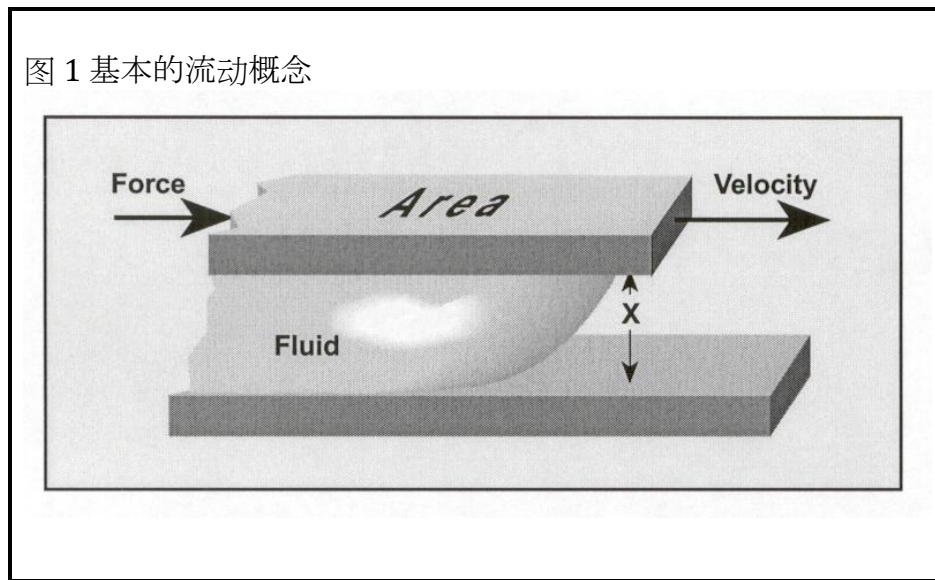


## 流动和助悬特性

### 流变学的基本概念

流变学是研究当物质受到作用力时其变形和流动的学科。当力作用在物质上时，物质会有许多方面的反应。一种反应是物质通过流动来缓解变形，在这种情况下物质被称之为液体。物质总是在某种程度上抵制外力的作用，否则它就不可能保持原始的形态。这种流动性液体抵抗作用在其身上剪切力的方式称之为其内部摩擦力或粘度。

图 1 显示某些基本的流动概念



假设两块平行板距离为  $X$ ，两板之间的空间充满了液体，一足够大的恒定的力作用于上板（指定面积）使板以固定速率移动，作用于这一系统的力可被认为是剪切应力：

剪切应力 = 作用力 / 面积

剪切应力表示为  $\text{dynes/cm}^2$ （1dyne（达因）是指使 1 克质量加速到 1 厘米每秒平方所需要的力）。

**Lubrizol**

Lubrizol Advanced Materials, Inc.

Global Headquarters | 9911 Brecksville Road | Cleveland, OH 44141-3201 USA

紧挨上板的液体按照与上板相同的速率流动，而紧挨固定底板的液体流动速率为 0。在两板之间从顶部到底部存在速率梯度，这一速率梯度是系统的反应，被称之为变形率或剪切率（以秒/秒来表示）：

剪切率 = 速率 / X

剪切应力对剪切率的比例即为粘度系数，通常简单地用粘度来表示：

粘度 = 剪切应力 / 剪切率

单位粘度用泊（1 达因·秒/cm<sup>2</sup>）或 cP（厘泊）（100cP=1 泊）来表示。粘度可被认为是用于表征要维持某一恒定流动速率的每单位面积所需要的力。以下列出粘度的一些典型值：

| 物质 | 粘度, cP      |
|----|-------------|
| 空气 | 0.01        |
| 水  | 1           |
| 油  | 100~100,000 |

### 流动行为的类型

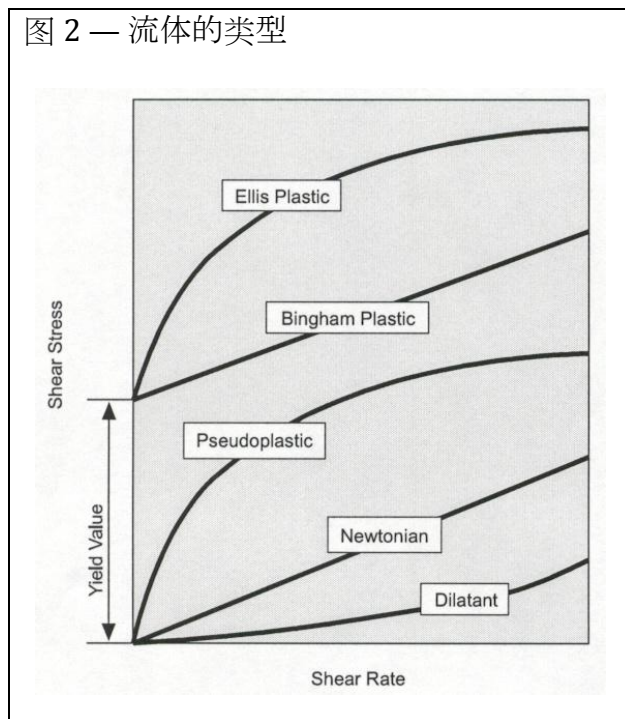
有许多广泛分类的牛顿或非牛顿流体类型。在牛顿流体中，剪切应力和剪切率总是成正比的。不论多少剪切应力或剪切率，牛顿流体的粘度总是相同的。牛顿流动的行为如图 2 所示：总是一条直线并指向原点。牛顿流体的例子有水，轻质油及其他任何溶质为低分子量物质，与溶剂无交联，且与溶质几乎不发生相互作用的系统。

然而在更多复杂的系统中，外加应力的相应是非线性的。这些非牛顿系统的特点是大量溶剂化或溶解的分子，有再聚集趋势，与溶剂有强的相互作用。图 2 显示四种类型的非牛顿流体。



Lubrizol Advanced Materials, Inc.

Global Headquarters | 9911 Brecksville Road | Cleveland, OH 44141-3201 USA



**膨胀型 (Dilatant)** - 发生在含高浓度密集固体的悬浮液。例如：混凝土、牙膏、冰块。

**假塑性型 (Pseudoplastic)** - 当粘度随着剪切率的增加而降低，这种流体称之为假塑性。通常称之为“剪切稀变”，这种流动会遇到溶胀或溶解的大分子，如乳剂或聚合物溶液。例如：瓜尔豆胶溶液、纤维素类增稠剂、藻朊酸盐。

**宾汉塑性型 (Bingham Plastic)** - 在流动开始之前需要使用最低量的剪切应力。例如：番茄酱、PVC 和苯乙烯聚合物。

**埃利斯塑性型 (Ellis Plastic)** - 类似于假塑性流动，除了需使用最低量的剪切应力使其流动。例如：Carbopol® 聚合物凝胶/乳霜。

### 路博润药用辅料的流动特性

可以使用我们的药用辅料提供较宽范围的流动性能。高分子量、高交联度的聚合物，如 Carbopol® 940 NF, 934 NF, 974P NF, 980 NF 和 Ultrez 10 NF 聚合物，



Lubrizol Advanced Materials, Inc.

Global Headquarters | 9911 Brecksville Road | Cleveland, OH 44141-3201 USA

体现出短流的流变特性。短流可表征为类似于蛋黄酱的凝胶状粘稠度。相反，Carbopol® 941 NF、981 NF 和 971P NF 等较低分子量，较轻交联度的聚合物体现出相对的长流流变。长流流变的流动特性类似于蜂蜜。

图 3 显示几种 Carbopol® 聚合物剪切稀变特性。剪切率通过改变 Brookfield 粘度计主轴转速来调节。当粘度在低转速下较高时，在高剪切率下会迅速降低。这是一个理想的特性，有助于提高产品稳定型（低剪切率下的高粘度），但同时又易于喷雾，涂布和使用（高剪切率下的低粘度）。

### 触变性

触变性定义为“。。。在应力下粘度降低，随后在应力移除时逐渐恢复，影响是时间依赖的”。触变系统是（1）随着应力增加剪切稀变，（2）当应力快速移除时流动曲线倾向于非牛顿，触变材料通常表现为滞后环，见图 4，例如当分散的聚合物在剪切力下结构变化、粘度降低，静置（无剪切力）时聚合物结构随着时间逐渐恢复。大部分 Carbopol® 聚合物凝胶很少有或无触变性。高粘度介质在应力下能被分散、搅拌或泵送，但应力停止时，即瞬间恢复到原来的粘度。



Lubrizol Advanced Materials, Inc.

Global Headquarters | 9911 Brecksville Road | Cleveland, OH 44141-3201 USA

图 3 — Carbopol®聚合物的剪切变稀特性

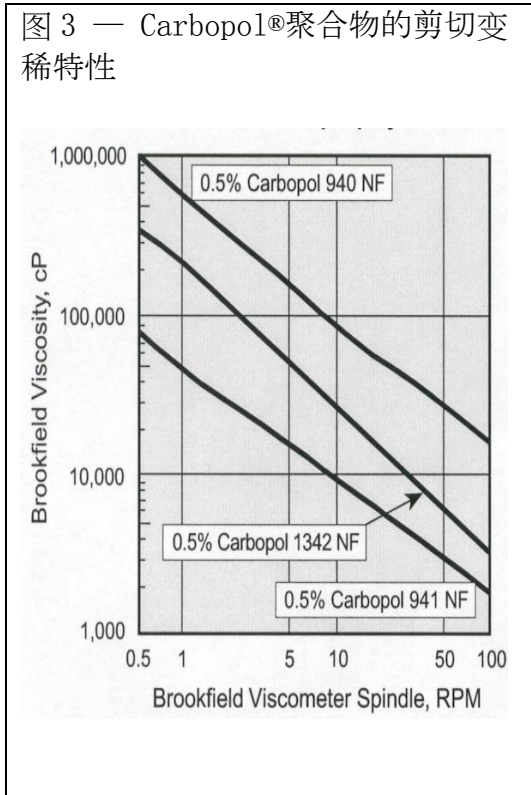
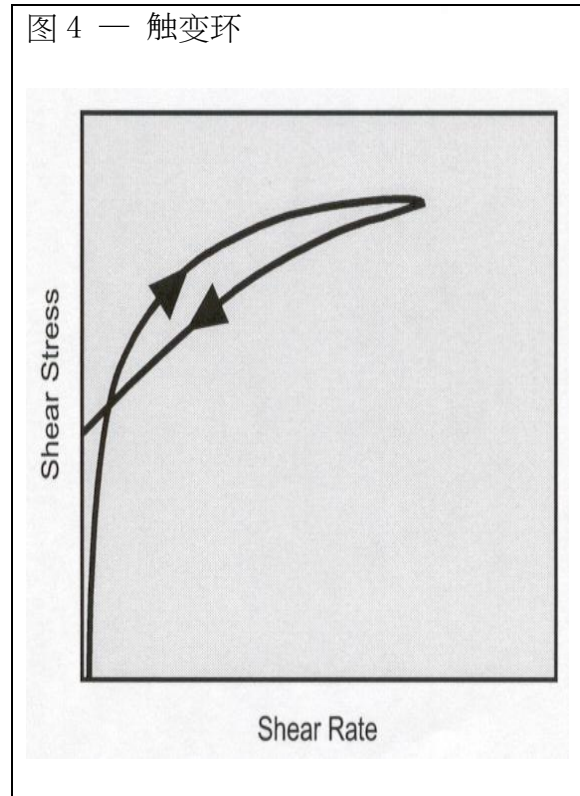


图 4 — 触变环



### 宏观粘度与微观粘度

当使用 Brookfield 粘度计或类似仪器来研究凝胶时是检测物质的宏观粘度。虽然这对大多数目的而言提供了有用的信息，但却不能对凝胶的微观结构提供全面的理解。

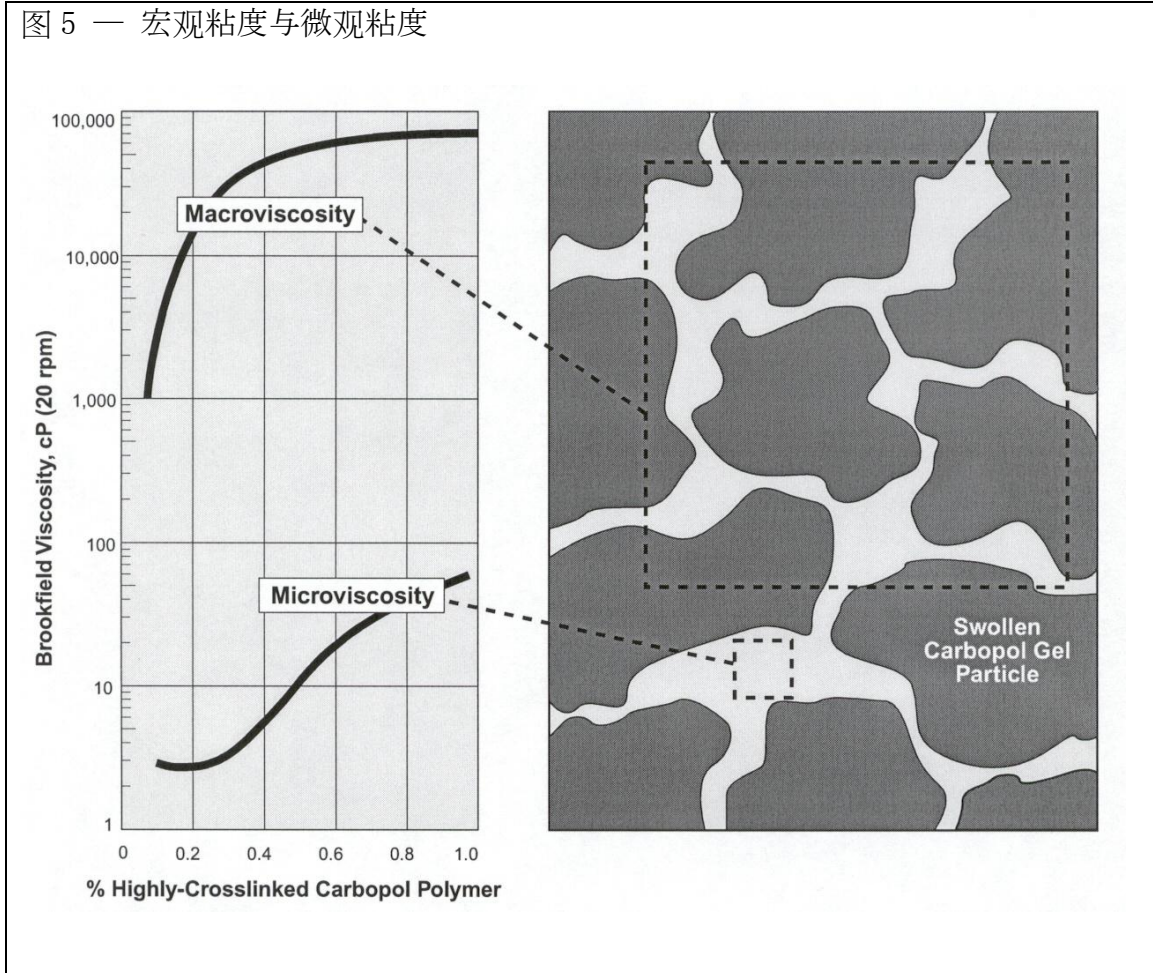
当 Carbopol® 聚合物、Pemulen™ 聚合物乳剂和 Noveon® AA-1 聚卡波非交联的聚丙烯酸为基质的凝胶在特定情况下，溶胀的微凝胶间存在间隙。这些间隙空间的液体有其自身的粘性，称之为微观粘度。这一粘度被 R.Y.洛赫黑德等用粒径为 0.1 微米的金溶胶测得。

图 5 可看到高度交联的 Carbopol® 聚合物的微观粘度和宏观粘度差异显著。事实上，低浓度 Carbopol® 聚合物的间隙液的微观粘度几乎与纯水一致。不同规格 Carbopol® 聚合物间隙液的数量和其微观粘度对屈服值有重要影响。

**Lubrizol**

Lubrizol Advanced Materials, Inc.

Global Headquarters | 9911 Brecksville Road | Cleveland, OH 44141-3201 USA



## 屈服值

屈服值通常被定义为使液体流动所需克服的最小阻力。在 Bingham 和 Ellis 塑性流动情况下，开始流动所需要的最小应力。这一最小应力被称之为屈服值或屈服指数。屈服值实际应用在液体中的颗粒助悬。除非作用在给定质量的悬浮颗粒上的重力大于其屈服值，否则颗粒不会沉降。

如果一个产品同时具有屈服值和剪切稀变特性——如 Carbopol® 聚合物为基础的产品——它会显得特别粘稠，但其受力时会很容易移动。

对许多应用来说，屈服值是很重要的特性：

**Lubrizol**

Lubrizol Advanced Materials, Inc.

Global Headquarters | 9911 Brecksville Road | Cleveland, OH 44141-3201 USA

**混悬液**—标签上显示“使用之前充分振摇”表明产品没有足够的屈服值。如果液体的屈服值足够去克服作用于颗粒上的重力，任何分散在液体中的颗粒都将永久悬浮。

**垂直表面涂布**—拥有足够的屈服值，凝胶涂层将不会滴落或在垂直表面运动。

**乳剂**—以相同的方式，屈服值可防止悬浮颗粒沉降，它也可以阻止油滴上升和凝聚。

**泡沫**—泡沫本质上是悬浮液中的气态“颗粒”。如果介质在制备或最终形态上为液体，那就需要最小的屈服值来达到气体的均一分散。

具有重要屈服值的 Carbopol® 聚合物在形成塑性流体溶液上是非常有效的。这可以很容易看出，被中和的 Carbopol® 聚合物凝胶是稳定的，静止的，但当受足够的力时又很容易流动，这使得 Carbopol® 聚合物凝胶易于搅拌，泵送和分散。

### 屈服值的测量

有几种方式可测量含 Carbopol® 聚合物系统的流动特性，包括 Brookfield 粘度计推算，悬浮球测试法，B. P. 塑性仪及恒压流变仪（此处不讨论）。

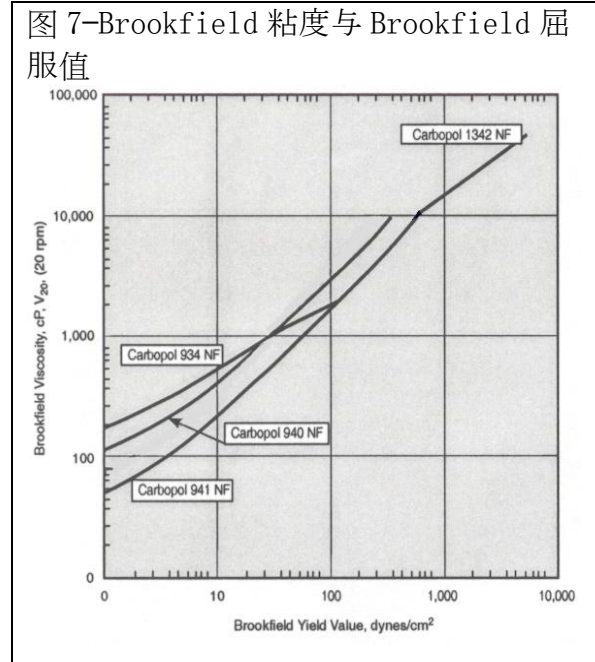
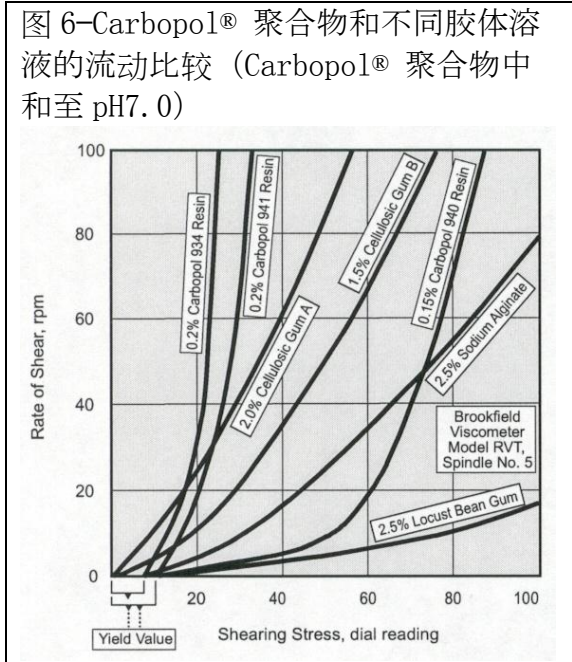
**Brookfield 粘度计法**—Brookfield 粘度计在低剪切率下测量是非常方便的。这需要用 0.05~100rpm 的转速转动通过样品的中轴来测量扭矩。扭矩盘的读数乘以一个常数（根据主轴的大小和速度）即得表观粘度。增加速度致使剪切速率相应增加。用这种方法，通过观察主轴速度变化引起的扭矩变化和测试流动特性。图 6 的数据显示使用了 Brookfield 粘度计得到的水溶性聚合物的典型流动曲线。

图 7 显示 Carbopol® 941 NF 聚合物及其类似物比其它 Carbopol® 聚合物在很低粘度下产生高屈服值方面更加有效。



Lubrizol Advanced Materials, Inc.

Global Headquarters | 9911 Brecksville Road | Cleveland, OH 44141-3201 USA



由于屈服值的零剪切速率特性，它可以近似用 Brookfield 粘度计来表示，等式如下：

$$\text{屈服值} = (\text{0.5rpm 下的表观粘度} - \text{1rpm 下的表观粘度}) / 100$$

上述等式显示，聚合物溶液可用屈服值和粘度来表征，这在乳剂和混悬液的持久性上是很重要的。

颗粒永久悬浮所需要的最小 Brookfield 屈服值可通过以下等式计算：

$$\text{Brookfield 屈服值} = [4/3R (D-D_0) g] \quad \text{gm/cm-秒}^2$$

这里：R 为颗粒半径，cm  
D 为颗粒密度，gm/cc  
D<sub>0</sub> 为介质密度，gm/cc  
g 为重力加速度，cm/cc

悬浮球法—新近开发的悬浮球法虽然耗时且不适用于常规评估，但这种方法直接和易于理解的。30 个以上不同密度和大小球体悬浮在凝胶中测定其屈服值。图 8 显示在以水为基质的凝胶中，悬浮每一个所需的最小屈服值。这一最小值与球的密度和体积相关。

凝胶中每一个球的位置在容器壁上被标出，将凝胶在室温下存放一个月，如发现明显的球面运动，则可认为是悬浮。特定凝胶的屈服值与未开始沉降的最大球

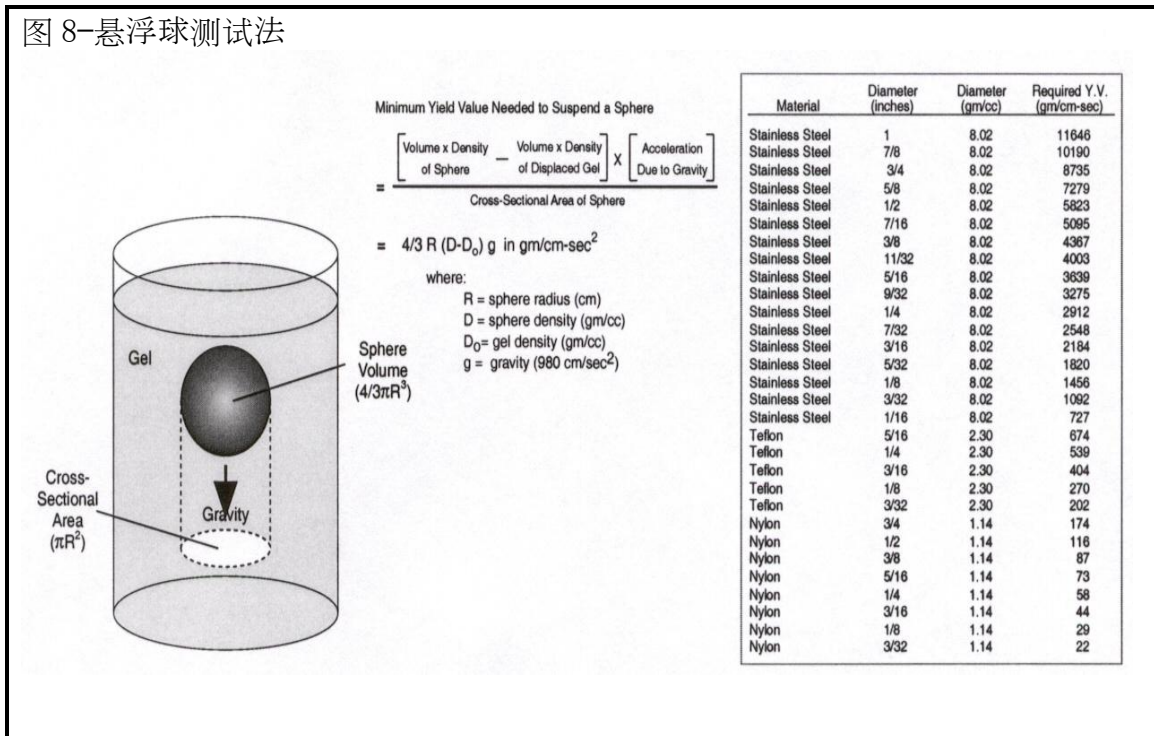
**Lubrizol**

Lubrizol Advanced Materials, Inc.

Global Headquarters | 9911 Brecksville Road | Cleveland, OH 44141-3201 USA



体体积和密度相关（如图 8 所示），真实的凝胶屈服值可能会稍微高一些（在悬浮球和下一个更大的开始沉降的球之间）。



悬浮球测试法在水中十种浓度的助悬剂见表 1，所列助悬剂对于此测试法所得结果见图 9，每一组中试图选择最有效的助悬剂级别，并按照厂商所描述的方法来使用。然而，一种或多种助悬剂本可以改善助悬效果，但某些特定的技术及产品的级别往往会被忽视。



Lubrizol Advanced Materials, Inc.

Global Headquarters | 9911 Brecksville Road | Cleveland, OH 44141-3201 USA

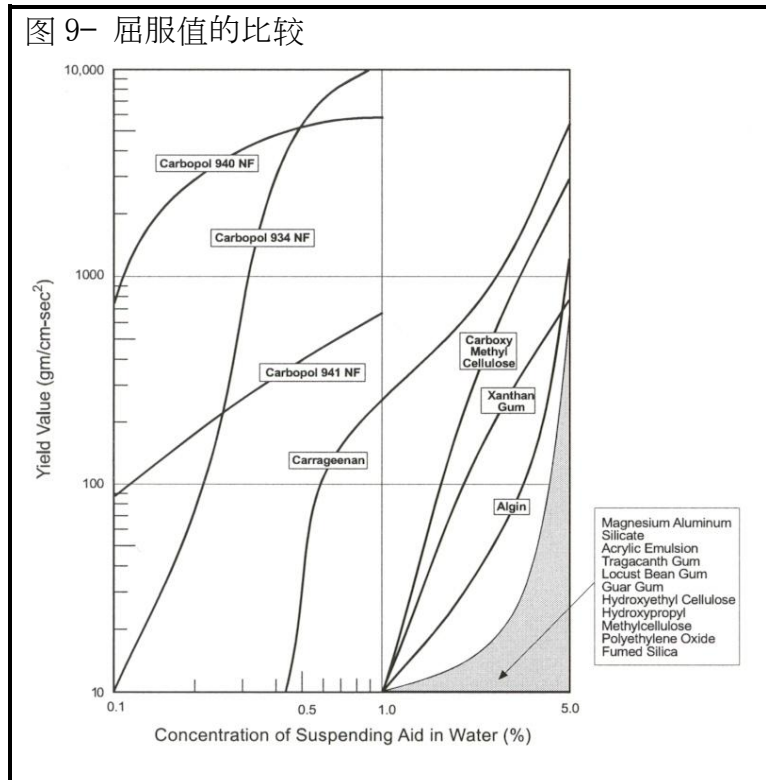
表 1  
助悬剂

| 化学名    | 商品名                 | 生产厂商             |
|--------|---------------------|------------------|
| 聚丙烯酸   | Carbopol®934 NF 聚合物 | Lubrizol         |
| 聚丙烯酸   | Carbopol®940 NF 聚合物 | Lubrizol         |
| 聚丙烯酸   | Carbopol®941 NF 聚合物 | Lubrizol         |
| 卡拉胶    | Carrangeenan 231    | FMC Corp         |
| 羧甲基纤维素 | CMC-7H              | Aqualon          |
| 黄原胶    | Kelzan S            | Kelco            |
| 藻胶     | Kelgin HV           | Kelco            |
| 硅酸铝镁盐  | Veegum T            | R. T. Vanderbilt |
| 丙烯酸乳液  | Acrysol ASE-60      | Rohm & Haas      |
| 黄蓍胶    | Traganth gum        | Rhone-Poulenc    |
| 刺槐豆胶   | Locust bean 175     | Rhone-Poulenc    |
| 瓜尔豆胶   | Galactasol 416      | Aqualon          |
| 羟乙基纤维素 | Natrosol plus 430   | Aqualon          |
| 羟丙甲纤维素 | Methocel J12MS      | Dow Chemical     |
| 聚环氧乙烷  | Polyox WSR-301      | Union Carbide    |
| 气相二氧化硅 | Cab-0-Sil M-5       | Cabot Corp.      |



Lubrizol Advanced Materials, Inc.

Global Headquarters | 9911 Brecksville Road | Cleveland, OH 44141-3201 USA



在大多数范围测试中，Cabopol®聚合物在提供屈服值上比其他助悬剂有效10~50倍。如果需要非常高的屈服值，Cabopol® 934 NF 聚合物（或其类似物）是很好的选择。对其他大部分屈服值的要求，推荐使用Cabopol® 940 NF 聚合物（或其类似物）。虽然此处不测试低于0.1%浓度，但如果需要非常低的屈服值时，Cabopol® 941 NF 聚合物（或其类似物）也许是最好的选择。（见“交联密度对悬浮能力的影响”。）Carbopol®聚合物的交联密度会影响其在各种浓度的悬浮能力。

*B. P. 屈服值测试法*—B. P.（英国药典）塑性仪屈服值测试法是基于 Voet 和 Brand 早期的工作，他们用平行板流变仪来评估印刷油墨的流变性能，该方法可直接测定屈服值，而不是一个近似值。

装置是两个干净的钠玻璃盘，100mm×100mm×3mm，盘用金刚石标记出中心和四个对角，四个角上样品到盘中心的距离相等（见图10）。测试在室温下进行。

样品凝胶的四个点（四个角上的每一个点）夹在玻璃盘之间，点扩散达到平衡，最终测出点的直径，屈服值按下式计算：

**Lubrizol**

Lubrizol Advanced Materials, Inc.

Global Headquarters | 9911 Brecksville Road | Cleveland, OH 44141-3201 USA

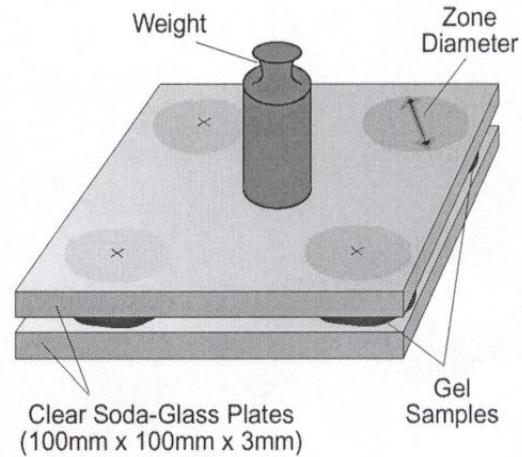
$$B.P. \text{ 屈服值} = 1192/d^5 \text{ NM}^2$$

此处，d 为最终区域的平均直径 (cm)

#### B. P. 屈服值测试流程

1. 在 24.8~25.2°C 的水中清洗盘，并在使用前快速烘干。
2. 在一个盘的表面四个样品点上放置 0.1g 凝胶样品。
3. 调节第二个盘与第一个盘完全平行，小心放低，糙面朝下，放在第一个盘之上。
4. 在上盘增加合适的重量使上盘的总重为 100g。
5. 整个装置放置 10 分钟后，测定四个样品点中每一个点的直径，以 mm 表示。

图 10-B. P. 屈服值测定装置



#### 交联密度对悬浮特性的影响

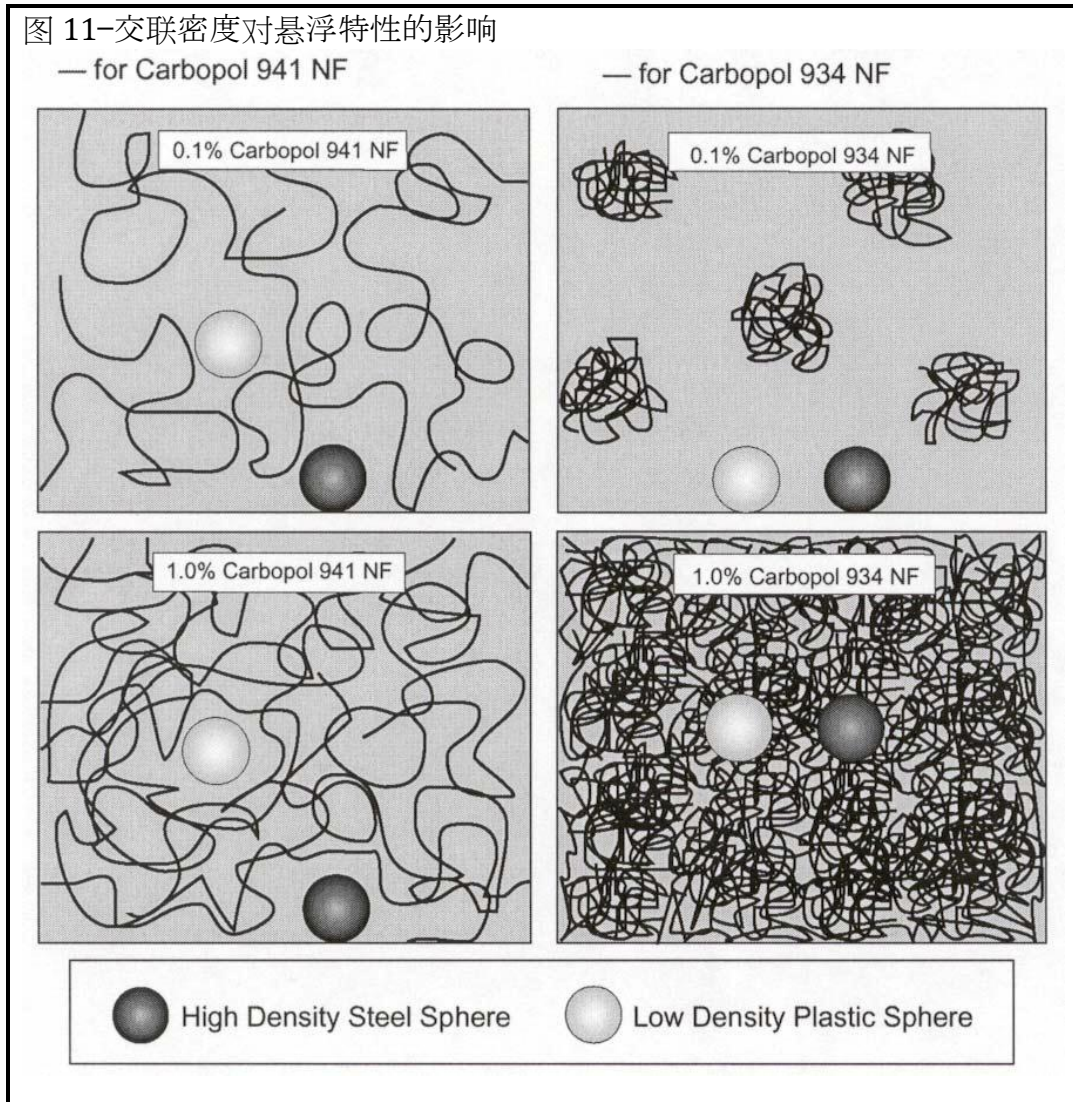
Cabopol® 941 NF 聚合物（及其类似物）是轻度交联聚合物。由于存在较少的交联位点来限制聚合物，其在较低浓度下就很容易打开。因此，溶胀的凝胶粒子之间的间隙在低浓度下消失，微粘度和高粘度大致相当。然而，由于有限的交联，聚合物缺乏硬度，即使在更高浓度下，它仅能有限地提供额外的屈服值。（见图 11）。

Cabopol® 934 NF 聚合物及其类似物是高度交联聚合物。由于存在许多交联位点来限制聚合物，其在较低浓度很难打开。因此，在溶胀的凝胶颗粒之间存在很大的间隙，使之具有很低的微粘度，不能很好的混悬不溶性颗粒。然而在高浓度下，这些坚硬的凝胶颗粒开始接触产生高屈服值的系统。（见图 11）。

**Lubrizol**

Lubrizol Advanced Materials, Inc.

Global Headquarters | 9911 Brecksville Road | Cleveland, OH 44141-3201 USA



### 屈服值与粘度

表 2 显示了屈服值的重要性。几个平均直径为 0.6mm 的硅砂颗粒放置于不同粘稠度和浓度的凝胶中，这些数据打消了一个普遍的误区，即需要高粘度来创造一个稳定的悬浮体系。粘度仅仅是降低沉降速率，而需要屈服值来创造持久的悬浮体系，所需的 Brookfield 屈服值的临界最小值为 90 到 124 之间。

**Lubrizol**

Lubrizol Advanced Materials, Inc.

Global Headquarters | 9911 Brecksville Road | Cleveland, OH 44141-3201 USA

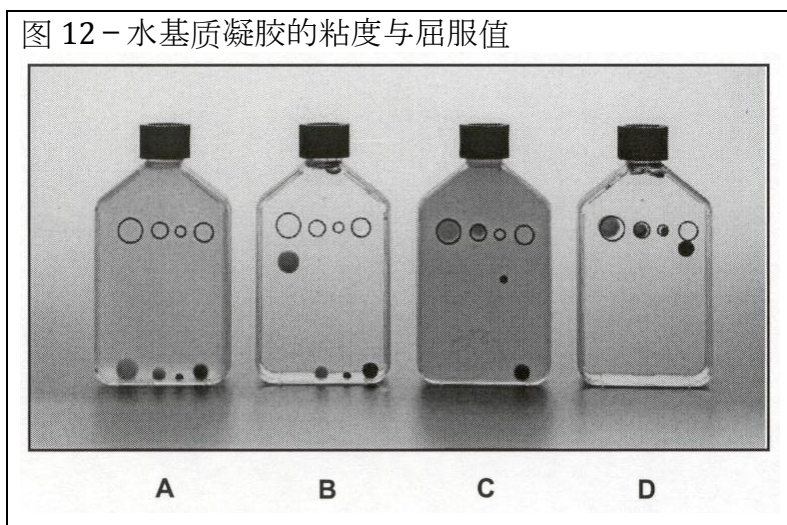
表 2  
屈服值对硅砂悬浮体的影响

| 材料                        | Brookfield 粘度, cP | Brookfield 屈服值 | 硅砂悬浮体  |
|---------------------------|-------------------|----------------|--------|
| 0.15% Carbopol 941 NF 聚合物 | 2,900             | 500            | 持久     |
| 0.15% Carbopol 934 NF 聚合物 | 6,350             | 410            | 持久     |
| 3.0%黄耆胶 (均质)              | 9,740             | 276            | 持久     |
| 3.0%黄耆胶 (老化两个月)           | --                | 144            | 持久     |
| 0.18% Carbopol 934 NF 聚合物 | 2,420             | 136            | 持久     |
| 0.10% Carbopol 941 NF 聚合物 | 1,950             | 124            | 持久     |
| 0.15% Carbopol 934 NF 聚合物 | 1,600             | 90             | 48 小时  |
| 2.5% 刺槐豆胶                 | 22,800            | 80             | 8 小时   |
| 1.5% 聚环氧乙烷                | 2,040             | 40             | 3 小时   |
| 1.5%羧甲基纤维素钠               | 5,900             | 36             | 3 小时   |
| 1.5% 瓜尔豆胶                 | 8,040             | 32             | 4 小时   |
| 2.5% 海藻酸钠                 | 8,360             | 16             | 2 小时   |
| 3.0%黄耆胶 (低剪切 make up?)    | 940               | 5              | 2 小时   |
| 2.0% 甲基纤维素                | 3,200             | 0              | 1.5 小时 |

另一个样品演示进一步阐明了粘度与屈服值的区别。图 12 显示了四种以水为基质的凝胶：

图 12 - 水基质凝胶的粘度与屈服值

- A. 2.1% 瓜尔豆胶
- B. 2.3% 羧甲基纤维素
- C. 6.0% 黄原胶
- D. 0.4% Carbopol® 940 NF



**Lubrizol**

Lubrizol Advanced Materials, Inc.

Global Headquarters | 9911 Brecksville Road | Cleveland, OH 44141-3201 USA

选择这些浓度是因为他们都产生大致相同的粘度：33,000cP (Brookfield, 20rpm, 20°C)。在每个凝胶中放置四个不同密度和大小的球，左边低密度的塑料球比右边高密度的钢球更容易悬浮。图 12 显示在储存一个月后，每种凝胶是如何悬浮这些球，凝胶中的小圈标示出每个球的初始位置。

瓜尔豆胶和羧甲基纤维素为基质的凝胶提供很少或几乎没有抵抗重力的能力——没有适宜的屈服值，即使它们的粘度相同，以黄原胶和 Carbopol®聚合物为基质的凝胶提供多得多的屈服值或悬浮能力。想象一个石子投进装有蜂蜜和蛋黄酱的罐子中，即使蜂蜜有很高的粘度，它只能降低石子的沉降速率，因为它缺少蛋黄酱的屈服值。由 Carbopol®聚合物提供的屈服值提供使乳剂或悬浮剂的稳定性，在这些系统中，稳定性的问题是防止相分离的问题（乳膏，乳剂的破坏和悬浮剂中固形物的沉降）。

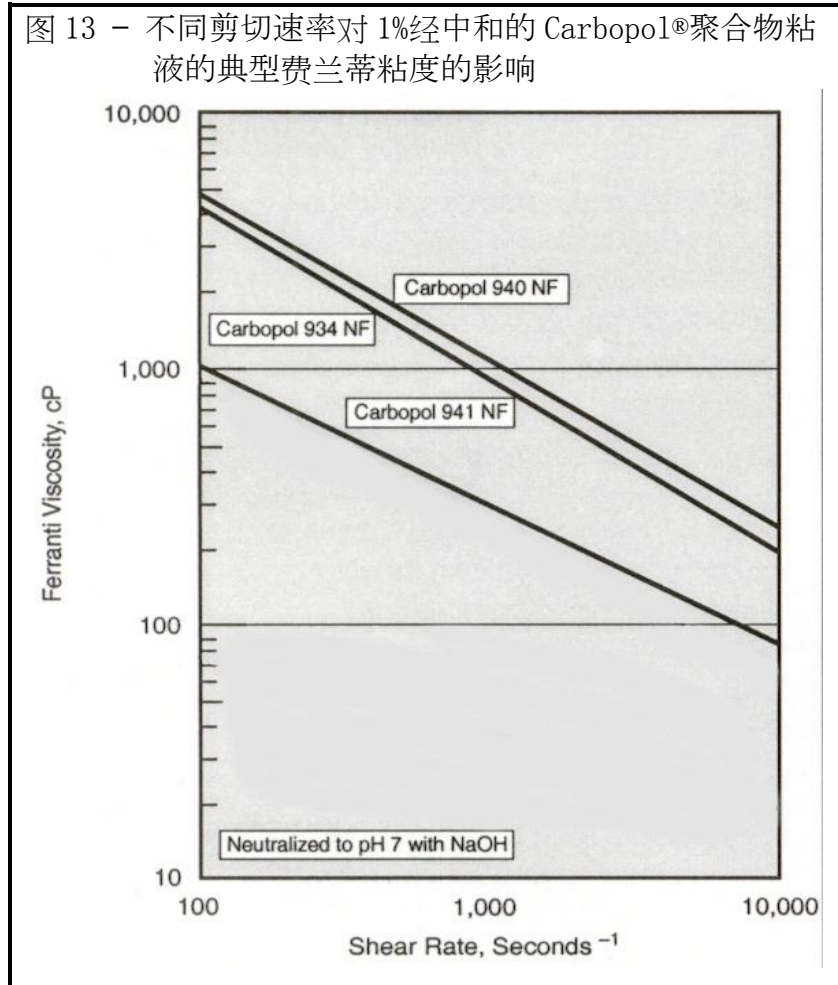
防止相分离的常用方法包括改变液滴或颗粒的大小，减少分散相和分散介质之间的密度差，增加分散介质的粘度，搅拌。Carbopol®聚合物通过建立分散介质的屈服值为乳剂和悬浮剂提供持久的稳定性。由于屈服值是非方向性的，所以分散介质能够抵抗颗粒或油滴的运动。不同 Carbopol®聚合物的相对剪切敏感性见图 13。



Lubrizol Advanced Materials, Inc.

Global Headquarters | 9911 Brecksville Road | Cleveland, OH 44141-3201 USA

图 13 - 不同剪切速率对 1% 经中和的 Carbopol® 聚合物粘液的典型费兰蒂粘度的影响



Lubrizol Advanced Materials, Inc.

Global Headquarters | 9911 Brecksville Road | Cleveland, OH 44141-3201 USA