

# 壬基酚聚氧乙烯醚(10)/水体系层状液晶的流变性

冯尚华\* 张翠娟 李衍飞  
(泰山学院材料与化学工程系 泰安 271021)

**摘要** 采用应力控制流变仪,研究了非离子表面活性剂壬基酚聚氧乙烯醚(10)(NP-10)/水体系层状液晶在不同温度和表面活性剂质量分数的流变性。在线性黏弹区内,其储能模量和损耗模量与频率的关系不符合 Maxwell 模型,并用滑移模型、范德华力、水化作用解释了非离子表面活性剂层状液晶表现此类流变性的原因;用 Burgers 模型解释了蠕变-回复实验的结论,其结果与线性的振荡实验一致。

**关键词** 壬基酚聚氧乙烯醚(10),层状液晶,流变性,滑移,蠕变-回复

中图分类号:O647

文献标识码:A

文章编号:1000-0518(2012)05-0565-06

DOI:10.3724/SP.J.1095.2012.00267

层状液晶是表面活性剂有序组合体的一类重要结构,在三次采油、药物载体与缓释、润滑以及日化等行业均有重要的应用,也可作为材料合成的模板<sup>[1]</sup>。Bohlin 等<sup>[2]</sup>认为层状液晶是水层~表面活性剂双分子层间隔排列而成的,其流动性能优于立方状和六角状液晶,但受剪切作用后易发生形变:低剪切速率下,层状相的排列与流场的速度方向一致;高剪切速率时,层状液晶的剪切定向与流场方向垂直;中等剪切速率下,则有双轴共定向作用<sup>[3,4]</sup>。

阴离子表面活性剂二-乙基己基琥珀酸酯磺酸钠/水体系的层状液晶有类似凝胶的行为,其弹性模量与扫描频率无关<sup>[5,6]</sup>,但 Robles 等并未对此进行定量研究。Hoffman 等<sup>[7]</sup>对脂质体液晶的系列研究和 Németh 等<sup>[8]</sup>对 CmEn 体系的研究以及安娅等<sup>[9]</sup>在 Brij35 体系中和作者<sup>[10]</sup>之前对 NP-10 体系的研究也都证实,层状液晶的弹性模量和黏性模量几乎与扫描频率无关;Németh 等<sup>[8]</sup>给出了一个拟合层状相模量与扫描频率关系的方程,这已经在 Brij35 体系中予以验证<sup>[9]</sup>。但层状液晶表现此类流变性的原因尚不完全清楚。

McLeish 等<sup>[11-12]</sup>曾在液晶中引入滑移面的概念,用其表达固体晶体位错的概念,解释了立方相液晶弹性模量普遍高于其它 2 种液晶的原因。本文在之前工作的基础上通过 McLeish 等的滑移面模型考察不同温度和表面活性剂质量分数下层状液晶的弹性模量与扫描频率无关的原因。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器和试剂

壬基酚聚氧乙烯醚(NP-10)由吉联(吉林)石油化学公司提供,环氧乙烷(EO)宽分布,平均 EO 数为 10,使用前未经纯化,所有样品均来自同一批物料;实验用水为去离子水。BHT 型偏光显微镜(日本 Olympus 公司),RS75 型应力控制流变仪(德国 HAAKE 公司)。

### 1.2 相图的确定

王红霞等<sup>[13]</sup>曾结合流变参数、<sup>2</sup>H NMR 和偏光技术绘制了 NP-10/水体系的相图。体系在 20℃,随 NP-10 质量分数的增加依次有六角相、立方相和层状相,在 62%~80%时体系是层状液晶,层状相的最高相变温度为 32.5℃。

### 1.3 流变性测量

流变性测量采用锥~板转子体系,板直径 35 mm,锥角 2°,板间距 1 mm,测量温度偏差为 ±0.1℃,

由于样品的流变性与其形变历史有关,样品置于锥板上 10 min 后开始测量,以使受试样品充分回复到其初始状态。

应力扫描,确定样品的线性黏弹区所属的应力范围,之后的频率扫描均在此区间选取应力,所有样品的受试应力均为 2.5 Pa。

小振幅振荡实验(频率扫描),在线性黏弹区的应力范围内选取以固定的小应力,在此应力下,改变实验频率试验确定模量和频率的关系。

蠕变-回复实验,在线性黏弹性区的应力范围内取一个固定的小应力作用到样品上一段时间,撤去该应力,考察体系柔量与实验时间的关系。

## 2 结果与讨论

### 2.1 应力扫描

以 0.1 ~ 35 Pa 的应力在 1 Hz 的频率下进行应力扫描。测定振荡剪切过程中复合模量随应力的变化,确定样品的线性黏弹区,即扫描应力与模量无关的区域。典型的应力扫描结果见图 1。对本文涉及的层状相,应力小于 10 Pa 时体系均在线性黏弹区内,本文小振幅振荡实验的应力取作 2.5 Pa。

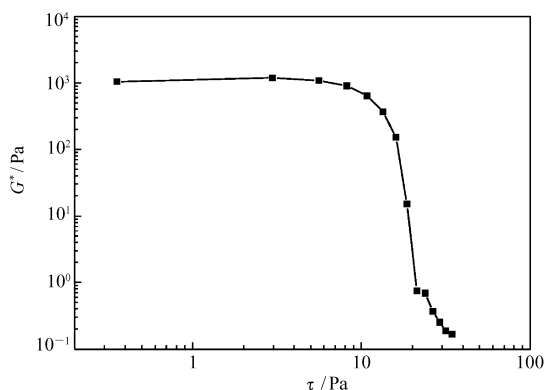


图 1 25 °C 下 NP-10 质量分数 70% 的样品的应力扫描

Fig. 1 Stress scanning for the sample containing 70% mass fraction of NP-10 at 1 Hz and 25 °C

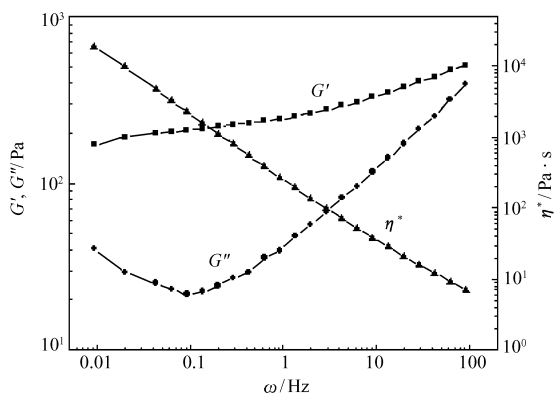


图 2 质量分数 70% 的样品的频率扫描(2.5 Pa, 25 °C)

Fig. 2 Frequency dependence of storage ( $G'$ ), loss ( $G''$ ) modulus and viscosity for the sample containing 70% mass fraction of NP-10 at 2.5 Pa and 25 °C

### 2.2 频率扫描

在 2.5 Pa 下进行小振幅振荡实验,典型的实验结果见图 2。在实验频率范围内,储能模量均大于损耗模量,二者的最大差值在一个数量级以上,且储能模量与频率几乎无关,耗能模量在试验范围内有极小值,复数黏度则随实验频率的增加迅速降低,但不符合 Cox-Merz 规则。由于六角状和立方状液晶的频率扫描实验结果均符合典型的 Maxwell 模型,所以此种频率扫描的实验结果在溶致液晶体系中是层状液晶特有的。

**2.2.1 表面活性剂质量分数对频率扫描的影响** 25 °C 下层状液晶区内其它样品的频率扫描曲线形状与图 2 类似。图 3 为给定频率(1 Hz)和应力(2.5 Pa)下储能模量、损耗模量与表面活性剂质量分数的关系曲线。储能模量和损耗模量随表面活性剂质量分数的增加均增大,但储能模量增加的更快,所以随表面活性剂质量分数的增加,体系的弹性增强。

**2.2.2 温度对频率扫描的影响** 温度低于相变温度时,频率扫描曲线的形状几无变化;温度高于相变温度时,体系熔为均匀的液相,符合牛顿黏性定律。

储能模量与损耗模量与温度的关系见图 4。温度增加,储能模量和损耗模量均下降,但储能模量下降的更快。而在低温区,弹性模量的下降较高温区更明显,到相转变温度附近体系变得几无弹性。这与跨过相转变温度后体系的流变性符合牛顿黏性定律是一致的。

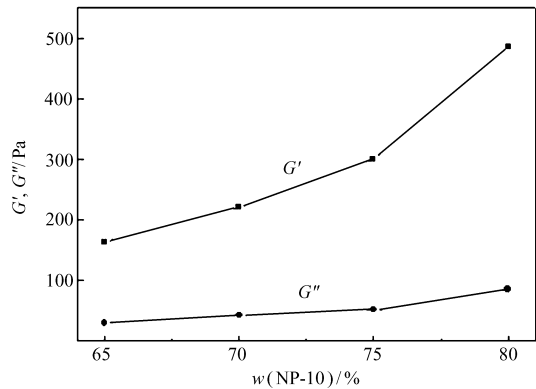


图3 表面活性剂质量分数对频率扫描的影响

Fig.3 The effects of mass percentage of surfactant on the storage( $G'$ ) and the loss( $G''$ ) modulus of NP-10 at 1 Hz, 2.5 Pa and 25  $^{\circ}\text{C}$

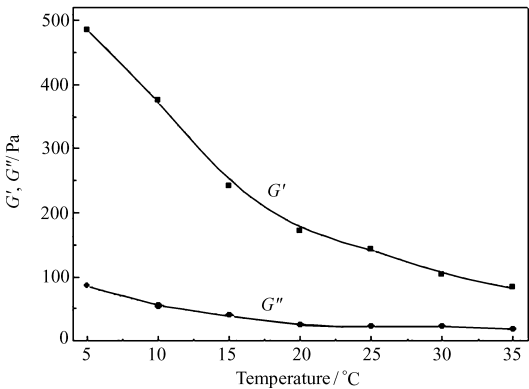


图4 温度对频率扫描的影响

Fig.4 The temperature dependence of the storage( $G'$ ) and the loss( $G''$ ) modulus of 70% NP-10 at 1 Hz, 2.5 Pa

2.3 蠕变-回复实验

在 2.5 Pa 的应力下进行蠕变-回复实验,典型的实验结果见图 5。应力在线性黏弹区内时,蠕变-回复曲线的形状不变,蠕变柔量的数值随样品质量分数的增加而增大;若应力超过振荡实验确定的线性黏弹区的界限,则液晶的结构性完全被破坏,表现纯牛顿流体的行为,蠕变-回复实验的应力上限与振荡实验的相同。蠕变柔量可用 Burgers 模型由下式计算<sup>[14]</sup>:

$$J = J_0 + J_R + J_V \tag{1}$$

式中, $J_0$  为体系刚受到应力作用时的瞬时柔量,  $J_R$  为弹性的衰减柔量,  $J_V$  为实验结束后的残余柔量(黏性柔量),单位均为  $\text{Pa}^{-1}$ 。而衰减柔量可用下式计算:

$$J_R = \sum_i J_i [1 - \exp(-\frac{t}{\lambda_i})] \tag{2}$$

式中, $J_i$  和  $\lambda_i$  为第  $i$  个 Burgers 元件的衰减柔量和衰减时间,单位分别是  $\text{Pa}^{-1}$  和 s。

从图 5 得到方程(1)、(2)中的各参数的数值见表 1。

表 1 以 Burgers 模型拟合的蠕变回复实验数据

Table 1 Creep-recovery data fitted from Burgers model

$w(\text{NP-10})/\%$	$10^{-3}J_0/\text{Pa}^{-1}$	$10^{-3}J_R/\text{Pa}^{-1}$	$10^{-3}J_V/\text{Pa}^{-1}$	$\lambda_i/\text{s}$
65	6.64	3.53	1.35	2.03
70	5.20	1.80	5.11	9.86
75	1.38	1.33	2.02	1.46

线性黏弹区内,本文涉及的流变测量过程中,体系结构的变化不明显:层状相均表现其特有的频率扫描曲线,有类似固体的弹性,其储能模量均大于损耗模量,在蠕变-回复试验中也表现类似的行为。Robes-Vásquez<sup>[5-6]</sup> 也曾在 AOT/水体系的层状相中发现了类似的流变行为:层状相的储能模量与频率基本无关,损耗模量有最小值,复数黏度随频率的增加而减小,但不符合 Cox-Merz 规则。

层状液晶中有平行于剪切速度场的平面,这与 Penfold 等<sup>[4]</sup> 的发现类似,因此可以用 Jones-Mcleish<sup>[11-12]</sup> 的滑移面模型说明层状液晶的模量变化规律。

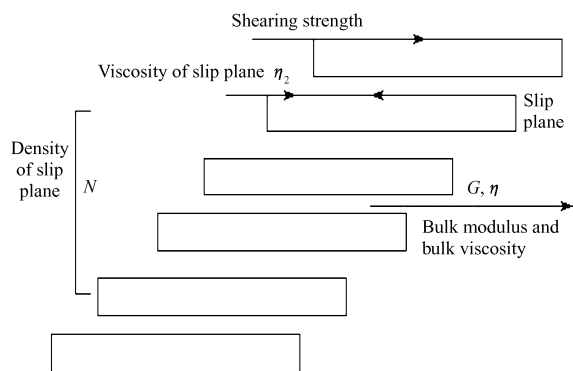


图 6 滑移模型示意图

Fig. 6 The scheme of slip-plane model

算:

$$G(t) = (G + \frac{\eta}{\lambda}) \exp(-\frac{t}{\lambda}) \quad (4)$$

式中,  $G$ 、 $\eta$  为体相模量和体相黏度,  $t$  为实验时间,  $\lambda$  为体系的松弛时间。

$$\lambda = \frac{\eta + N\eta_2}{G} \quad (5)$$

式中,  $N$  为滑移面密度, 即单位体积的层状液晶内发生滑移的液晶层数。可由一定体积的样品结合小角 X 光散射测定的层间距结果计算, 对本文,  $N$  约为  $10^6$ 。

储能模量和损耗模量分别可用下式计算:

$$G'(\omega) = AG \frac{(\lambda\omega)^2 - (\lambda_1\omega)^2}{1 + (\lambda\omega)^2} \quad (6)$$

$$G''(\omega) = AG \frac{\lambda\omega(1 + \lambda\lambda_1\omega^2)}{1 + (\lambda\omega)^2} \quad (7)$$

式中,  $\omega$  为实验频率,  $\lambda_1$  为滑移面松弛时间  $\lambda_1 = \eta/G$ ,  $A$  为指前因子可用下式计算:

$$A = \frac{N\eta_2}{\eta + N\eta_2} \quad (8)$$

对本例, 由于  $N\eta_2 \gg \eta$ ,  $A \approx 1$ 。

由于层状液晶的连续性, 引入一作用于滑移面的弱弹性力后, 可对滑移模型进一步扩展。也就构成了广义的 Voigt-Kelvin 模型。用微扰动法便可解出储能模量和损耗模量。

而在低频区, 受试样品受到的应力小于临界应力时不发生滑移, 储能模量和损耗模量分别可由下式计算:

$$G' = \frac{G\varepsilon}{\gamma_0} [1 - (1 - \frac{\varepsilon}{\gamma_0})^2]^{\frac{1}{2}} \approx \gamma_0^{-\frac{3}{2}} \quad (9)$$

$$G'' = \frac{G\varepsilon}{\gamma_0} (1 - \frac{\varepsilon}{\gamma_0}) \approx \gamma_0^{-1} \quad (10)$$

式中,  $\varepsilon$  和  $\gamma_0$  分别为实际应变和应变的振幅。

表 2 为滑移模型各参数的拟合值 ( $\varepsilon/\gamma_0 = 0.8$ ,  $G$  是瞬时柔量  $J_0$  的倒数)。结果表明, 计算结果和实验数值的符合程度很高。

由图 3 和表 2 可见, 25 °C 下, 实验测得的  $G$  和从蠕变实验中计算得到的  $G$  符合的很好。

$G$  随表面活性剂浓度的增加而增大, 随温度的升高而减小, 所以  $G$  是层间相互作用的函数。给定温度下, 层间距减小时, 层间相互作用增强, 因此  $G$  的数值增加; 表面活性剂浓度一定, 层间距与温度无关, 温度增加时  $G$  减小只能是产生层间相互作用的范德华力和水化作用导致的。水化作用与温度是密切相关的<sup>[15]</sup>: 温度升高时, 水化作用迅速减弱。由此可见, 水化作用是决定表面活性剂层状相储能模量

平行于样品的剪应力使层状相的各层发生大小不等的位移(图 6)。未发生滑移时, 顶层平面所受的剪应力  $\tau$  可用 Voigt-Kelvin 公式计算:

$$\tau = GP + \eta \dot{P} \quad (3)$$

式中,  $G$  和  $\eta$  是体系的体相模量和体相黏度,  $P$  和  $\dot{P}$  分别是位移梯度和位移梯度对时间的微分。

一旦发生滑移, 滑移面第一层的应变远较其它各层高, 黏性响应扰乱了层状液晶的排列, 而维护其固有排列的响应则表现为样品的储能模量。考虑到滑移面的黏性响应, 在方程(3)中增加  $\eta_2$ , 以表征滑移面的黏度, 此时体系的松弛模量  $G(t)$  可用下式计

的重要因素<sup>[5-6]</sup>。

表 2 不同温度和表面活性剂质量分数时拟合的滑移面模型参数  
Table 2 Fitting results of the slip plane theory for samples as a function of the surfactant concentration at different temperatures

$w(\text{NP-10})/\%$	Tempreture/ $^{\circ}\text{C}$	$AG/\text{Pa}$	$\lambda/\text{s}$	$\lambda_1/\text{s}$	$\omega/(\text{rad}\cdot\text{s}^{-1})$
65	25	150	236	0.033 8	0.424
70	25	192	159	0.021 6	0.7
75	25	324	92	0.012 8	0.8
70	5	1 769	44	0.002 8	1.7
70	10	1 866	82	0.011 9	0.9
70	15	610	78	0.014 9	1.75
70	20	320	65	0.018 9	0.9
70	30	170	37	0.017 2	1

松弛时间  $\lambda$  作为温度的函数与黏度、弹性模量和滑移面密度  $N$  有关。温度升高,松弛时间增大,同时温度升高使滑移面数目增加,体系的无序性增强,滑移面密度  $N$  下降。上述因素的叠加使得  $\lambda$  有最大值<sup>[8]</sup>。

$\lambda_1$  是层间黏度和储能模量的比值,即层间黏性与弹性的比值,随表面活性剂浓度的增加而递减。这与损耗角正切随表面活性剂浓度的增加是一致的<sup>[8]</sup>。

蠕变实验表明,层状液晶结构具有体积的弹性和黏性应变,而滑移面的弹性应变在液晶形变的过程中也起到重要的作用。所以体系的总蠕变是三类蠕变值的叠加,如方程(1)、(2)所示。

3 结 论

- 1)层状液晶的储能模量与扫描频率无关,损耗模量随扫描频率的增大有最小值,可用滑移模型解释。
- 2)拟合结果的变化趋势可用水化作用和层间相互作用说明。
- 3)为描述体系的蠕变性能,须考虑滑移面的弹性性质。从蠕变曲线计算的弹性模量与实验测得的数值吻合良好。

参 考 文 献

[1] Sun Z W,Chen X,Wang L Y,*et al.* Synthesis of Gold Nanoplates in Lamellar Liquid Crystal[J]. *Colloids Surf A*,2008,**326**(1/2):23-28.

[2] Bohlin L,Fontell K. Flow Properties of Lamellar Liquid Crystalline Lipid-Water Systems[J]. *J Colloid Interface Sci*,1978,**67**(2):272-283.

[3] Berni M G,Lawrence C J,Machin D. A Review of the Rheology of the Lamellar Phase in Surfactant Systems[J]. *Adv Colloid Interface Sci*,2002,**98**(2):217-243.

[4] Penfold J,Staples E,Lodhi A K,*et al.* Shear-Induced Transformations in the Lamellar Phase of Hexaethylene Glycol Monohexadecyl Ether[J]. *J Phys Chem B*,1997,**101**(1):66-72.

[5] Robles-Vázquez O,Sergio C-G,Soltero J F A,*et al.* Rheology of Lyotropic Liquid Crystals of Aerosol OT: II. High Concentration Regime[J]. *J Colloid Interface Sci*,1993,**160**(1):65-71.

[6] Robles-Vázquez O,Soltero J F A,Puig J E,*et al.* Rheology of Lyotropic Liquid Crystals of Aerosol OT: III. Effect of Salt and Hydrocarbons[J]. *J Colloid Interface Sci*,1993,**163**(2):432-436.

[7] Hoffman H,Thuing C,Schmeidel P,*et al.* The Rheological Behavior of Different Viscoelastic Surfactant Solutions, Systems with and without a Yield Stress Value[J]. *Tenside Surfactants Deterg*,1994,**31**(6):389-400.

[8] Németh Z,Pálinkás J,Halász L,*et al.* Rheological and Structural Properties of Binary Surfactant-Water Lamellar Systems [J]. *Tenside Surfactants Deterg*,1999,**36**(2):88-95.

[9] AN Ya,XU Jun,ZHANG Jin,*et al.* Properties of Lyotropic Liquid Crystalline Formed from Brij35/Oleic Acid/Sodium Oleate/Water System-Stuidied by A Comprehensive Method of Polarizing Microscope, SAXS, <sup>2</sup>H NMR and Rheology[J]. *Sci China Ser B Chem*,2006,**36**(3):234-243(in Chinese).

安娅,徐军,张晋,等. Brij35/油酸/油酸钠/水体系溶致液晶的性质—应用偏光显微镜、SAXS、<sup>2</sup>H NMR 和流变等方

- 法[J]. 中国科学 B 辑, 化学, 2006, **36**(3): 234-243.
- [10] FENG Shanghua, WANG Hongxia, ZHANG Gaoyong, *et al.* Phase Behavior and Rheological Properties of NP-10/Brine[J]. *Fine Chem*, 2003, **20**(12): 738-741 (in Chinese).  
冯尚华, 王红霞, 张高勇, 等. NP-10/硝酸钠水溶液体系的相行为与流变性[J]. 精细化工, 2003, **20**(12): 738-741.
- [11] Jones J L, Mcleish T C B. Rheological Response of Surfactant Cubic Phases[J]. *Langmuir*, 1995, **11**(3): 785-792.
- [12] Radiman S, Toprakcioglu C, Mcleish T C B. Rheological Study of Ternary Cubic Phases[J]. *Langmuir*, 1994, **10**(1): 61-67.
- [13] Wang H X, Zhang G Y, Feng S H, *et al.* Rheology as a Tool for Detecting Mesophase Transitions for a Model Nonyl Phenol Ethoxylate Surfactant[J]. *Colloids Surf A*, 2005, **256**(1): 35-42.
- [14] Ferry J D. Viscoelastic Properties of Polymers[M]. 3rd. New Jersey: John Wiley & Sons, 1982: 17.
- [15] Granizo N, Álvarez M, Valiente M. The Effect of Octyl Glucoside on Rheological Behavior of Diluted and Concentrated Lamellar Phases[J]. *J Colloid Interface Sci*, 2006, **298**(1): 363-368.

## Rheology of Lamellar Liquid Crystal Formed from Nonyl Phenol Ethoxylate(10) and Water

FENG Shanghua\*, ZHANG Cuijuan, LI Yanfei

(Department of Material Science and Chemical Engineering of Taishan University, Taian 271021, China)

**Abstract** The rheological behavior of a lamellar lyotropic liquid crystal formed from nonyl phenol ethoxylate (10) (NP-10)/water was investigated using a rheometer. The influence of composition and temperature on the dynamic function was studied at varied surfactant concentration and temperature. The frequency-dependent storage and loss modulus were found not to be consistent with the Maxwell model in the linear viscoelastic region. The results were analyzed on the basis of slip-plane theory. The compliance was also measured, and the instantaneous elasticity measured in the creep tests was in according with the oscillatory tests. Burgers model was used to describe the time-dependent compliance.

**Keywords** nonyl phenol ethoxylate(10), lamellar liquid crystal, rheology, slippage, creep-recovery