津市医药公司,平均分子量 400);Na⁺蒙脱土,阳离子交换容量(CEC)为 87.0 mmol/100 g,比表面积为 $1.10 \times 10^2 \text{ m}^2/\text{g}$.

1.2 实验方法

流变学实验:配制固含量 3% 蒙脱土悬浮体,高搅 20 min 后,室温静置 24 h.加入不同浓度的 KCl 和 PEG,摇匀后静置 24 h 得到不同浓度的分散体系.然后用 RS75 应力流变仪测量各体系的流变曲线.实验使用 Z41 转子,温度为 25℃.

TEM 实验:配制固含量 5% 蒙脱土悬浮体,稀释至 1% 后静置一个星期,使其自由沉降,去除粗颗粒后固含量为 0.5%.取沉降后的悬浮体,加入所需 KCl 和 PEG,摇匀后静置 24 h,用 H-800 型 TEM 观察并拍下体系的结构.

2 结果与讨论

2.1 KCl 浓度对悬浮体流变性的影响

图 1 是 3% 蒙脱土(MT)悬浮体在不同 KCl 浓度下的流变曲线和粘度曲线.可以看出:在所研究的浓度范围内,随着 KCl 浓度的增加,体系的粘度呈现先增大后又减小的趋势;并且悬浮体的粘度随着剪切速率的增大而减小,表现为剪切稀释性.关于无机电解质对纯蒙脱土悬浮体流变性的影响,前人已有过深入的研究^[15],认为产生这种现象是因为纯的蒙脱土悬浮体中由于粒子之间的静电排斥而形成一种排斥性的凝胶;当加入少量的无机电解质时,可以显著压缩蒙脱土带电颗粒的双电层,明显减小蒙脱土颗粒之间的静电排斥力,同时由于蒙脱土颗粒边与面所带电荷相反,能互相吸引,导致体系形成一种颗粒间边-面连接的“卡片房子(house of card)”结构^[1].即体系由排斥性凝胶转变为吸引性凝胶,从而使体系的结构得到增强,表观粘度上升;继续加入无机电解质使颗粒的电动电位进一步变小,颗粒的双电层进一步变薄,导致颗粒之间进一步聚集,产生颗粒间的面-面堆砌,使体系由凝胶态开始向密实聚集态转变,从而导致其粘度开始降低.

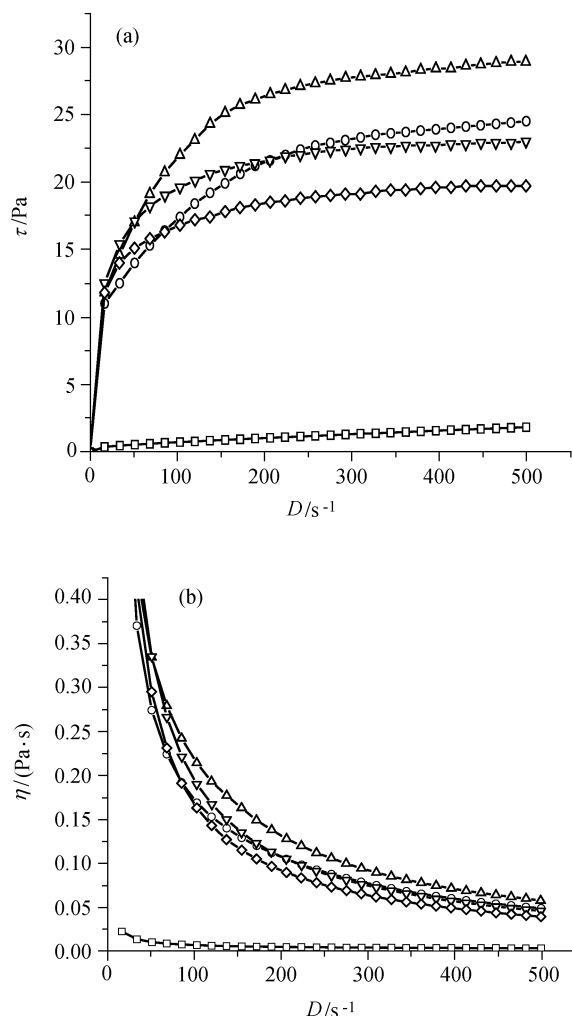


图 1 3% 蒙脱土(MT)悬浮体在不同 KCl 浓度下的流变曲线(a)和粘度曲线(b)

Figure 1 The flow curves (a) and viscosity curves (b) of 3% montmorillonite suspensions at different concentrations of KCl

— 3% MT; — 3% MT + 0.05 mol/L KCl; — 3% MT + 0.10 mol/L KCl; ▽ 3% MT + 0.15 mol/L KCl; — 3% MT + 0.20 mol/L KCl

图 2 表示了 KCl 浓度对 3% 蒙脱土-3% PEG 体系粘度曲线的影响.可以看出:当悬浮体中存在 3% PEG 时,随着 KCl 浓度的增大,体系的粘度的总体变化趋势仍然是先增大后减小,仍然体现了由排斥性凝胶-吸引性凝胶-密实聚集体的转变过程.从图 2 我们还可以看到:当不存在 KCl 或者 KCl 浓度较低时,体系仍表现为剪切稀释性;而当 KCl 浓度继续增大,到达一定值时,粘度曲线在低剪切速率区域出现了一个胀性区,即随着剪切速率的增大,体系表现出剪切稀释-剪切稠化-剪切稀释的变化过程.剪切稠化现象的出现表明体系在低剪切速率的某一区域形成了某种结构,并且这种结构的形成补偿了剪切对体系结构的破坏.

2.2 透射电镜对体系结构的观察

为了考察 PEG 和 KCl 共存时,体系中的结构形态,用透射电镜拍下了一组照片,如图 3 所示.由图 3(a)看出蒙脱土在水中形成排斥性凝胶,颗粒呈独立的分散状态.加入 PEG

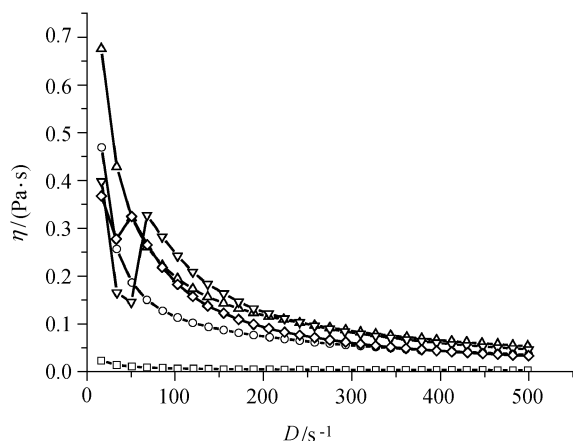


图2 KCl 浓度对 3 %蒙脱土-3 %PEG体系粘度曲线的影响

Figure 2 The effect of the concentrations of KCl on the viscosity curve of the dispersion of 3 %MT/3 %PEG

—○— 3 %MT + 3 %PEG; —△— 3 %MT + 3 %PEG + 0.05 mol/L KCl; —□— 3 %MT + 3 %PEG + 0.10 mol/L KCl; —▽— 3 %MT + 3 %PEG + 0.15 mol/L KCl; —◇— 3 %MT + 3 %PEG + 0.20 mol/L KCl

后(b),体系表现出轻度絮凝。而在蒙脱土分散体系中加入 KCl 后(c),体系中颗粒明显地聚集成成为“卡片房子”结构。当同时加入了 KCl 和 PEG 时(d),体系则成为细枝条状的空间稳定结构。由此,我们可以认为体系的稳定结构来源于双重作用。一是 KCl 的聚集作用形成的“卡片房子”结构,产生提粘作用,二是 PEG 产生的稳定结构的作用。

2.3 对 PEG/KCl/蒙脱土体系粘度曲线的讨论

将图 2 中的第 5 条曲线(3 %MT + 3 %PEG + 0.2 mol/L KCl)的坐标予以放大,并增大图中数据采集的密度,得到图 4。因此,粘度曲线可以分为三个区域:第 1 区为低剪切的降粘区;第 2 区为低剪切范围的剪切增粘区;第 3 区为高剪切区间的剪切降粘区。对于 PEG/KCl/蒙脱土体系,开始的剪切首先打散了粘土分散体系中粘土颗粒相互形成的内部结构,表现出一一般剪切降粘的共性,同时改变了 PEG 聚合物的空间排列,PEG 分子随剪切方向取向,也会使体系适当降粘,从而使体系表观粘度随着剪切速率的增加而急剧降低;当 PEG 在剪切作用下不能再起保护胶体呈稳定状态时,KCl 的聚集作用就显现出来,使体系粘度上升。再进一步增大剪切速率时,这种由 KCl 而导致的体系“卡片房子”在高剪切力作用下被拆散,体系又恢复剪切降粘状态;从而使体系产生了这种复杂的粘度曲线。随着 KCl 浓度的增大,体系的粘度曲线的变化趋势如图 5 所示。可以看出:随着 KCl 浓度的增大,第 2 区的剪切稠化现象逐渐减弱。从图 2 已经看出,当 KCl 浓度 0.1mol/L 时,体系没有提粘区。说明 KCl 必须提供足够强的作用力,削弱蒙脱土表面的水化,使颗粒间形成“卡片房子”结构;但 KCl 浓度也不能过高,高浓度下又会产生密实聚集体,反而使结构减弱,粘度降低。所以,在本实验中,0.15 mol/L KCl 时形成结构的能力最强,过低或过高的 KCl 浓度都不利于发生这种流变学现象。

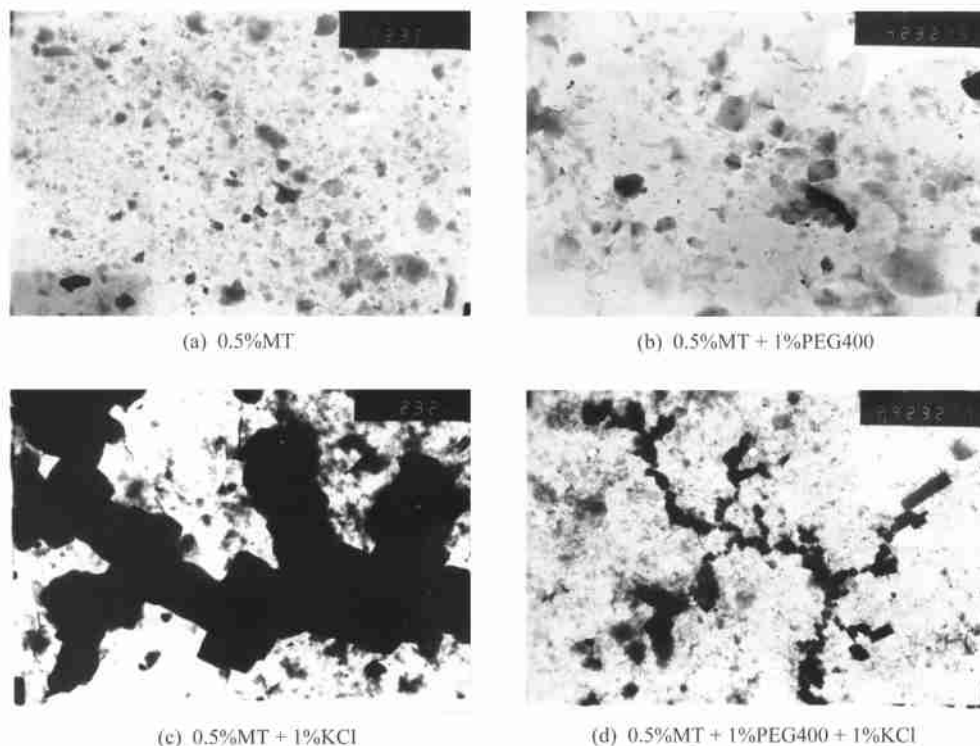


图3 蒙脱土/水分散体系加入 PEG 和 KCl 后结构的变化图(放大倍数均为 2900)

Figure 3 The structure transition of montmorillonite/ H₂O dispersion as PEG and KCl are added

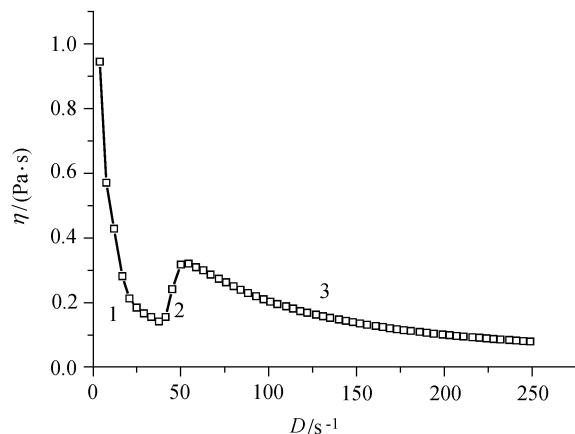


图4 3 %MT+3 %PEG+0.2 mol/L KCl 体系粘度曲线分区图
Figure 4 Three sections for the viscosity curve of 3 %MT+3 %PEG+0.2 mol/L KCl dispersion

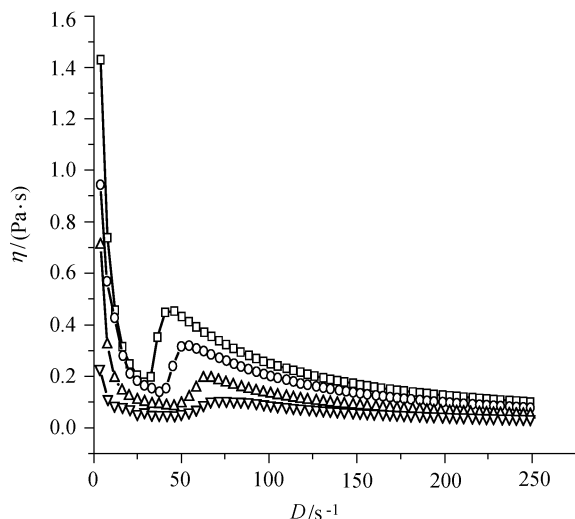


图5 KCl 浓度对体系粘度曲线的影响

Figure 5 The effect of KCl concentrations on the viscosity curve of 3 %MT+3 %PEG dispersion

—□— 3 %MT+3 %PEG400+0.15 mol/L KCl; —○— 3 %MT+3 %PEG400+0.20 mol/L KCl; —△— 3 %MT+3 %PEG400+0.25 mol/L KCl; ▽— 3 %MT+3 %PEG400+0.30 mol/L KCl

References

- 1 Luckham, P. F.; Rossi, S. *Adv. Colloid Interface Sci.* **1999**, 82 (1~3), 43.
- 2 Chen, Z.-Q.; Xin, Y.-C.; Li, X.-Z. *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.)
- 3 Hou, W.-G.; Sun, D.-J.; Han, S.-H.; Zhang, C.-G.; Wang, G. T. *Colloid Polym. Sci.* **1998**, 276, 274.
- 4 Quadrat, O. *Adv. Colloid Interface Sci.* **1985**, 24, 45.
- 5 Hartmann, V.; Cressely, R. *J. Phys. II* **1997**, 7, 1087.
- 6 Goveas, J. L.; Pine, D. J. *Europhys. Lett.* **1999**, 48, 706.
- 7 Barns, H. A. *J. Rheol.* **1989**, 33, 329.
- 8 Boersma, W. H.; Laven, J.; Stein, H. N. *AIChE J.* **1990**, 36, 321.
- 9 Franks, G. V.; Zhou, Z.; Duin, N. J. *J. Rheol.* **2000**, 44, 759.
- 10 Hoffman, R. L. *J. Rheol.* **1998**, 42, 111.
- 11 Hoffman, R. L. *Trans. Soc. Rheol.* **1972**, 16, 155.
- 12 Metzner, A. B.; Whitlock, M. *Trans. Soc. Rheol.* **1958**, 11, 239.
- 13 Brady, J. F.; Bosis, G. *Annu. Rev. Fluid Mech.* **1988**, 20, 111.
- 14 Catherall, A. A.; Melrose, J. R.; Ball, R. C. *J. Rheol.* **2000**, 44, 1.
- 15 Abend, S.; Lagaly, G. *Appl. Clay Sci.* **2000**, 16, 201.

(A0206252 SHEN, H.; DONG, L. J.)