

在旋转流变仪上使用振荡测试表征凝胶性质

文件编号: AN 159

简介

凝胶可以看作是一个固态立体网络，填充在液态介质的整个空间中。这种网络结构可能是物理或化学相互作用的结果，导致形成物理和化学凝胶，分别具有不同程度的刚性。典型的化学凝胶包括硫化橡胶和固化环氧树脂等材料，这些材料本质上以共价键发生分子交联。物理凝胶是由于氢键、范德华力或静电相互作用通过分子间缔合形成的。这类凝胶例如颗粒状凝胶，粘土分散体和缔合聚合物等等。

对于完全固化的弹性固体，可以通过以下方程估算凝胶模量 G ：

$$G = \nu kT \quad [1]$$

其中 ν 是每单位体积内起弹性作用的网络束的数量， k 是玻尔兹曼常数， T 是温度。虽然物理凝胶不一定符合这一关系式，但 G 的值与弹性网络特性和分子相互作用相关这一点是不变的，这可能取决于聚合物/颗粒浓度、电荷或组成。

因此， G （或动态振荡测试中的弹性模量 G' ）是表征凝胶特性的重要参数。对于理想的凝胶， G' 应该与频率无关，因为不会发生结构松弛。然而，许多凝胶显示出某些频率依赖性，表明在不同的时间尺度内存在结构松弛。在表征凝胶时，这种松弛过程也很重要。

获取这两种特性的一种方法是通过频率扫描测试，得到 G' 相对于角频率 ω 的变化关系。在凝胶点， G' 通常显示出与频率的幂律相关性，可以使用以下模型来表征：

$$G \approx k\omega^n \quad [2]$$

其中 k 称为松弛强度， n 为松弛指数。

对于理想的凝胶， n 的值为 0，表示没有结构弛豫发生（当然仅在测量所及的频率范围内）。 n 大于 0，表明存在某种程度的结构松弛，松弛程度可由 n 的大小来量化。 k 则相当于当角频率 $\omega = 1 \text{ rad/s}$ 时的 G' 的值。

另一个值得关注的参数是相位角 δ ，它可以反映出凝胶结构（或其局部）的非理想性，即非弹性响应性。理想凝胶的相角为零，而 0 至 45° 之间的任何值都表明某种程度的粘性阻尼，由此导致松弛。

凝胶的另一个特点是屈服应力，屈服应力是破坏三维网络结构并导致流动所需的临界应力。确定屈服应力的方法多种多样，但最灵敏的方法之一是振幅扫描法，即测量弹性应力分量 σ' （通过 G' 与弹性结构关联）随应变振幅的变化关系，将曲线上的峰值应力作为屈服应力，该点对应的应变即屈服应变，它与结构的脆性有关（见图 1）。

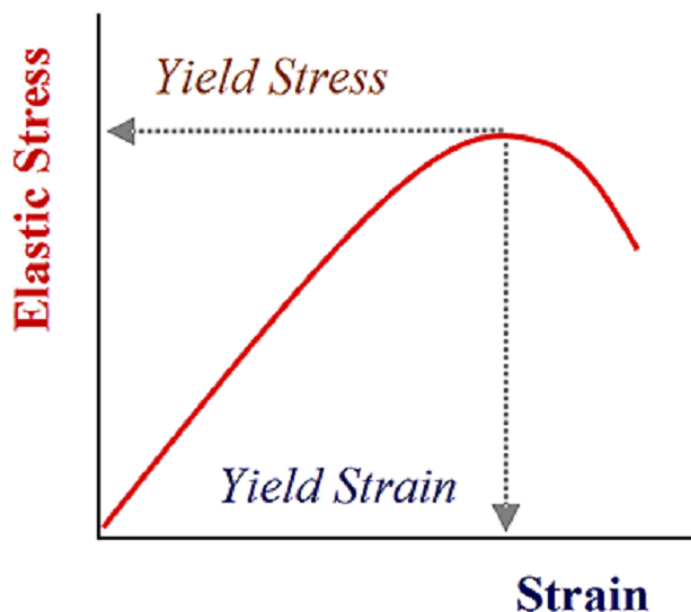


图1 如何使用振幅扫描来确定屈服应力和应变

应该注意的是，幂律模型仅适用于在测试所涉频率范围内的数据，因为在更低或更高的频率下，材料的表现可能会偏离幂律模型。

实验

- 研究了三种凝胶体系：发胶；成分为黄原胶-甘露聚糖的口香糖；缔合聚合物-表面活性剂体系。
- 使用 Kinexus 旋转流变仪，配备 Peltier 板盒，锥板系统，并使用 rSpace 软件中的标准预配置序列进行测量。
- 使用标准的装样序列，以确保样品遵循一致且可控的装样方法。
- 所有流变测量均在 25°C 下进行。
- 在线性粘弹性范围内执行应变控制的频率扫描，并对对数坐标下的数据以幂律模型进行线性拟合，从斜率求取 n ，从截距求取 k 。
- 在同一序列中，再进行超出临界应变的振幅扫描，测定屈服应力和应变。

结果和讨论

图 2 显示了不同凝胶在 25°C 下的 G' 与 ω 的关系，以及模型拟合参数。结果表明，三种凝胶中以发胶刚性最高， k 值为 301 Pa，口香糖和缔合增稠剂的 k 值分别为 194 Pa 和 63 Pa。

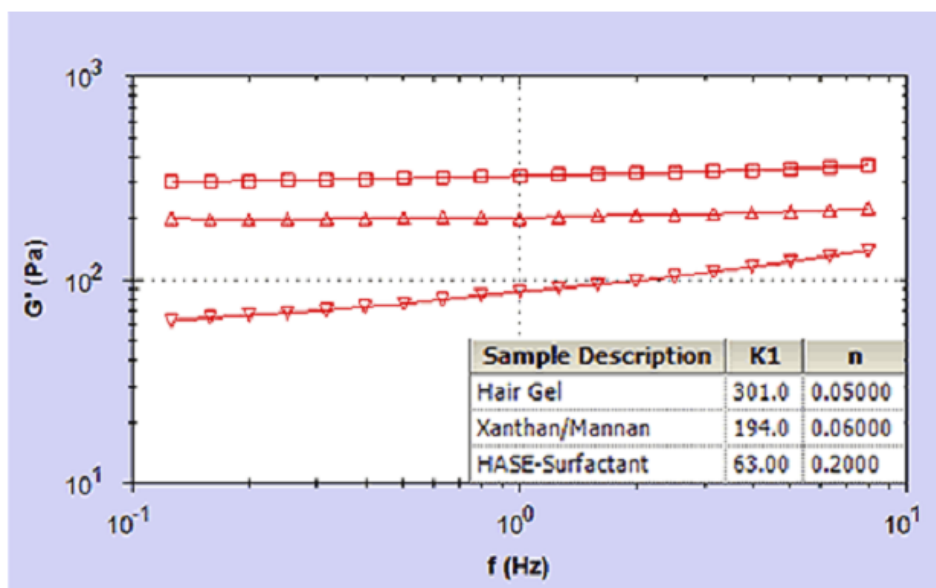


图2 G' vs. ω 关系曲线和相关模型参数
(□: 发胶; △: 口香糖; ▽: 缔合聚合物-表面活性剂体系)

对于发胶和口香糖，还可以看出， G' 随频率变化很小，表明随时间变化几乎没有结构松弛。实测的松弛指数 n 也接近于 0。相反，缔合聚合物的 G' 曲线显示出较大的斜率，对应于较高的 n 值 0.2。

图 3 为在 1 Hz 下进行的应变幅度扫描。包括从峰值处得到的屈服应力和应变。

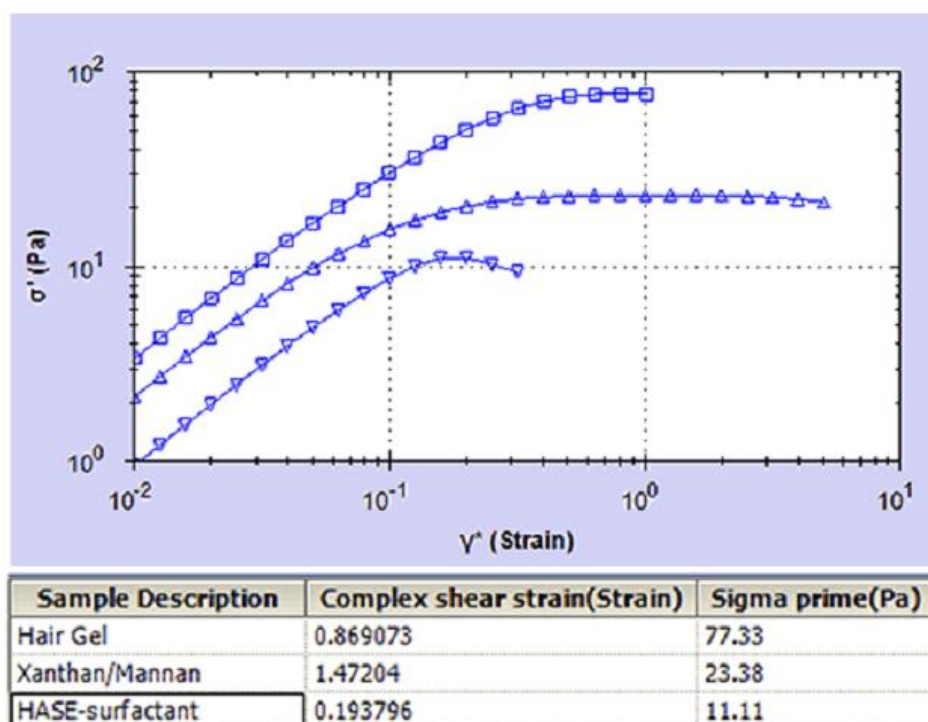


图3 1Hz 下 σ' 与 γ^* 关系曲线，以及屈服应力和应变值
(□: 发胶; △: 口香糖; ▽: 缔合聚合物-表面活性剂体系)

图中可见发胶的屈服应力最高，其次口香糖，再次为缔合增稠剂。因此，发胶将需要更大的临界应力以引向流动。

就屈服应变而言，口香糖所测值最高，说明其结构更具延展性。缔合聚合物的值最低，表明其结构相对较脆。

结论

本文使用振荡测试评估了三种凝胶，根据频率扫描评估了随时间变化的凝胶特性，并基于对 G' 的幂律模型拟合估算了松弛强度 k 和松弛指数 n 。随后，以振幅扫描的方式评估了屈服应力和应变。结果表明使用这种方法可以量化和比较不同凝胶系统的特性。

注意：建议使用锥板或平行板夹具进行测试（后者更适用于较大粒径的分散体系和乳液）。这类测试可能还需要使用表面粗糙或锯齿状的夹具，以避免由于流体在夹具表面滑移造成的测试假象。

参考文献

- [1] White Paper – Understanding Yield Stress Measurements, NETZSCH-Gerätebau GmbH
- [2] R.G: Larson; The Structure & Rheology of Complex Fluids
- [3] Scanlan JC, Winter (1991), Macromolecules 24:47
- [4] HJ Wall et al (2003). Journal of Rheology, 47, 847