

分散介质和温度对纳米二氧化硅胶体剪切增稠行为的影响

山磊 田煜 孟永钢 张向军

Influences of medium and temperature on the shear thickening behavior of nano fumed silica colloids

Shan Lei Tian Yu Meng Yong-Gang Zhang Xiang-Jun

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 64, 068301 (2015) DOI: 10.7498/aps.64.068301

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.068301>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2015/V64/I6>

---

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

双柱胶体粒子与管状生物膜的相互作用

[The adhesion of two cylindrical colloids to a tubular membrane](#)

物理学报. 2014, 63 (3): 038701 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.038701>

电解质对浓悬浮液中胶体颗粒扩散特性的影响

[Influence of electrolytes on diffusion properties of colloidal particles in dense suspensions](#)

物理学报. 2013, 62 (21): 214207 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.214207>

平板电极间胶体晶体在电场作用下的各向同性压缩

[Isotropic compression of colloidal crystal in electric field between plate electrode](#)

物理学报. 2013, 62 (17): 176105 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.176105>

胶体晶体微结构光纤传输特性研究

[Colloidal photonic crystal microstructure fiber:propagation characteristics analysis](#)

物理学报. 2012, 61 (6): 064215 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.61.064215>

室温下 CdSe 胶体量子点超快自旋动力学

[Room-temperature ultrafast spin dynamics in colloidal CdSe quantum dots](#)

物理学报. 2012, 61 (20): 207202 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.61.207202>

# 分散介质和温度对纳米二氧化硅胶体剪切增稠行为的影响\*

山磊 田煜<sup>†</sup> 孟永钢 张向军

(清华大学, 摩擦学国家重点实验室, 北京 100084)

(2014年9月1日收到; 2014年10月17日收到修改稿)

对分散介质和温度对纳米二氧化硅胶体剪切增稠行为的影响进行了系统研究. 用四种液体分散介质(乙二醇, 聚乙二醇 400, 丙二醇, 聚丙二醇 400)制备的纳米二氧化硅胶体表现出不同的连续剪切增稠或者跳变剪切增稠行为. 温度上升降低了分散介质的黏度, 进而降低了胶体的表观黏度. 剪切增稠的临界黏度与温度的关系符合“Arrhenius”公式的描述. 胶体黏度与分散介质黏度的比值用来归一化不同温度下的稳态剪切流变曲线. 在低剪切速率的剪切变稀阶段, 剪切变稀现象与分散介质黏度没有明显相关性, 而与分散介质的化学性质密切相关. 在高剪切速率的剪切增稠阶段, 分散介质黏度越高, 胶体剪切增稠现象越强烈.

**关键词:** 二氧化硅胶体, 剪切增稠, 分散介质, 温度效应

**PACS:** 83.80.Hj, 83.60.Rs

**DOI:** 10.7498/aps.64.068301

## 1 引言

牛顿流体与颗粒分散相形成的胶体/悬浮液经常表现出非牛顿流变行为<sup>[1-3]</sup>, 例如剪切变稀和剪切增稠现象. 与常见的剪切变稀现象相反, 剪切增稠表现为流体的黏度随着剪切速率增大而升高. 随着胶体/悬浮液中颗粒的浓度升高, 剪切增稠现象越明显, 甚至会表现为不连续的黏度跳升<sup>[4-6]</sup>. 由于胶体在工业中的广泛应用, 人们对胶体/悬浮液的非牛顿流变特性及其机理开展了大量研究<sup>[6]</sup>. 为揭示胶体/悬浮液剪切增稠机理, 人们开展了大量实验研究<sup>[4,7-9]</sup>和数值仿真研究<sup>[10,11]</sup>. 目前一般认为剪切增稠现象是由于流体的黏性力作用促使了“颗粒簇”结构的形成<sup>[6,7,10]</sup>, 或是颗粒体系流动时发生体积膨胀<sup>[11-14]</sup>, 从而导致流体的宏观黏度增加. 剪切增稠也激发了许多新型的应用, 例如近年来剪切增稠液体被用于提升防弹织物的力学性能<sup>[15,16]</sup>, 或被用于制造性能优异的阻尼器和缓冲材料<sup>[17-19]</sup>.

在剪切增稠液体材料中, 由于二氧化硅粉末的环境友好和价格优势, 基于二氧化硅的剪切增稠胶体被广泛研究和应用<sup>[15-17,20]</sup>, 因此研究二氧化硅胶体的剪切增稠性能及其影响因素对于剪切增稠现象的深入理解和实际应用都具有重要意义. 温度和分散介质是影响胶体流变特性的重要因素. 温度对悬浮液行为的影响被归因于分散介质黏度的改变<sup>[5]</sup>, Shenoy 和 Wanger<sup>[21]</sup>通过改变温度来研究分散介质黏度对悬浮液剪切增稠转变的影响. Raghavan 等<sup>[22]</sup>考察了一系列有机分散介质对二氧化硅胶体的流变性质的影响, 发现在特定的分散介质中二氧化硅可以形成稳定的胶体并表现出剪切增稠, 然而却没有对剪切变稀和剪切增稠过程进行更进一步的比较和讨论. 本文选用乙二醇(ethylene glycol, EG), 聚乙二醇 400(polyethylene glycol 400, PEG400), 丙二醇(propylene glycol, PG)和聚丙二醇 400(polypropylene glycol 400, PPG400)作为分散介质分别制备了四种二氧化硅胶体. 基于这四种分散介质的二氧化硅胶体/悬浮

\* 国家重点基础研究发展计划(批准号: 2011CB707603)、国家自然科学基金(批准号: 51175281, 51323006, 51425502)资助的课题.

<sup>†</sup> 通信作者. E-mail: [tianyu@mail.tsinghua.edu.cn](mailto:tianyu@mail.tsinghua.edu.cn)

液均能够表现出明显的剪切增稠现象, 并被大量实验<sup>[15-18,20,22,23]</sup>所验证和使用. 此外这四种分散介质的黏度及化学性质存在着相似与差异, 适宜相互对比. 利用这四种二氧化硅胶体, 本文系统地研究了温度及分散介质对二氧化硅胶体剪切增稠行为的影响及机理.

## 2 材料与方 法

实验中所用的纳米二氧化硅颗粒为亲水性雾化二氧化硅颗粒(S5505, 产自Sigma公司, 原生直径为14 nm, 团聚链长200—300 nm), 其扫描电子显微镜(SEM)和透射电子显微镜(TEM)下的颗粒形态如图1所示. 使用动态光散射粒度分析仪(Zetasizer Nano ZS analyzer, Malvern)对经过机械分散后的颗粒进行的测试表明, 其平均粒径为148 nm, 远大于纳米二氧化硅颗粒的原生尺寸, 这是因为雾化二氧化硅的制备过程中形成的链状团聚很难被机械分散开<sup>[23]</sup>. 实验所用分散介质分别为: 乙二醇(ethylene glycol, EG, 分析纯), 聚乙二醇400(polyethylene glycol 400, PEG400, 分析纯), 1, 2-丙二醇(propylene glycol, PG, 分析纯)和聚丙二醇400(polypropylene glycol 400, PPG400, 分析纯). 其中EG和PEG400购自国药集团化学试剂(北京)有限公司, PG和PPG400购自阿法埃莎(Alfa Aesar)(中国)化学有限公司.

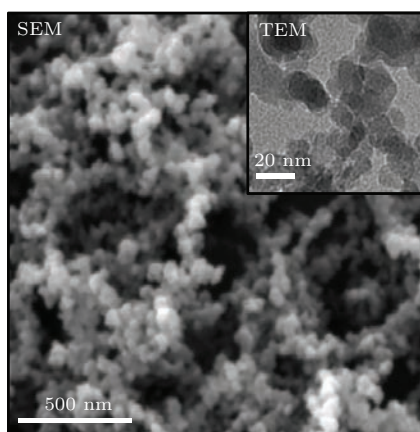


图1 纳米二氧化硅颗粒的扫描电子显微镜(SEM)照片和透射电子显微镜(TEM)照片

将二氧化硅颗粒加入到一定量分散介质中, 利用机械搅拌混合和超声波分散. 每次先机械搅拌约20 min, 然后超声波分散约20 min. 上述过程重复约6次后, 将样品放入真空干燥器中静置1 h, 抽真空除去气泡, 得到稳定胶体. 按照上述方法, 制

备了四种基于不同分散介质(EG, PEG400, PG和PPG400)的二氧化硅胶体, 二氧化硅颗粒的质量分数均为18%.

流变特性采用安东帕(奥地利)公司的MCR301应力控制型流变仪进行测量, 使用锥板-平板夹具, 锥板直径为49.955 mm, 外锥角为0.988°. 使用稳态旋转剪切方式测试, 应力按照对数方式等间隔取点, 剪切应力范围为1—4000 Pa. 用流变仪自带的帕尔贴温控系统控制实验所需温度, 本研究测试的温度范围为5—55 °C.

## 3 实验结果

### 3.1 温度对分散介质流变特性的影响

本研究中所使用的四种分散介质的分子量均较小, 均为牛顿流体, 其黏度与剪切速率无关. 25 °C时四种分散介质的黏度由高到低依次为: 0.0896 Pa·s(PEG400), 0.0769 Pa·s(PPG400), 0.0354 Pa·s(PG)和0.0155 Pa·s(EG). 在流变学中常用Arrhenius关系式来描述牛顿流体的黏度与温度的关系<sup>[1,24]</sup>:

$$\eta = A \exp\left(\frac{E_{\eta}}{RT}\right), \quad (1)$$

其中,  $E_{\eta}$  是活化能,  $A$  是与液体相关的常数,  $R$  为气体常数,  $T$  为绝对温度. (1) 式两边取自然对数可得到对数形式的Arrhenius公式:

$$\ln(\eta) = \ln(A) + \frac{E_{\eta}}{R} \frac{1}{T}. \quad (2)$$

实验分别测试了四种分散介质在温度为5, 15, 25, 35, 45和55 °C的条件下的黏度. 其黏度均随温度升高而降低, 符合Arrhenius关系(如图2所示),

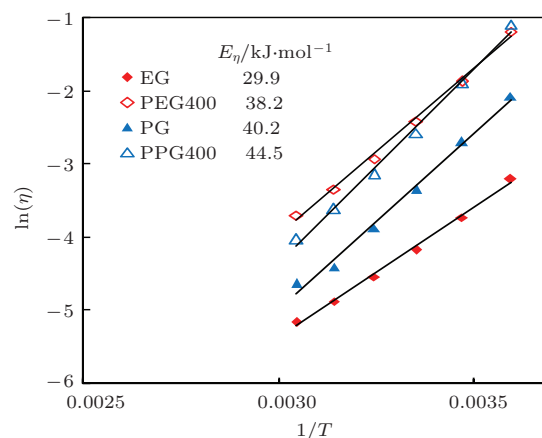


图2 (网刊彩色) 四种液体(EG, PEG400, PG和PPG400)的黏度与温度的关系(横轴为绝对温度的倒数; 纵轴为黏度的自然对数)

对应的活化能分别为: 29.9 kJ·mol<sup>-1</sup>(EG), 38.2 kJ·mol<sup>-1</sup> (PEG400), 40.2 kJ·mol<sup>-1</sup> (PG) 和 44.5 kJ·mol<sup>-1</sup> (PPG400). 液体的活化能越大, 其黏度受温度的影响越显著.

### 3.2 温度对二氧化硅胶体流变特性的影响

在稳态剪切测试中, 四种胶体均表现出相似的剪切增稠现象(如图3所示): 在较低的剪切速率下, 黏度随着剪切速率增大而减小, 剪切变稀; 当剪切速率超过某临界剪切速率后, 胶体的黏度快速增加, 表现出明显剪切增稠. 更宽的剪切速率范围下的测试表明: 在更低的剪切速率处, 剪切变稀现象会变得很弱, 几乎接近牛顿行为; 而在更高的剪切速率或剪切应力处, 剪切增稠并不能持续而会出现二次的剪切变稀. 在本文所展示的剪切速率或应力范围中, 观测到的主要现象是剪切变稀和紧跟着的剪切增稠, 这也是胶体/悬浮液

研究主要关心的流动区域. 在本文所考察的温度范围中, SiO<sub>2</sub>/PPG400胶体的剪切增稠为跳变型增稠(图3(d)), 而其他三种均表现为连续型增稠(图3(a)—(c)). 剪切增稠的起始位置是表征剪切增稠现象的重要参数, 一般定义为其剪切黏度曲线的最低点, 称为剪切增稠临界点, 并且对应的剪切速率和剪切应力分别被定义为临界剪切速率和临界剪切应力. 随着温度升高, 四种二氧化硅胶体均表现出黏度整体降低, 临界剪切速率增大, 剪切增稠现象的程度减弱<sup>[5]</sup>, 但是临界剪切应力几乎不变(图4). 并且四种胶体的剪切增稠临界黏度随温度的变化也基本符合 Arrhenius 关系(图5), 对应的活化能分别为: 33.4 kJ·mol<sup>-1</sup> (SiO<sub>2</sub>/EG), 46.1 kJ·mol<sup>-1</sup> (SiO<sub>2</sub>/PEG400), 44.6 kJ·mol<sup>-1</sup> (SiO<sub>2</sub>/PG) 和 52.1 kJ·mol<sup>-1</sup> (SiO<sub>2</sub>/PPG400). 对比图2和图5可以看到, 胶体剪切增稠临界黏度( $\eta_c$ )与分散介质的黏度随温度的变化有着类似的规律, 但是其活化能的数值有所不同.

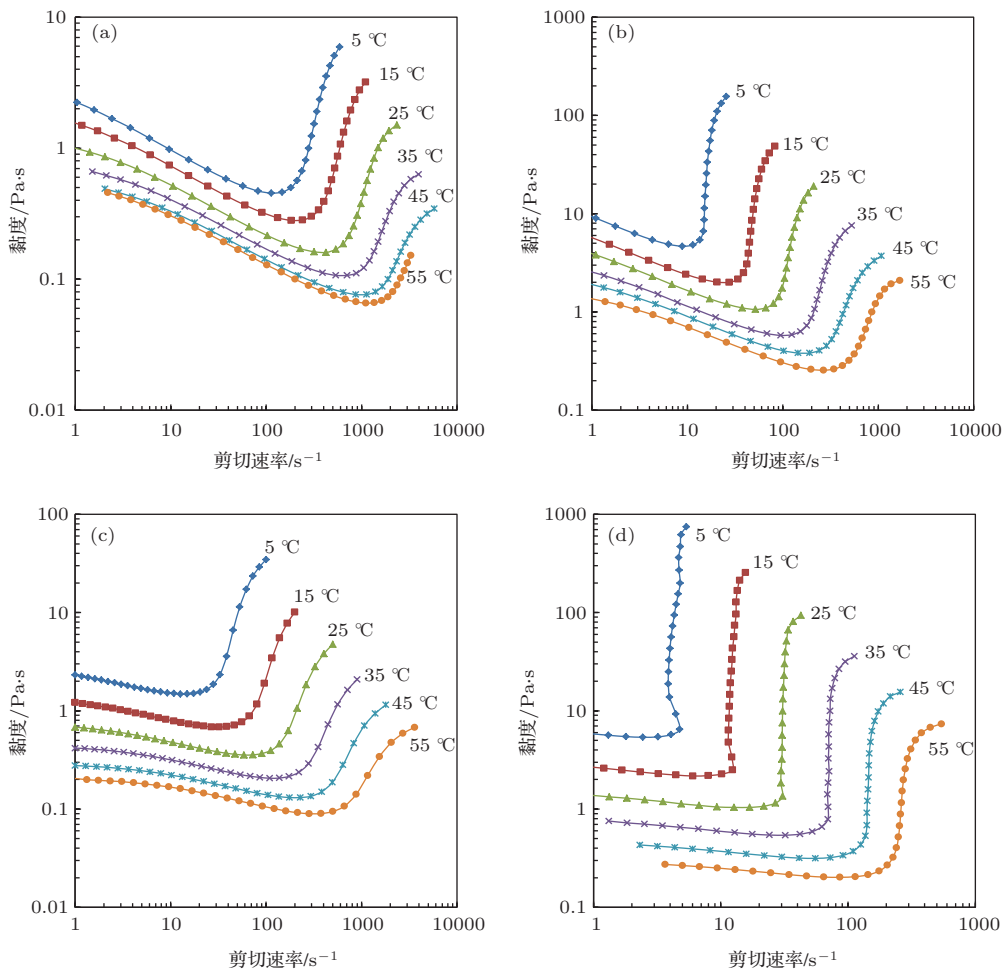


图3 (网刊彩色) 不同温度下四种胶体的黏度 vs. 剪切速率 (a) SiO<sub>2</sub>/EG 胶体; (b) SiO<sub>2</sub>/PEG400 胶体; (c) SiO<sub>2</sub>/PG 胶体; (d) SiO<sub>2</sub>/PPG400 胶体

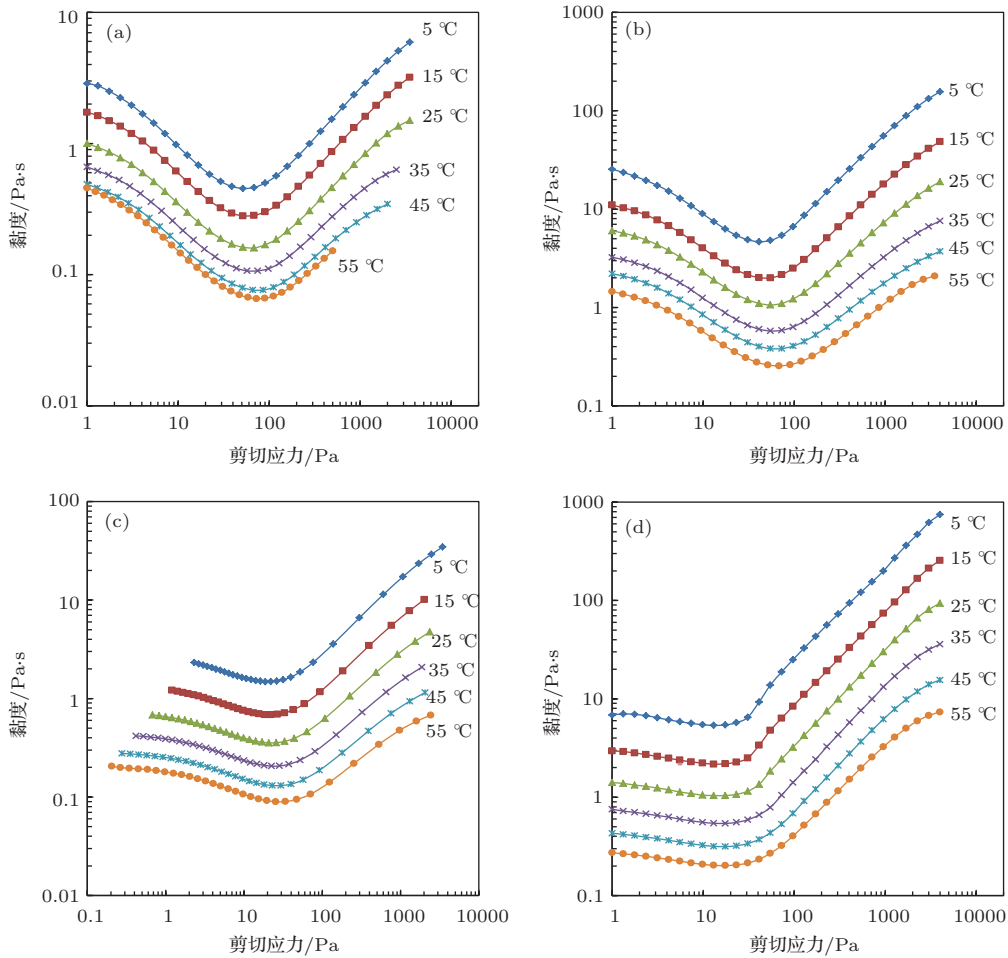


图4 (网刊彩色) 不同温度下四种胶体的黏度 vs. 剪切应力 (a) SiO<sub>2</sub>/EG 胶体; (b) SiO<sub>2</sub>/PEG400 胶体; (c) SiO<sub>2</sub>/PG 胶体; (d) SiO<sub>2</sub>/PPG400 胶体

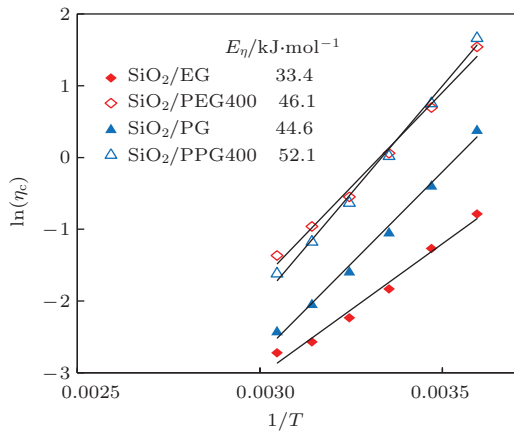


图5 (网刊彩色) 四种二氧化硅胶体 (SiO<sub>2</sub>/EG, SiO<sub>2</sub>/PEG400, SiO<sub>2</sub>/PG 和 SiO<sub>2</sub>/PPG400) 的剪切增稠临界黏度与温度的关系 (横轴为绝对温度的倒数; 纵轴为临界黏度的自然对数)

在悬浮液或胶体的研究中, 人们常使用相对黏度 ( $\eta_r$ ): 胶体黏度 ( $\eta$ ) 与分散介质黏度 ( $\eta_0$ ) 的比值来归一化分散介质黏度对胶体黏度的影响 [5,25,26]:

$$\eta_r = \frac{\eta}{\eta_0}. \quad (3)$$

由于四种胶体的临界剪切应力几乎不受温度影响, 按照“相对黏度 vs. 剪切应力”方式做图可以分别归一化不同温度下四种胶体的黏度曲线, 如图6所示. 经过归一化后, 相对黏度曲线在剪切变稀阶段基本重合, 但在剪切增稠阶段有较大差别. 特别是对于分散介质黏度较高的胶体 (SiO<sub>2</sub>/PEG400 和 SiO<sub>2</sub>/PPG400), 剪切增稠阶段的相对黏度曲线差别较大.

## 4 讨 论

### 4.1 二氧化硅胶体剪切增稠的临界点

Hoffman [25] 认为悬浮液的剪切增稠现象是由于流动失稳引起颗粒层状结构发生了“有序-无序”的转变, 导致悬浮液黏度上升. Brady 和 Bossis [10] 通过数值仿真提出“水簇”机理, 认为剪切增稠是由于在高剪切速率下颗粒间强烈的润滑阻力产生瞬态的颗粒簇. 而非布朗悬浮液中剪切增稠现象 [8, 11, 12, 27, 28] 却表明浓悬浮液中的不连续剪切增

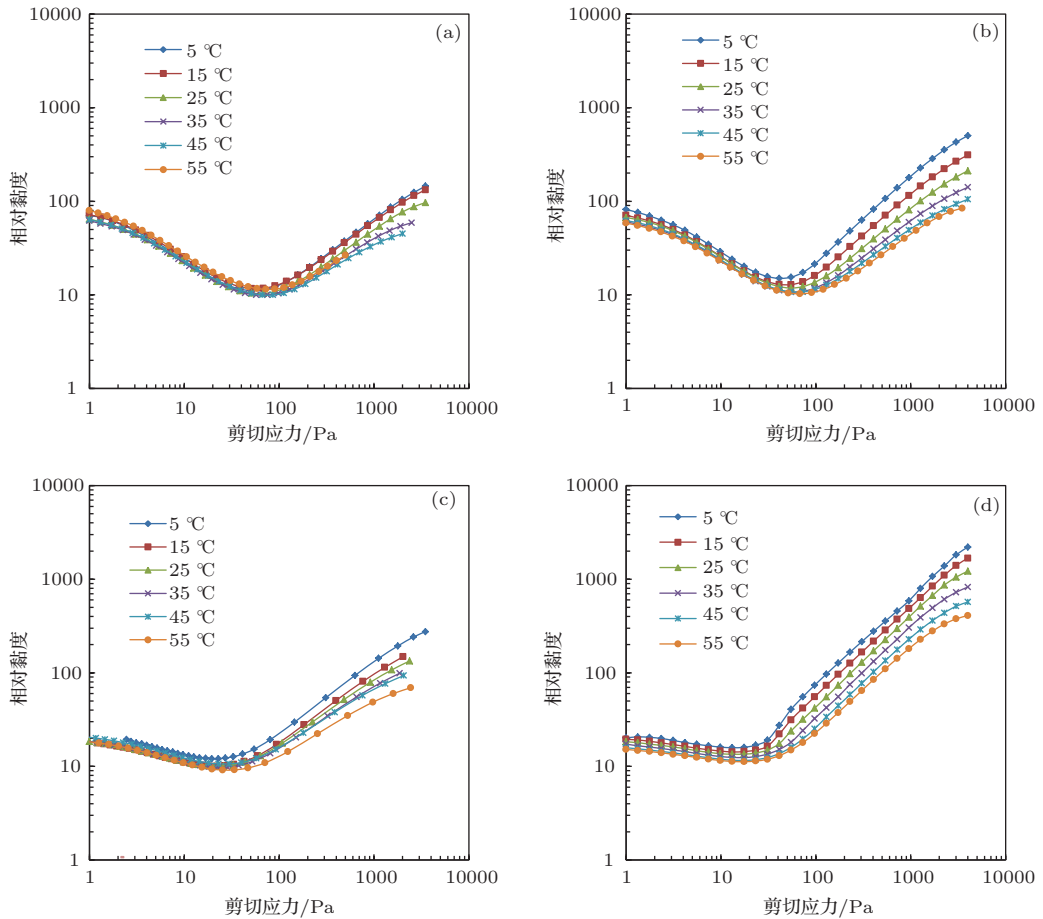


图6 (网刊彩色) 不同温度下四种胶体的相对黏度 vs. 剪切应力 (a) SiO<sub>2</sub>/EG 胶体; (b) SiO<sub>2</sub>/PEG400 胶体; (c) SiO<sub>2</sub>/PG 胶体; (d) SiO<sub>2</sub>/PPG400 胶体

稠现象是由于颗粒间形成的摩擦接触和力链结构强烈地阻碍了剪切流动. 在 Hoffman<sup>[25]</sup> 关于分散介质黏度对剪切增稠的影响的分析中, 临界剪切速率与分散介质黏度的乘积 ( $\dot{\gamma}_c \eta_0$ ) 应该保持不变. Boersma 等<sup>[26]</sup> 基于“有序-无序”机理提出了流体黏性与颗粒间排斥力的力平衡模型, 也指出临界剪切速率与分散介质黏度成反比. 而 Maranzano 和 Wagner<sup>[9]</sup> 考虑“水簇”形成过程所改进的

力平衡模型则认为临界剪切应力 ( $\tau_c$ ) 更加重要并且不随分散介质黏度改变. 许多实验也发现临界剪切应力大致上与颗粒体积分数和分散介质黏度无关<sup>[9,21,27]</sup>, 而取决于阻碍颗粒间发生剪切的作用力<sup>[13]</sup>. 虽然剪切增稠的微观机理仍然存在争议<sup>[13]</sup>, 但各种机理对剪切增稠临界点的预测总是和颗粒间的相互作用密切相关.

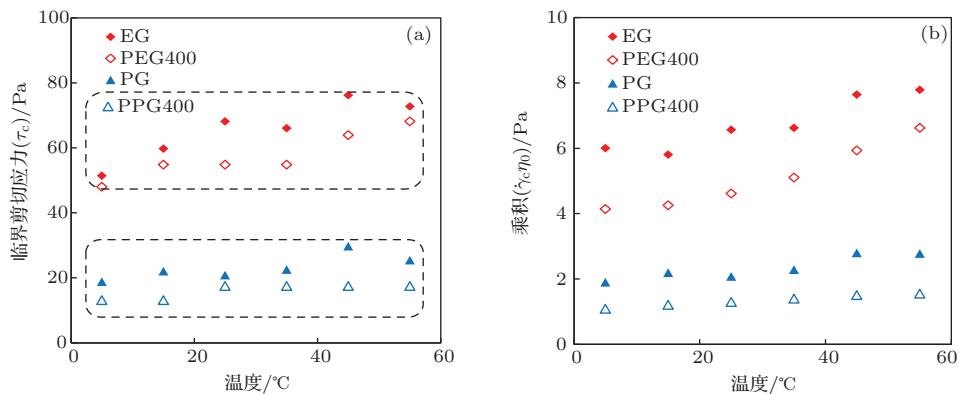


图7 (网刊彩色) 四种胶体的临界参数随温度的变化 (a) 临界剪切应力 ( $\tau_c$ ) vs. 温度; (b) 临界剪切速率与分散介质黏度的乘积 ( $\dot{\gamma}_c \eta_0$ ) vs. 温度

对于本实验中的四种胶体, 50 °C 的温升使分散介质黏度减小大约了1个数量级, 而临界剪切应力( $\tau_c$ ) 随温度的上升也略有增加, 最大增加了0.42倍, 临界剪切速率与分散介质黏度的乘积( $\dot{\gamma}_c \eta_0$ )最大增加了0.60倍, 如图7所示. Shenoy 和 Wanger<sup>[21]</sup>也观察到相似的临界剪切应力随温度的轻微变化, 并归结为颗粒间相互作用的温度效应. 如果仅考虑分散介质黏度对剪切增稠的影响, 那么相对于分散介质黏度1个数量级的变化而言, 本实验中的四种胶体的临界剪切应力( $\tau_c$ ) 可以被认为基本上不随分散介质黏度变化, 同样也可以认为临界剪切速率与分散介质黏度的乘积( $\dot{\gamma}_c \eta_0$ )基本不变.

## 4.2 二氧化硅胶体的剪切变稀现象

对于四种二氧化硅胶体而言, 其相对黏度可以较好地归一化不同温度下的剪切曲线. 四种胶体的归一化剪切曲线之间比较类似. 将图6(a)—(d)中所有曲线按照“相对黏度 vs. 剪切应力”重新绘制, 如图8所示. 虽然EG的黏度范围与PG相近, PEG400的黏度范围与PPG400相近, 然而在剪切变稀区域, SiO<sub>2</sub>/EG和SiO<sub>2</sub>/PEG400胶体的相对黏度曲线可以相互重合, SiO<sub>2</sub>/PG和SiO<sub>2</sub>/PPG400胶体的相对黏度曲线同样也可以相互重合. 此外, 四种胶体在不同温度下的临界剪切应力可以清晰地分为两组(图7(a)), SiO<sub>2</sub>/EG和SiO<sub>2</sub>/PEG400胶体的临界剪切应力比较一致, SiO<sub>2</sub>/PG和SiO<sub>2</sub>/PPG400胶体的临界剪切应力比较一致.

相应地, [SiO<sub>2</sub>/EG和SiO<sub>2</sub>/PEG400]组与[SiO<sub>2</sub>/PG和SiO<sub>2</sub>/PPG400]组的流变曲线的形式存在显著的差异. 这表明分散介质的化学性质对胶体临界剪切应力的影响比其黏度更重要, 并且能显著影响剪切变稀过程<sup>[22]</sup>. 为了消除不同生产厂家试剂的差异对实验结果的影响, 本研究还使用了第三家公司(阿拉丁试剂(上海)有限公司)提供的PPG400制备相同体积分数的二氧化硅胶体, 两种SiO<sub>2</sub>/PPG400胶体表现出几乎相同的流变曲线. 从而验证了分散介质的化学性质对剪切变稀的重要影响. 通常认为胶体剪切变稀是由于胶体中存在额外的应力源<sup>[2]</sup>, 如颗粒间的引力与静电斥力、布朗运动等, 而且这些额外应力的增长速度小于牛顿黏性应力, 在较低的剪切速率下胶体整体就会表现出剪

切变稀. 比较EG(HO-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-OH), PEG(HO-(CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O)<sub>n</sub>-H), PG(HO-CH<sub>2</sub>-CH(CH<sub>3</sub>)-OH)和PPG(HO-[CH<sub>2</sub>-CH(CH<sub>3</sub>)-O]<sub>n</sub>-H)的化学结构可看到, [SiO<sub>2</sub>/EG和SiO<sub>2</sub>/PEG400]组与[SiO<sub>2</sub>/PG和SiO<sub>2</sub>/PPG400]组之间主要差别是分子链上相差一个支链的烷基. 溶剂分子链结构的差异可能会导致颗粒间相互作用的不同, 从而使胶体表现出两种不同剪切变稀程度<sup>[22]</sup>.

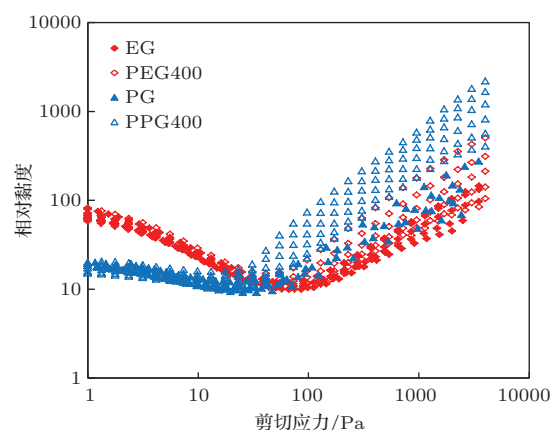


图8 (网刊彩色) 四种胶体在不同温度下的相对黏度随剪切应力的变化 (图6(a)—(d)被重新绘制在一张图上)

## 4.3 二氧化硅胶体的剪切增稠现象

为了描述流体的非牛顿特性, 通常用幂律关系 $\tau = K\dot{\gamma}^n$ 来表示应力与应变速率的非线性关系. 指数 $n$ 表示非线性程度: 对于牛顿流体 $n = 1$ , 而 $n > 1$ 则表示剪切增稠;  $n$ 越大表示剪切增稠现象越显著; 对于应力随速率的不连续跳变,  $n$ 趋于无穷大. 黏度与剪切应力的关系也可以用幂律关系 $\eta = A\tau^\alpha$ 来表示. 在双对数坐标系上,  $\eta(\tau)$ 曲线的斜率 $\alpha \in (0, 1]$ 可以表示剪切增稠现象的程度<sup>[13]</sup>:  $\alpha > 0$ 表示剪切增稠;  $\alpha = 1$ 则表示应力随速率的不连续跳变. 对本研究中四种胶体在不同温度下的 $\eta(\tau)$ 曲线在剪切增稠阶段中的斜率进行统计, 定量分析不同条件下的剪切增稠程度, 结果如图9所示. 除SiO<sub>2</sub>/PPG400胶体之外, 其他三种二氧化硅胶体的剪切增稠阶段的斜率与分散介质黏度有较好的相关性, 可表示为

$$\alpha = 1.0075\eta^{0.1083}. \quad (4)$$

随分散介质黏度升高, 斜率增大表明剪切增稠现象增强. 而SiO<sub>2</sub>/PPG400胶体的剪切增稠现象则非常显著, 黏度随速率表现出不连续的跳变.

通常剪切增稠程度主要依赖于胶体中固体颗粒的体积分数. 对于硬球或是排斥力为主的胶体,

一般在体积分数大约超过0.3—0.4时,才能观察到剪切增稠现象<sup>[6,9]</sup>.不连续剪切增稠一般出现在最大堆积分数附近.但是雾化二氧化硅胶体却可以在非常低的名义体积分数(大约几个百分比)下出现剪切增稠现象<sup>[17,22,23,29]</sup>.本实验中的二氧化硅质量分数均为18%,根据二氧化硅的密度换算得到的名义体积分数约为10%,也出现了非常明显的剪切增稠现象.实验用到的四种二氧化硅胶体的最低相对黏度大约为10—15,这样的相对黏度值对应的硬球胶体的体积分数约为0.4—0.5<sup>[30]</sup>,远大于名义体积分数.由于雾化二氧化硅的原生纳米颗粒( $d = 14 \text{ nm}$ )以链状颗粒团聚存在并难以用机械方式分散开,因此链状颗粒团聚与其中截留的液体形成了雾化二氧化硅胶体中的主要分散单元<sup>[29]</sup>.这样的胶体分散单元具有较大的流体力学直径(100—200 nm),使得其等效体积分数要高于名义体积分数,从而更容易引起显著的剪切增稠.一般来说,体积分数的增加会同时改变剪切变稀和剪切增稠区域的黏度曲线的斜率,也会改变最低相对黏度.但实验结果表明,剪切变稀的形式与分散介质黏度没有明显相关性(图8),因此分散介质黏度对胶体中的分散单元的流体力学直径影响很小.

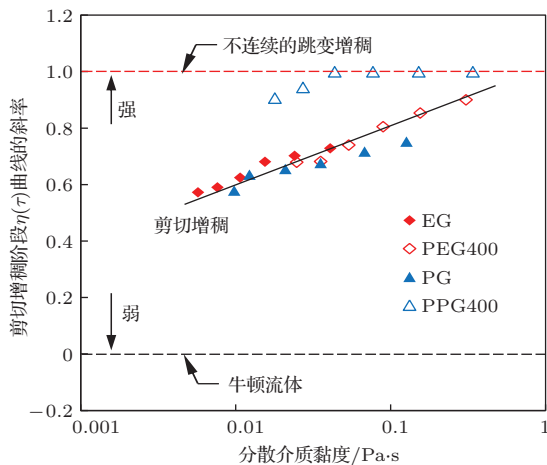


图9 (网刊彩色) 四种二氧化硅胶体剪切增稠阶段中黏度-应力曲线的斜率与分散介质黏度的关系

因为悬浮液剪切增稠被认为源于悬浮颗粒形成颗粒簇或颗粒链阻碍流动<sup>[13]</sup>,较硬的颗粒更易出现剪切增稠<sup>[31]</sup>,所以剪切增稠程度应该与颗粒(分散单元)的刚度有关.链状颗粒团聚与其中截留的液体组成了纳米二氧化硅悬浮液的分散单元,它的刚度(复数剪切模量)和分散介质的黏度密切相关.分散介质黏度越高则分散单元整体的复数剪切模量就相对越大,剪切增稠现象的程度也就越显

著.因此分散介质黏度是通过提升分散单元的整体刚度来增强胶体剪切增稠现象的程度.相比其他三种二氧化硅胶体,  $\text{SiO}_2/\text{PPG400}$  胶体的不连续剪切增稠显著偏离了上述规律,说明PPG400还显著地影响了决定剪切增稠的其他因素,比如增强颗粒间的摩擦效果可以提升剪切增稠的程度<sup>[11]</sup>.

## 5 结 论

本文制备了四种基于不同分散介质(EG, PEG400, PG和PPG400)的纳米二氧化硅胶体.在稳态剪切测试中,四种二氧化硅胶体表现出不同程度的剪切增稠现象:随剪切速率的增加,胶体的表观黏度出现连续增加( $\text{SiO}_2/\text{EG}$ ,  $\text{SiO}_2/\text{PG}$ 和 $\text{SiO}_2/\text{PEG400}$ )或不连续的跳变( $\text{SiO}_2/\text{PPG400}$ ).温度对胶体流变特性的影响主要是因为分散介质黏度的改变,在实验的温度范围内(5—55 °C),分散介质黏度大约减小了1个数量级.温度的升高使胶体的黏度整体降低,四种胶体的剪切增稠临界黏度随温度的变化符合Arrhenius关系,利用相对黏度(胶体的黏度与分散介质的黏度的比值)可以归一化不同温度下的胶体的黏度曲线.临界剪切速率与分散介质黏度的乘积和临界剪切应力都基本上不依赖于分散介质黏度.四种二氧化硅胶体的流变曲线之间存在着相似和差异.流变曲线的剪切变稀阶段,剪切变稀现象与分散介质黏度没有明显相关性,主要取决于分散介质的化学性质.流变曲线的剪切增稠阶段,分散介质黏度越高,胶体剪切增稠现象越强烈.

## 参考文献

- [1] Barnes H A, Hutton J F, Walters K 1989 *An Introduction to Rheology* (Amsterdam: Elsevier) pp115–130
- [2] Brown E, Jaeger H M 2011 *Science* **333** 1230
- [3] Mewis J, Wagner N J 2012 *Colloidal Suspension Rheology* (New York: Cambridge University Press) pp252–274
- [4] Hoffman R L 1972 *J. Rheol.* **16** 155
- [5] Barnes H A 1989 *J. Rheol.* **33** 329
- [6] Wagner N J, Brady J F 2009 *Phys. Today* **62** 27
- [7] Cheng X, McCoy J H, Israelachvili J N, Cohen I 2011 *Science* **333** 1276
- [8] Lootens D, van Damme H, Hémar Y, Hébraud P 2005 *Phys. Rev. Lett.* **95** 268302
- [9] Maranzano B J, Wagner N J 2001 *J. Chem. Phys.* **114** 10514
- [10] Brady J F, Bossis G 1985 *J. Fluid Mech.* **155** 105



- [11] Seto R, Mari R, Morris J F, Denn M M 2013 *Phys. Rev. Lett.* **111** 218301
- [12] Brown E, Jaeger H M 2012 *J. Rheol.* **56** 875
- [13] Brown E, Jaeger H M 2014 *Rep. Prog. Phys.* **77** 46602
- [14] Sun Q C, Jin F, Wang G Q, Zhang G H 2010 *Acta Phys. Sin.* **59** 30 (in Chinese) [孙其诚, 金峰, 王光谦, 张国华 2010 物理学报 **59** 30]
- [15] Lee Y S, Wetzel E D, Wagner N J 2003 *J. Mater. Sci.* **38** 2825
- [16] Petel O E, Ouellet S, Loiseau J, Marr B J, Frost D L, Higgins A J 2013 *Appl. Phys. Lett.* **102** 064103
- [17] Zhang X Z, Li W H, Gong X L 2008 *Smart. Mater. Struct.* **17** 35027
- [18] Iyer S S, Vedad-Ghavami R, Lee H, Liger M, Kavehpour H P, Candler R N 2013 *Appl. Phys. Lett.* **102** 251902
- [19] Ji S Y, Li P F, Chen X D 2012 *Acta Phys. Sin.* **61** 184703 (in Chinese) [季顺迎, 李鹏飞, 陈晓东 2012 物理学报 **61** 184703]
- [20] Zhang X Z, Li W H, Gong X L 2008 *Smart. Mater. Struct.* **17** 15051
- [21] Shenoy S S, Wagner N J 2005 *Rheol. Acta* **44** 360
- [22] Raghavan S R, Walls H J, Khan S A 2000 *Langmuir* **16** 7920
- [23] Raghavan S R, Khan S A 1997 *J. Colloid Interf. Sci.* **185** 57
- [24] Goodwin J W, Hughes R W 2008 *Rheology for Chemists: An Introduction* (Cambridge: Royal Society of Chemistry) pp70–71
- [25] Hoffinan R L 1974 *J. Colloid Interf. Sci.* **46** 491
- [26] Boersma W H, Laven J, Stein H N 1990 *Aiche J.* **36** 321
- [27] Brown E, Jaeger H M 2009 *Phys. Rev. Lett.* **103** 86001
- [28] Tian Y, Zhang M L, Jiang J L, Pesika N, Zeng H B, Israelachvili J, Meng Y G, Wen S Z 2011 *Phys. Rev. E* **83** 011401
- [29] Negi A S, Osuji C O 2009 *Rheol. Acta* **48** 871
- [30] Brady J F 1996 *Curr. Opin. Colloid In.* **1** 472
- [31] Zhou Z, Hollingsworth J V, Hong S, Wei G, Shi Y, Lu X, Cheng H, Han C C 2014 *Soft Matter* **10** 6286

## Influences of medium and temperature on the shear thickening behavior of nano fumed silica colloids\*

Shan Lei Tian Yu<sup>†</sup> Meng Yong-Gang Zhang Xiang-Jun

(State Key Laboratory of Tribology, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

( Received 1 September 2014; revised manuscript received 17 October 2014 )

### Abstract

The influences of medium and temperature on the shear thickening behavior of silica colloids are investigated. The nano fumed silica colloids in four media (ethylene glycol, polyethylene glycol 400, propylene glycol, and polypropylene glycol 400) exhibit continuous or discontinuous shear thickening behaviors. With the increase of temperature, the medium viscosity decreases, thus the apparent viscosity of colloids decreases. The relationship between the critical viscosity of shear thickening and temperature is well described by the Arrhenius equation. The ratio of viscosity of colloids to medium viscosity is used to scale the steady-shear rheological curves of the colloids under various temperatures. In the shear thinning regime at low shear rate, the form of rheological curve is independent of medium viscosity but correlates with the chemical properties of dispersing medium. In the shear thickening regime at high shear rate, a higher medium viscosity results in stronger shear thickening behavior.

**Keywords:** silica colloid, shear thickening, dispersing medium, temperature effect

**PACS:** 83.80.Hj, 83.60.Rs

**DOI:** 10.7498/aps.64.068301

\* Project supported by the National Basic Research Program of China (Grant No. 2011CB707603), the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 51175281, 51323006, 51425502).

<sup>†</sup> Corresponding author. E-mail: [tianyu@mail.tsinghua.edu.cn](mailto:tianyu@mail.tsinghua.edu.cn)