

## 触变/非触变水凝胶的傅里叶变换流变学研究\*

杜宇 杨凯 俞炜\*\* 周持兴

(上海交通大学化学化工学院流变学研究所 上海 200240)

**摘 要** 通过傅里叶变换流变学(FTR)方法,考察了 2 种屈服应力流体(触变性凝胶和非触变性凝胶)在不同频率大振幅振荡剪切流场(LAOS)下的非线性流变行为.研究发现 2 种凝胶不同的内部结构对 LAOS 下的非线性行为和屈服转变行为有显著的影响.对于非触变性凝胶,其非线性强度随应力的增大呈连续变化的趋势,并且转变过程体现了微结构单元形变、松弛以及相对滑移与振荡频率的耦合关系;而对于触变性凝胶,其非线性强度随应力增加呈现非单调变化,表明了固液转变过程是通过多次的局部结构破坏发生的.

**关键词** 大振幅振荡剪切,傅里叶变换流变学,非线性黏弹性,黏塑性

屈服应力流体(YSF, yield stress fluid)在日常生活中非常常见,比如涂料、化妆品、食品、油墨以及很多工业中间体等等.它们在外力小于某临界值时会表现为类固体行为,而在外力大于某临界值时会表现出类流体行为.了解这类流体的屈服应力大小及其固液转变过程对实际应用具有重要指导意义.屈服应力的大小在很多应用中起到决定性的作用,但准确测量屈服应力是有一定困难的<sup>[1]</sup>,由于不同测试方法的时间尺度存在差异,以及材料结构在测试过程中的变化,使得屈服应力的测量强烈依赖于测试设备和测试方案的选择.事实上,屈服应力的难以确定是由其内部复杂多变的结构所决定的,而体系内部结构通常与许多因素有关,如基体黏弹性、分散粒子的聚集状态、粒子在基体中的热运动程度和剪切历史等.很多屈服应力流体受到剪切作用时其黏度会随时间减小,表现出触变性;而在静置状态下,其黏度又能逐渐恢复.一般认为<sup>[2]</sup>,对于这类有触变性的屈服应力流体,单纯讨论其屈服应力是没有意义的,必须将屈服应力与其特定的剪切历史和热历史对应起来.而对于不具有触变性的屈服应力流体,即所谓的简单屈服应力流体,其屈服应力与剪切历史没有必然关联,可以唯一确定.

另一方面,屈服应力流体在外加流场或外力作用下如何发生从类固体到类液体的转变是相关应用中的另一个关键问题.在固液转变过程中往

往伴随着强烈的非线性流变行为,以及剪切带和壁面滑移等复杂流动行为,目前对这方面的认识还很有限.简单剪切<sup>[3]</sup>、蠕变<sup>[4]</sup>等传统的非线性流变学测试方法可以用来研究屈服应力流体的某些流变特性,虽然这些方法的测试条件和屈服应力流体的一些实际应用条件类似,但是这些方法只能提供表现的流变性质,而当局部出现剪切带时,表现流变性质无法与材料的真实流变行为进行关联,需要辅助流场的表征(如超声波测速<sup>[5]</sup>、核磁共振测速<sup>[6]</sup>等)才能够解释相关的流变现象.近年来,大振幅振荡剪切流场(LAOS)开始被用于包括凝胶、聚合物溶液和熔体等体系的非线性流变学行为研究<sup>[7-10]</sup>.通过施加大振幅的正弦应变或者应力,可以得到非线性、非正弦响应的应力或者应变.借助傅立叶变换(FT)、应力分解(SD)等方法<sup>[11-14]</sup>处理非正弦响应的数据,可以得到多方面的样品结构参数和流动状态的信息.特别是我们前期的研究<sup>[10]</sup>发现,在大振幅振荡剪切流场中,表现的非线性流变行为与材料局部的非线性流变行为具有良好的对应性,因此可以直接采用非线性流变方法来考察材料的固液转变特征.

本文以一种典型的简单屈服应力流体(Carbopol 凝胶)和一种典型的触变性屈服应力流体(Laponite 凝胶)为研究对象,通过对非线性流变学行为的研究来考察屈服应力流体的内部结

\* 高分子加工与流变学专题报道; 2012-07-03 收稿, 2012-09-03 修稿; 国家自然科学基金(基金号 50930002)、教育部新世纪优秀人才计划(项目号 NCET-11-0338)和上海交通大学晨星计划资助项目.

\*\* 通讯联系人, E-mail: wyu@sjtu.edu.cn

doi: 10.3724/SP.J.1105.2012.12197

构、流动状态和屈服转变之间的关系. 卡波 (Carbopol) 凝胶是一种非常典型的简单屈服应力流体. Carbopol<sup>[15]</sup> 是以季戊四醇等与丙烯酸交联得到的丙烯酸交联树脂, 分子链中含有大量羧基, 亲水性良好. 在碱性条件下, 羧基被中和成为羧基离子, 这时聚合物大分子链上带有大量的负电荷, 由于电荷间的排斥作用, 使得聚合物分子链舒展、

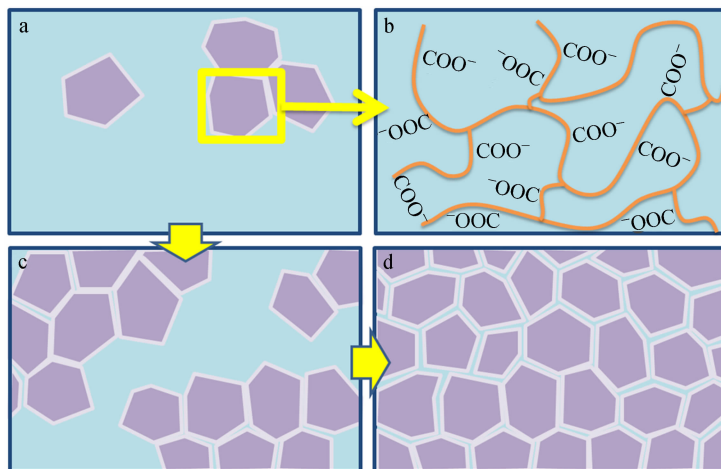


Fig. 1 Carbopol hydrogel formation

锂藻土 (Laponite) 水凝胶是一种很有代表性的触变性流体. Laponite<sup>[16]</sup> 是一种人工合成的层状硅酸盐 (图 2(a)), 在水分散体系中, 交换性阳离子和晶层底面的水化能引起硅酸盐发生膨胀, 内部电荷发生变化, 层间结合力变小, 层状集合体变得易于拆散, 形成层面带负电荷的微粒薄片 (图 2(b)). 这些薄片和因断键产生的正电荷端

膨胀, 形成微凝胶颗粒 (图 1(b)). 当微凝胶颗粒浓度增大并超过一定值的时候, 微凝胶颗粒之间紧密无序堆积在一起, 在外力低于一定值时能够保持稳定 (图 1(a), 图 1(c), 图 1(d)). 研究发现, Carbopol 体系虽然具有屈服应力, 但是不具有触变性行为<sup>[2]</sup>.

面因静电吸引在水中以端-面结合, 形成包含着大量水分子的“卡-房” (house of cards) 式网络结构 (图 2(c)). 这是一种典型的触变性凝胶, 在外力作用下, 网络结构被破坏, 呈低粘度的液态; 在低的剪切速率或静置状态下, 片层的布朗运动又使网络结构重建, 呈现出凝胶状态.

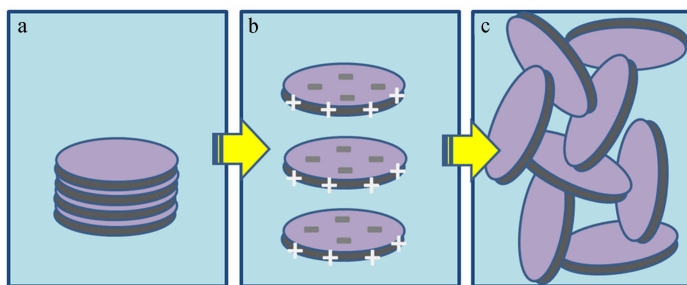


Fig. 2 Laponite hydrogel formation

## 1 实验部分

### 1.1 原料

Carbopol 980 粉末 (美国, Lubrizol/Noveon Consumer Specialties), Laponite 粉末 (泗洪县汇智精细化工有限公司, HZ-100), 去离子水.

### 1.2 试样制备

将准确称重的 Carbopol 980 粉末加入盛有一定量的去离子水的烧杯中 (Carbopol 980 质量百分数为 0.25%), 用塑料搅拌棒在 1000 r/min 的转速下搅拌 15 min 至粉末完全溶解, 继续搅拌并加入一定量的氢氧化钠中和至体系 pH = 7 左右. 将准确称重的锂藻土 (Laponite) 粉末加入盛有一

定量的去离子水的容器中 (Laponite 粉末质量百分数为 3.0%), 然后用机械搅拌装置施加 8000 r/min 的高速搅拌 20 min. 2 种样品在测试之前均用机械搅拌一定时间, 确保样品均匀性.

### 1.3 流变测试

所有流变测试均在 Kinexus (Malvern Instruments, UK) 旋转流变仪上进行, 所用夹具为直径  $D = 40$  mm, 锥角  $\alpha = 4^\circ$ , 截断高度  $H = 150$   $\mu\text{m}$  的锥板. 实验温度均为  $25^\circ\text{C}$  下进行, 夹具边缘用液体石蜡密封以防止水分挥发. 为消除剪切历史对测试结果的影响, 测试前均对试样施加剪切. 对 Laponite 凝胶施加剪切速率为  $5\text{ s}^{-1}$  的预剪切 30 s, 然后静置 180 s 再开始测试; 对 Carbopol 凝胶施加应变为 1, 频率为 1 Hz 的预剪切 120 s, 然后静置 120 s 开始测试.

触变环测试采用控速率模式, 剪切速率从低到高然后又从高到低作循环扫描. 应力扫描测试采用控应力模式, 应力从最小值扫描到最大值的时间定义为扫描时间. 应力从 0.01 Pa 增加到 100 Pa, 扫描时间选取从 1 min 到 10 min. 各个频率下的 LAOS 测试均采用控应力模式, 记录各个应力振幅下的应力和应变原始波形. 在每个应力振幅下均震荡足够多的周期以确保体系达到稳定.

## 2 结果与讨论

### 2.1 屈服应力与触变性

图 3 显示了 2 种样品在剪切速率从低到高然后又从高到低的测试中的剪切应力的变化情况 (触变环). 图 3 (a) 显示, Carbopol 凝胶在剪切速率上升过程中的曲线和下降过程中的曲线几乎完全重合, 表明其不具有触变性. 图 3 (b) 显示, Laponite 凝胶在剪切速率上升过程中的曲线和下降过程中的曲线有明显的差异, 当剪切速率上升时, 剪切应力会出现峰值, 对应于强制流动过程中克服屈服应力, 而当剪切速率下降时, 剪切应力先下降后增加, 表明材料的结构在逐渐恢复, 这说明 Laponite 凝胶具有明显的触变性, 剪切历史对其内部结构具有重大的影响.

为了表征 2 种凝胶的屈服应力, 我们采用应力扫描方法, 应力在对数坐标下从 0.01 Pa 增加到 100 Pa, 扫描时间选取从 1 min 到 10 min. 图 4 显示了 Carbopol 凝胶和 Laponite 凝胶在应力扫描过程中不同扫描时间下的剪切应力与剪切速率的关系. 两个体系的共同特征是当应力小于某个临

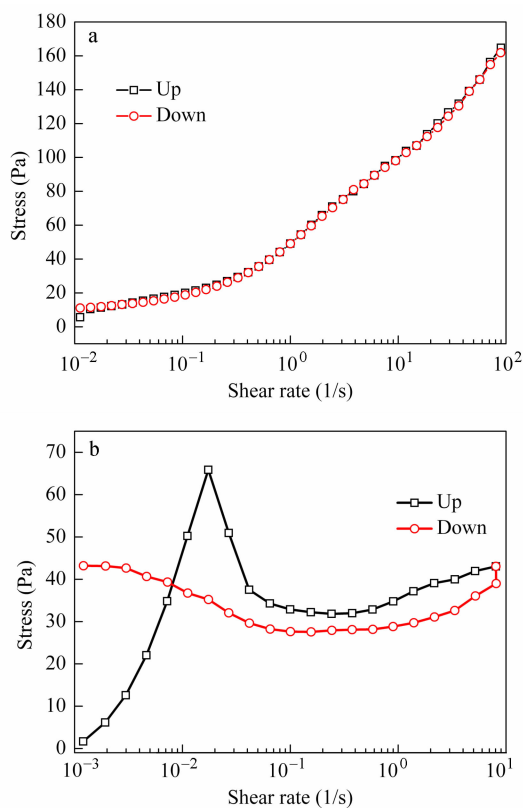


Fig. 3 Thixotropic loop tests of Carbopol hydrogel (A) and Laponite hydrogel (B)

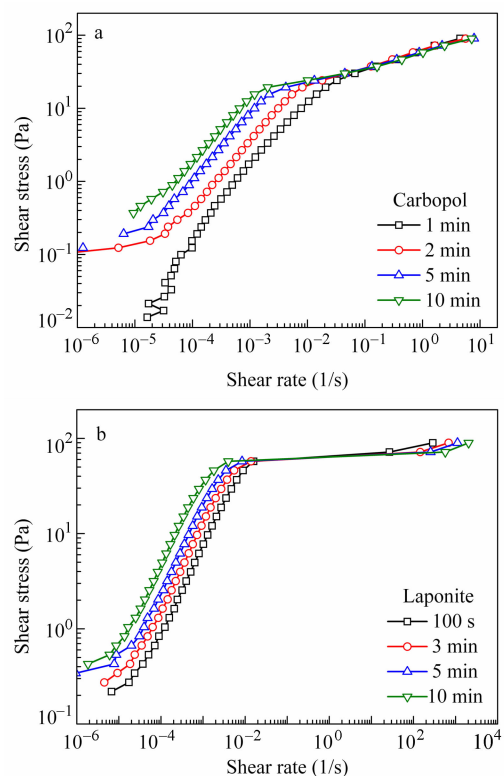


Fig. 4 Transient shear stress ramp of Carbopol hydrogel (a) and Laponite hydrogel (b)

界值时,应力与剪切速率的关系依赖于扫描时间,这时表现出类固体的行为;当剪切应力接近临界值时,在很小的剪切应力范围内,剪切速率会发生巨大的变化,这种 Laponite 体系中尤为明显,这对应于两种体系的固液转变,临界压力对应于体系的表观屈服应力,Carbopol 体系的屈服应力约为 20 Pa, Laponite 体系的屈服应力约为 60 Pa;当剪切应力大于临界应力时,应力与剪切速率的关系与扫描时间无关,表现为典型的流体特征. 两个体系中固液转变行为的差异是由发生流动时微观结构的改变机理不同造成的.

## 2.2 大振幅振荡剪切 (LAOS) 下表观流变行为

根据以上实验的结果确定合适的 LAOS 测试的应力扫描范围,考察了 2 种样品在不同频率时大振幅振荡剪切 (LAOS) 测试下的流变学行为. 图 5 是 2 种样品分别在不同频率下  $G'_{11}$ 、 $G''_{11}$  与应

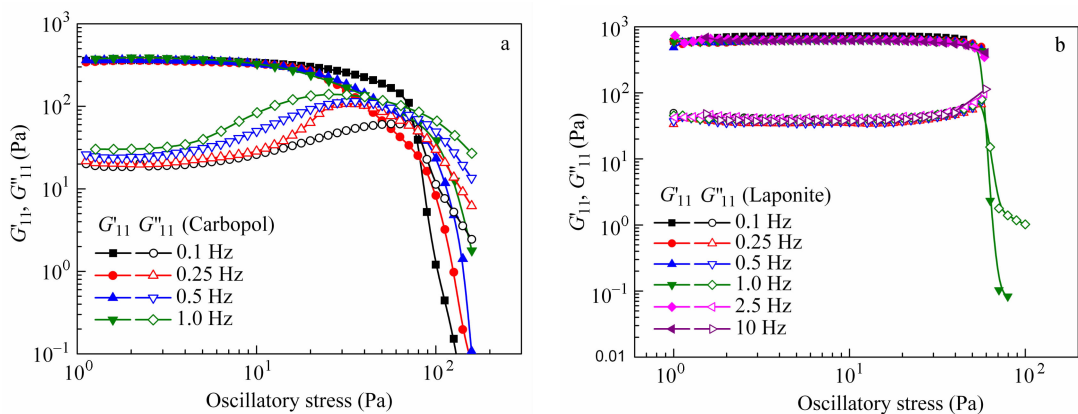


Fig. 5 Real and imaginary parts of dynamic moduli corresponding to the fundamental frequency for Carbopol hydrogel (a) and Laponite hydrogel (b)

一个有趣的现象是 Carbopol 体系的固液转变过程具有明显的频率依赖性,而 Laponite 体系的固液转变则与频率完全无关. 这意味着发生固液转变时, Laponite 体系结构的破坏完全由应变来决定,而 Carbopol 体系的结构改变还受到频率的影响. 这是因为 Laponite 体系中的“卡-房”结构在外力作用下只能发生变形,直至被完全破坏,因而 Laponite 体系在动态剪切下的屈服应力(图 5(b))与瞬态剪切下的屈服应力(图 4(b))非常接近. 剪切条件下 Carbopol 体系中微凝胶单元的形变、松弛和滑移都是动力学过程,在不同的外力作用频率下,会表现出不同的松弛特征. 在高剪切频率条件下,微凝胶单元的松弛与相互滑移无法在一个振荡周期内完成,因此在远低于屈服应力的振荡应力下就会出现非线性行为. 但需要指出的

力幅值的关系,这里  $G'_{11}$  和  $G''_{11}$  分别表示基频所对应动态模量的实部与虚部. 在非线性振动剪切下,响应的波形不再是正弦波,  $G'_{11}$  和  $G''_{11}$  不再具有线性黏弹性储能模量和损耗模量的物理意义. 对于 Carbopol 凝胶,在应力较小时,  $G'_{11}$  和  $G''_{11}$  随应力振幅的增大未表现出明显的变化,说明此时应力小于屈服应力,样品内部结构未受到破坏;随着应力振幅进一步增大到超过其屈服应力时,  $G'_{11}$  迅速下降,而  $G''_{11}$  出现一个峰值. 对于 Laponite 凝胶,在应力振幅小于屈服应力时,  $G'_{11}$  和  $G''_{11}$  随应力增大几乎没有变化;直到应力振幅接近屈服应力时,  $G'_{11}$  也有略微的过冲,表明屈服时需要克服体系内部的网络结构;而应力振幅一旦超过屈服应力时,  $G'_{11}$  和  $G''_{11}$  急剧下降到很低的值,体系完全呈类液状态.

是  $G'_{11}$  和  $G''_{11}$  只是基频的模量,实际上,随着应力振幅的增大,应变波形会逐渐偏离正弦波形,非线性程度会越来越大. 同时,考虑到在固液转变过程中可能存在的剪切带,在非线性的流变行为的分析中仅仅用基频模量是不足以表示真实的材料特性.

## 2.3 傅里叶变换流变学 (FTR) 研究

在大振幅振荡剪切下,不仅应力幅值与应变幅值偏离线性关系,响应的波形也不再是正弦波. 傅里叶变换流变学的基础是将响应的波形看作是不同倍频波形的叠加,通过对响应波形的傅里叶变换,就可以得到高次倍频的幅值  $I_n$  和相位角  $\phi_n$  ( $n = 1, 2, 3, \dots$ ). 通常可以用高次倍频的相对强度 ( $I_n/I_1$ ) 和相对相位角 ( $\Phi_n = \phi_n - n\phi_1$ ) 同应力振幅的关系来表征其非线性特征.

图 6 对比了在 0.25 Hz 下 Carbopol 体系和

Laponite 体系的相对三次倍频  $I_{31}$  和相对三次相位角  $\Phi_3$  与应力幅值的关系,可以看出两个体系表现出完全不同的非线性特征. 对于 Laponite 体系,  $I_{31}$  总体上随应力增加而减小, 并且出现了多个极小值, 其所对应的应力小于屈服应力. 通过  $I_{31}$  和噪音水平的比较(图中未给出噪音水平), 可以肯定数据(极小值除外)是可靠的, 而对于极小值, 通过附近的数据可以肯定其出现的位置是可信的. 与之相反, Carbopol 体系的  $I_{31}$  在 20 Pa 附近出现的转折与屈服应力对应, 当应力小于屈服应力时,  $I_{31}$  随应力增加而增加; 当应力进一步增加时,  $I_{31}$  先增加后减小, 并在 130 Pa 左右出现极大值.  $\Phi_3$  的变化与  $I_{31}$  的变化类似. 对于 Laponite 体系, 在类固体区域(应力小于屈服应力),  $\Phi_3$  随着应力的增大变化不大, 但是在若干个应力幅值(与图 6(a) 中的极小值对应的应力幅值相同)下会出现相对较大的波动, 并且在发生固液转变时出现不连续的变化. 对于 Carbopol 体系, 当应力小于屈服应力时,  $\Phi_3$  随应力增加而单调变化; 当应力增大到 20 Pa 左右时,  $\Phi_3$  不再随应力的增大而变化, 而是像  $I_{31}$  一样出现一个平台(平台对应的应力范围一致); 当应力进一步增大至 60 Pa 以上时,  $\Phi_3$  又随应力增加而单调变化. 在类固体区域(应力小于屈服应力), 两个体系截然不同的非线性行为体现了二者发生固液转变的过程不同. Laponite 体系受到外力时, “卡-房”网络结构会逐渐变形, 使非线性强度  $I_{31}$  上升; 而网络结构的不均一性使某个局部结构被破坏的应力小于屈服应力, 当形变发生到一定程度时, 网络结构中的薄弱环节遭到破坏; 如果认为表观  $I_{31}$  与材料的微观结构具有相关性<sup>[10]</sup>, 那么虽然基频模量  $G'_{11}$  和  $G''_{11}$  在固液转变之前几乎与施加的应力无关, 在类固体状态下  $I_{31}$  的极小值可能表明了固液转变过程中出现的多次剪切破裂. 对于 Carbopol 体系, 固液转变之前非线性强度  $I_{31}$  随应力增加是由微凝胶粒子的形变引起的, 当应力超过屈服应力时, 微凝胶粒子之间摩擦无法继续维持体系的网络结构, 发生固液转变, 但由于为凝胶粒子的形变会持续发生, 会导致非线性强度在固液转变之后依然增加.

图 7 显示了 2 种凝胶状不同频率下的非线性响应. Carbopol 凝胶的非线性强度依然显示出频率依赖性, 屈服应力附近非线性强度的平台只能在一定的频率范围内观察到. 这是由于 Carbopol 体系由微凝胶颗粒无序堆积而成, 并没有完善的

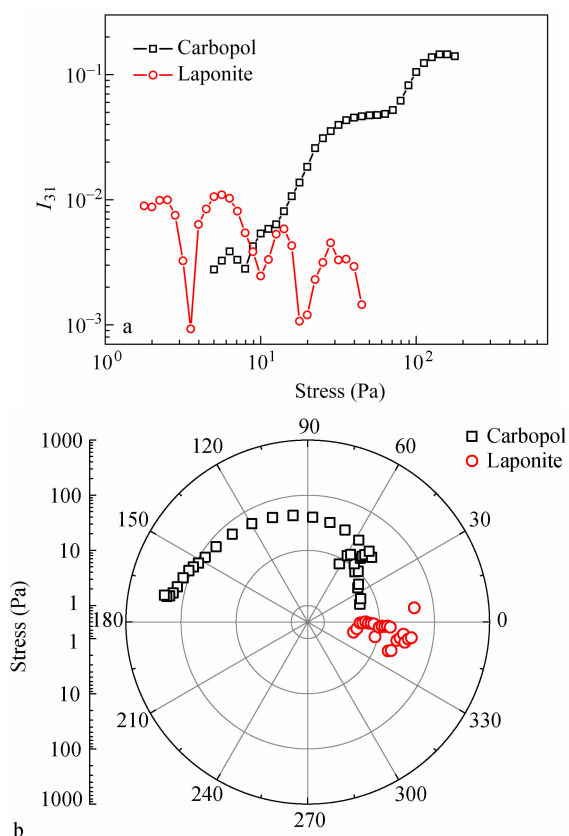


Fig. 6 The nonlinear intensity  $I_{31}$  (a) and relative phase angle  $\Phi_3$  (b) for Carbopol hydrogel and Laponite hydrogel under 0.25 Hz

网络结构. 考虑到不同频率下的表观基频模量接近, 即微凝胶颗粒的形变类似. 在低频下(0.25, 0.5, 1 Hz), 应力振幅较低时的剪切速率较低, 凝胶颗粒之间的滑动较弱, 而随着应力振幅的增加, 滑动程度增加, 从而会阻碍微凝胶颗粒的进一步变形, 使非线性强度基本保持不变而出现平台; 而在更高频率下(2.5, 5 Hz), 动态的滑动过程无法跟上振荡频率, 凝胶颗粒之间的相对滑动对其变形无法起抑制作用, 因而非线性强度会随应力增加而持续增加; 但频率很高时(10 Hz), 微凝胶颗粒的变形与松弛也无法与振荡频率相匹配, 导致非线性强度总体上要低于低频下的值. Laponite 凝胶内部是由片状的微粒通过电荷作用以端-面结合形成的完善的网络结构, 在外加应力振幅小于屈服应力时, 体系一直处于类固态. 改变不同频率, 仅仅是非线性强度极小值出现时的应力振幅略有差异, 说明其固液转变过程对频率的不敏感性.

上述结果表明傅里叶变换流变学的方法可以很清晰地界定 2 种样品在 LAOS 下的非线性行为

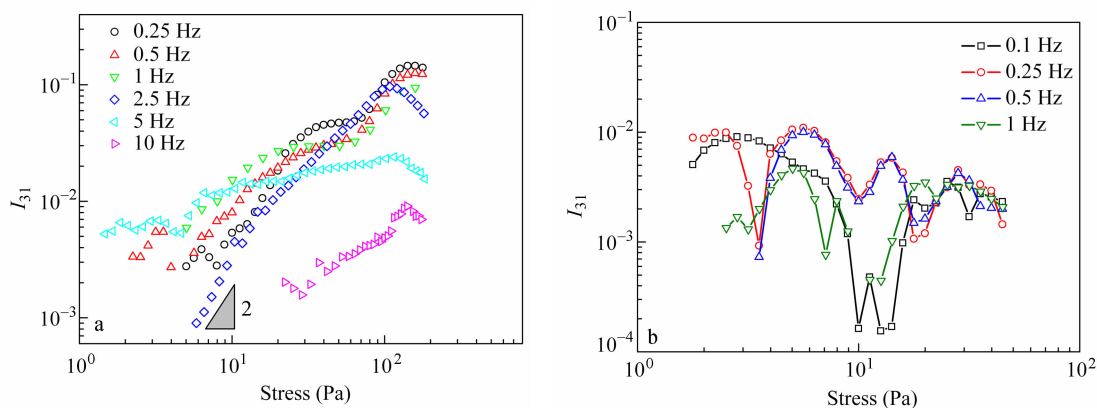


Fig. 7 The relative intensities of the 3rd harmonic ( $I_3/I_1$ ) under different stress amplitudes for Carbopol hydrogel (a) and Laponite hydrogel (b)

和屈服转变行为的差异,基于我们之前利用粒子示踪的方法研究 LAOS 下局部流动行为同宏观流变行为的关系<sup>[10]</sup>,我们认为,2 种样品在 LAOS 下的非线性行为和屈服转变行为的差异是由其内部结构和局部流动行为的差异造成的.在基频下的表观模量只能提供关于固液转变位置的信息,而固液转变过程中的机理与历程则可以通过 LAOS 下的非线性行为来表示.

### 3 结论

本文通过傅里叶变换流变学的方法,考察了

2 种屈服应力流体(触变性的 Laponite 凝胶和非触变性的 Carbopol 凝胶)在不同频率的 LAOS 下的非线性流变行为,比较了应变响应的  $I_3/I_1$  和三倍频相对相位角随应力振幅的变化趋势的异同.虽然固液转变可以从表观模量对应力的依赖性表现出来,但固液转变过程中的机理和历程只能从更为精细的非线性强度与相位角与应力的关系中反映出来.不同频率下 2 种流体在 LAOS 下的非线性行为和屈服转变行为的差异是由于其应力作用下内部结构演变以及局部流动行为的差异引起的.

### REFERENCES

- Bonn D, Denn M M. *Science*, 2009, 324(5933): 1401 ~ 402
- Moller P, Fall A. *Philosophical Transactions of the Royal Society A*, 2009, 367(1909): 5139 ~ 5155
- Zhu Jianjun (朱建军), Chen Huijuan (陈慧娟), Huang Kejing (黄克靖), Li Anqi (李安琪). *Acta Polymerica Sinica* (高分子学报), 2011, (5): 522 ~ 529
- Coussot P, Nguyen Q D. *J Rheol*, 2002, 46(3): 573 ~ 589
- Manneville S. *Rheologica Acta*, 2008, 47(3): 301 ~ 318
- Callaghan P T. *Rep Prog Phys*, 1999, 62(4): 599 ~ 670
- Ewoldt R H, Clasen C. *Soft Matter*, 2007, 3(5): 634 ~ 643
- Hyun K, Ahn K H. *Rheologica Acta*, 2006, 46(1): 123 ~ 129
- Hyun K, Nam J G. *Rheologica Acta*, 2005, 45(3): 239 ~ 249
- Guo Y, Yu W. *Soft Matter*, 2011, 7(6): 2433 ~ 2443
- Wilhelm M, Maring D. *Rheologica Acta*, 1998, 37(4): 399 ~ 405
- Ewoldt R, Hosoi A, McKinley G. *J Rheol*, 2008, 52(6): 1427 ~ 1458
- Yu W, Wang P. *J Rheol*, 2009, 53(1): 215 ~ 238
- Rogers S A, Erwin B M. *J Rheol*, 2011, 55(2): 435 ~ 458
- Rabideau B D, Lanos C. *Rheologica Acta*, 2009, 48(5): 517 ~ 526
- Pignon F, Magnin A. *Phys Rev E*, 1997, 56(3): 3281 ~ 3289

## FOURIER-TRANSFORM RHEOLOGY OF THIXOTROPIC/NON-THIXOTROPIC HYDROGELS

Yu Du, Kai Yang, Wei Yu, Chi-xing Zhou

(Advanced Rheology Institute, School of Chemistry and Chemical Engineering, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200240)

**Abstract** The nonlinear viscoelasticity of a thixotropic yield stress fluid (3.0 wt% Laponite hydrogel) and a non-thixotropic one (0.25 wt% Carbopol hydrogel) under large amplitude oscillatory shear (LAOS) was investigated by Fourier-transform rheology (FTR). The relative intensities of the 3<sup>rd</sup> harmonic ( $I_3/I_1$ ) and the relative phase angle of the 3<sup>rd</sup> harmonic ( $\Phi_3$ ) of these two hydrogels under different stress amplitudes were compared. It is found that both the nonlinear viscoelasticity and the solid-liquid transition behavior of these two hydrogels differ greatly because of their different microscopic structures. For the Carbopol hydrogel, the nonlinear intensities change gradually with the increase of applied stress, and the transition behavior shows the correlations between the deformation, relaxation as well as relative slip of the microgel particles and the oscillatory frequency. While for the Laponite hydrogel, the nonlinear viscoelasticity exhibits a non-monotonic change, which indicates several times of shear rupture of local house-of-card structure before the full solid-liquid transition.

**Keywords** Large amplitude oscillatory shear, Fourier-transform rheology, Nonlinear viscoelasticity, Viscoplasticity