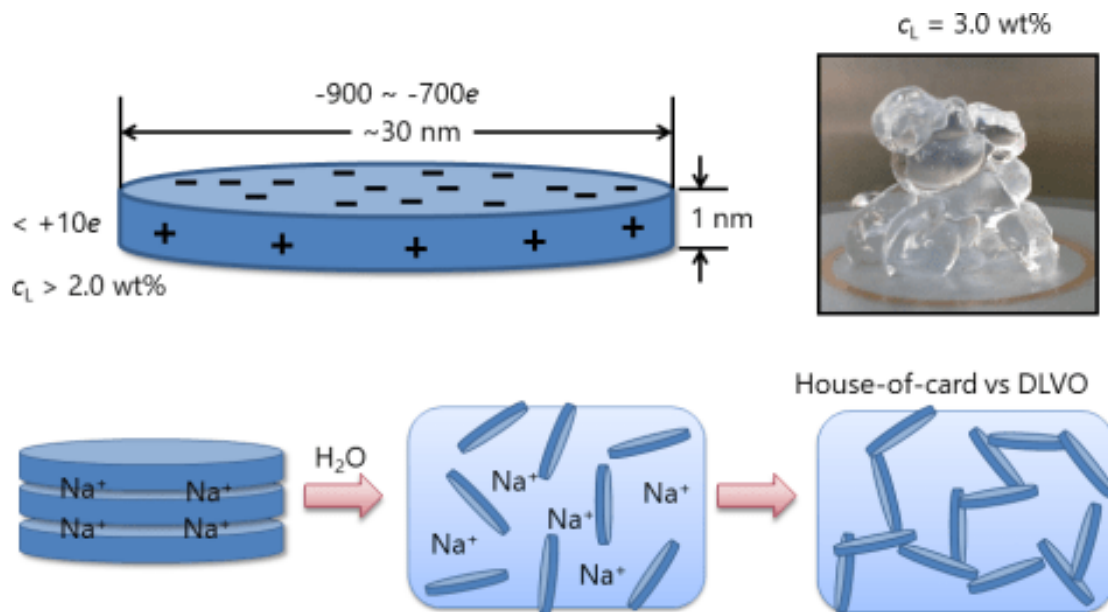


LAPONITE 悬浮液的凝胶与凝胶化

作者：孙尉翔

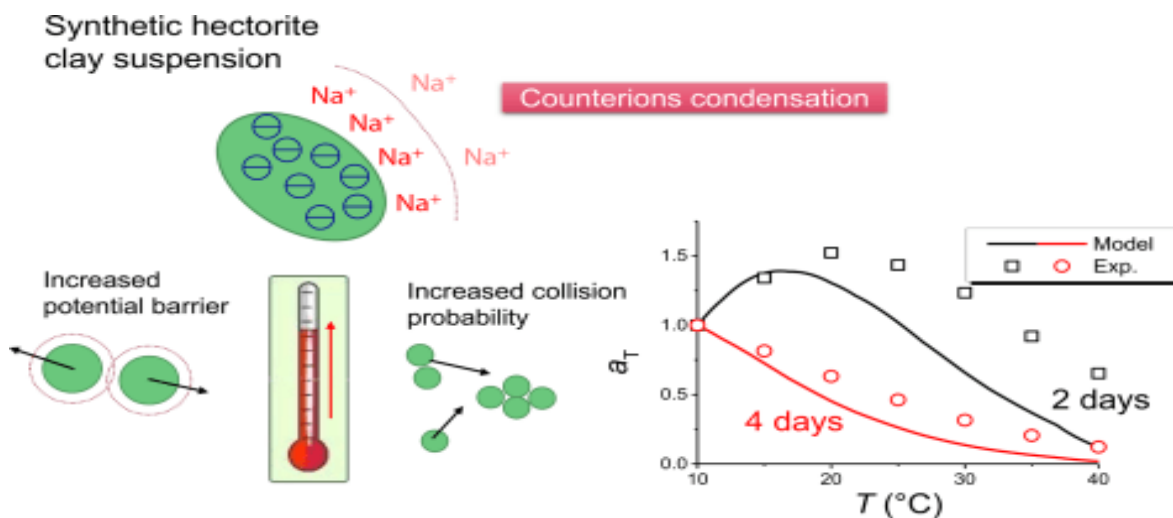
合成水辉石（商品名 LAPONITE®）是一种人工合成粘土，在水中能迅速剥离为片状纳米悬浮液。RD 和 XLG 在很低的浓度 ($c_L > 2 \text{ wt}\%$) 就能发生凝胶化转变，成为具有触变性的透明软固体。这一体系除作为增稠剂或流变改性剂已经广泛用于日用化工产品之外，还引起了软凝聚态物理学家的重视，成为研究胶体玻璃非平衡动力学的模型实验体系。我们主要对合成水辉石悬浮液的在凝胶化过程的动力学 (dynamics) 演变感兴趣，使用的观察手段包括小幅和大幅振荡剪切，正交叠加流变以及粒子示踪微流变。



合成水辉石的凝胶化示意图

1. 相互作用势

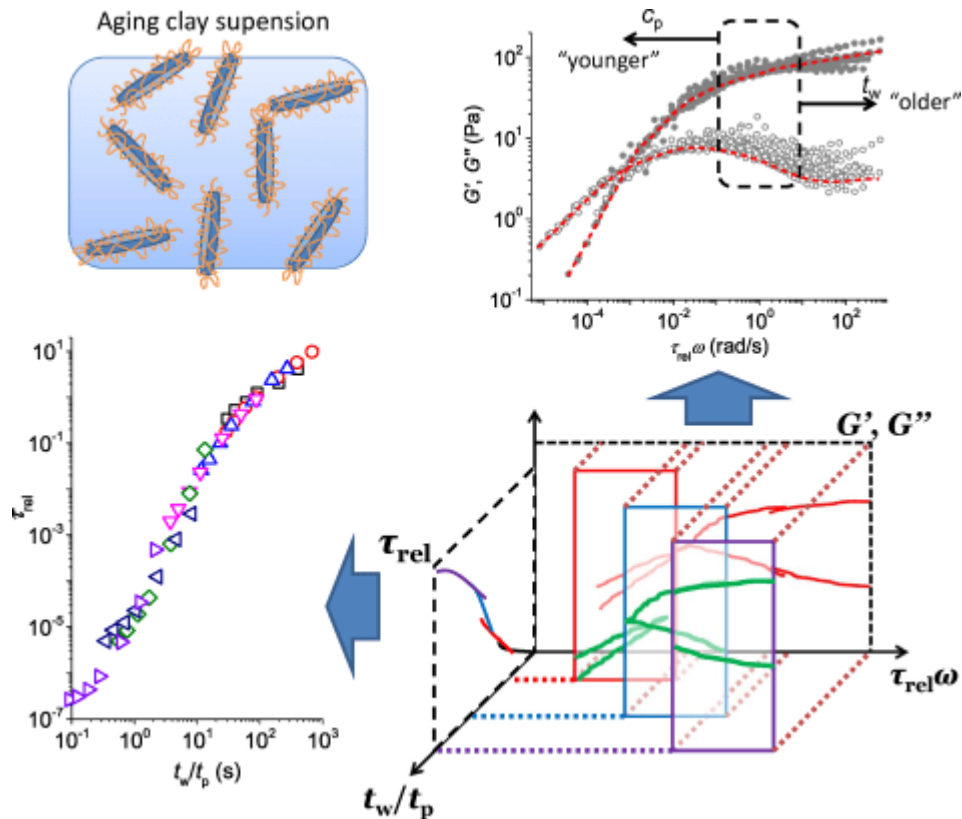
合成水辉石粒子是非球形粒子，同时带有正、负电荷，因而难以描述和模拟。基于聚集机理的凝胶化动力学 (kinetics) 对相互作用势十分敏感。我们发现，把合成水辉石粒子相互作用近似为表面带负电荷球状粒子，同时考虑反离子凝聚效应，就可以很好地预测其凝胶化动力学行为。[1][2]



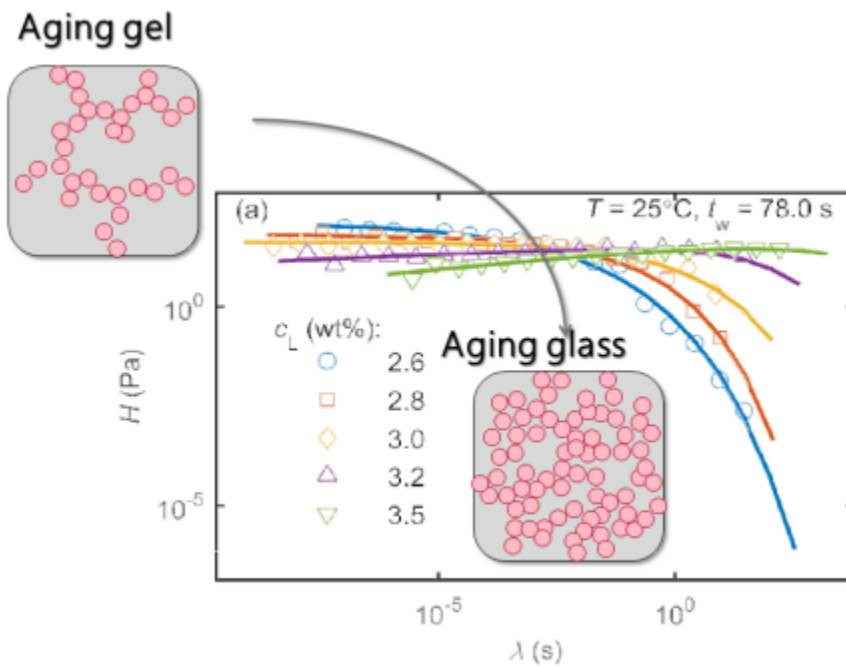
考虑了反离子凝聚效应之后，等效球相互作用模型能够正确预测凝胶化动力学对温度的非单调依赖性质。

2. 动力学普适性

我们发现，不同相互作用势的悬浮液体系，在不同温度下的凝胶化过程中，其线性粘弹性演变都遵循一个普适的松弛时间谱，具有动力学普适性。[\[3\]\[4\]](#)



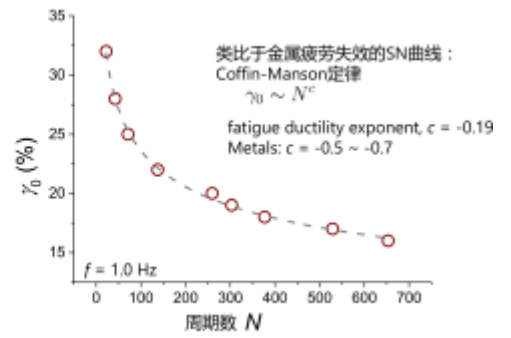
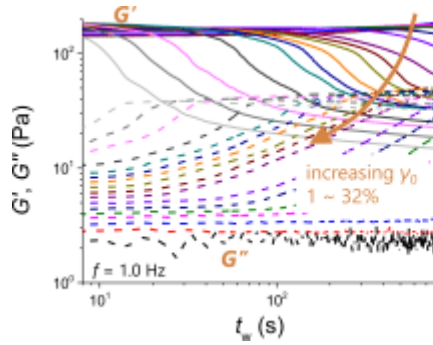
不同程度 PEG 吸附修饰的粒子悬浮液的普适凝胶化动力学
然而，不同粒子浓度的悬浮液体系的凝胶化松弛时间谱不同，由稀到浓发生由类凝胶到类玻璃模式的流变学反转。[\[4\]](#)



流变学反转

3. 疲劳式屈服

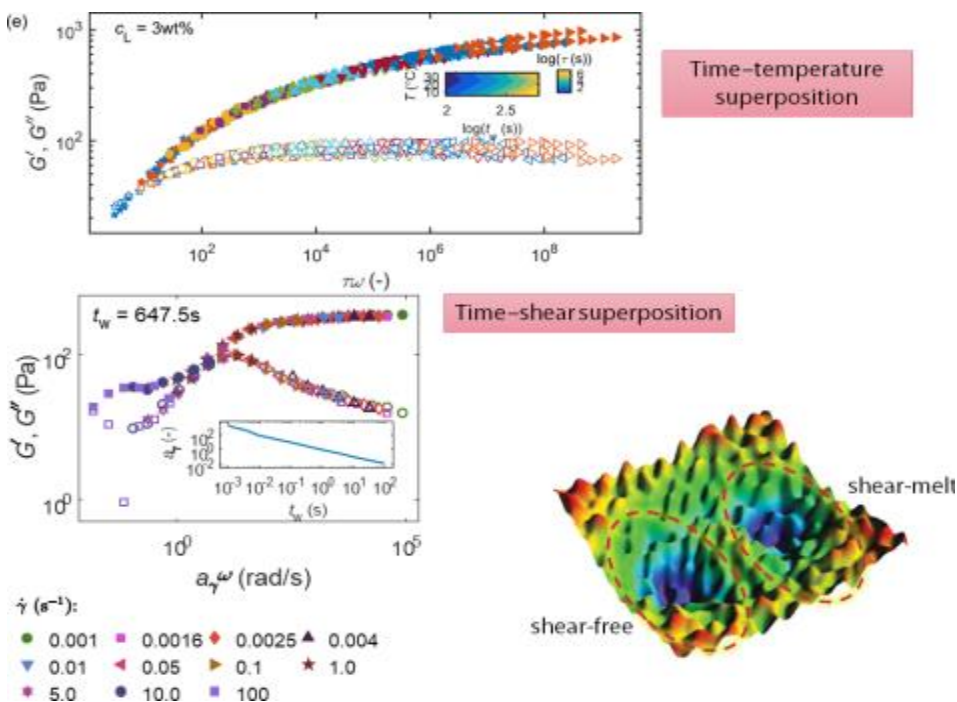
我们发现，处于凝胶态的悬浮液样品在振荡剪切下显示延迟屈服现象。样品在实施振荡剪切初始的一段时间之内保持弹性凝胶的响应不变，然后突然发生屈服流动。这种在交变应变或应力下的延时失效可视为一种疲劳失效。疲劳失效在凝胶体系中是少有报道的。仿照疲劳失效的常用研究方法，作出粘土凝胶的 S-N 曲线，发现它也满足金属疲劳的 Coffin-Manson 关系。



Fatigue-like yielding under LAOS

4. Kovacs signatures under the concept of “shear melting”

在对触变性流体进行测量的时候，我们通常会先对样品进行高速预剪切，以消除各种未知的形变历史，使样品的结构回到可重复的“初态”。高速剪切完毕后，样品结构重新建立。这一过程，根据体系的不同，可以是溶胶-凝胶化过程，也可以是玻璃的物理老化过程。也就是说，“触变性”一词仅表示表观流变行为，而其背后的物理涉及凝胶化和玻璃化问题。在玻璃态研究语境下，高速预剪切完毕的一刻可类比于由高温淬火（quench），因此这种高速剪切也经常被称为“剪切熔融”（shear melting）。到底高速剪切能否等同于淬火？高速剪切后的物理老化是否等价于淬火后的老化？回答这些问题，需要关注高速剪切下和剪切完毕后的动力学（dynamics）。流变学对复杂流体动力学的研究手段是通过小幅振荡剪切获得材料线性粘弹性响应的频谱。在线性响应理论下，这一力学响应频谱可以表征样品的动力学。要在连续剪切下探测频谱，就需要利用正交叠加流变技术。我们通过此技术发现，所谓“剪切熔融”事实上把系统驱至与高温淬火不同的非各态历经态，但剪切熔融后的老化与高温淬火后的老化都同样满足 Kovacs 指征。



References

1. W. Sun, Y. Yang, T. Wang, H. Huang, X. Liu, and Z. Tong, "Effect of adsorbed poly(ethylene glycol) on the gelation evolution of Laponite suspensions: Aging time-polymer concentration superposition", *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 376, pp. 76-82, 2012. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jcis.2012.01.064>
2. R. Shu, W. Sun, X. Liu, and Z. Tong, "Temperature dependence of aging kinetics of hectorite clay suspensions", *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 444, pp. 132-140, 2015. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jcis.2014.12.073>
3. W. Sun, T. Wang, C. Wang, X. Liu, and Z. Tong, "Scaling of the dynamic response of hectorite clay suspensions containing poly(ethylene glycol) along the universal route of aging", *Soft Matter*, vol. 9, pp. 6263, 2013. <http://dx.doi.org/10.1039/C3SM50436K>
4. C. Liang, W. Sun, T. Wang, X. Liu, and Z. Tong, "Rheological inversion of the universal aging dynamics of hectorite clay suspensions", *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 490, pp. 300-306, 2016. <http://dx.doi.org/10.1016/j.colsurfa.2015.11.048>