

In-jet Printing of Complex Fluids through an Integrated Approach

Xuefeng Yuan

Abstract: Printing organic semiconductor materials on various substrate has been attracted considerable attention due to its cost effectiveness and suitable for large scale production. However, for given functional materials there are a large number of parameters in design of electronic ink formulation and printing conditions, which affect the performance of the semiconductor devices tremendously. It poses fundamental challenges in terms of solubility of semiconductor materials, stability and manufacturability of electronic ink, and the quality of thin film formation during solvent evaporation. We address those fundamental challenges by translating a novel Rheo-chip technology into flexible semiconductor device industry. Rheo-chip enable high throughput rheological characterisation of ink formulation, fast evaluation of their stability under industrial relevant flow conditions using small sample volumes. It is a unique formulation-screening platform for evaluation of the stability, printability of electric inks.

相容聚合物共混体系的分子动力学与流变行为†

俞炜*, 孙迪, 徐亚芳

上海交通大学, 流变学研究所, 化学化工学院

上海市东川路 800 号, 上海 200240

本文研究了动态不对称相容聚合物共混体系（聚己内酯 PCL/苯乙烯-丙烯腈共聚物 SAN）的分子动力学与流变学行为。作为典型的动态不对称体系,PCL/SAN 共混体系表现出强烈的动态不均一性。本文利用热分析、介电松弛谱、流变学等手段揭示了在链段尺度和整链尺度分子运动的相关性及差异,同时将双重蠕动流变模型与自浓度模型、浓度涨落模型相结合,建立了动态不对称体系的线性粘弹性模型,实现了对该体系不同温度、不同组成下线性流变行为的准确预测;并进一步将该理论推广到非线性区,揭示了非线性流场对分子动力学的影响

过冷高分子流体的动力学

孙昭艳

中国科学院长春应用化学研究所高分子物理与化学国家重点实验室，长春，
130022

由于高分子的长链特性及链结构的复杂性，高分子体系的结构和动力学性质往往呈现典型的多尺度特征。在趋向玻璃化转变点的过程中，高分子流体的动力学急剧变慢，粘度迅速增加。这种动力学变慢的起源一直是玻璃化转变的核心问题。本工作利用分子动力学模拟方法，探索了不同链刚性以及不同链长过冷高分子流体的多尺度动力学性质，发现在链节所体现的长度尺度范围内，过冷高分子流体的动力学受链节间的排斥相互作用以及链的连接性主导，因而在该尺度下表现出的动力学变慢与小分子过冷流体类似，存在明显的动力学非均匀性以及 **Stokes-Einstein (SE)** 关系的偏离，且几乎与链长无关。而在整链尺度下，链的连接性对过冷高分子流体的性质影响显著，动力学非均匀性减弱，且扩散系数和松弛时间的关系符合 **SE** 关系的理论预测。除此之外，不同链刚性高分子流体的动力学性质均可以用一条主曲线进行描述，这表明不同类型高分子流体的动力学性质遵循统一规律，且具有典型的多尺度特征。

在 高分子/无机复合体系中，高分子分子量如何影响了无机物的功能特性？

卜伟锋*

兰州大学化学化工学院，甘肃省兰州市天水南路 222 号，730000

高分子/无机复合材料是一类含有金属中心的功能软材料。它们既具有高分子材料的可加工性，又展示了金属配合物、簇合物的功能特性。尽管这类型材料的合成和自组装纳米结构已经得到了详细的研究，但是高分子的分子量如何影响了无机物的功能特性尚未有研究报道。本文就这一问题进行了初步的研究。利用聚苯乙烯-*b*-聚(4-乙烯吡啶) (S_n -*b*- V_m , $n = 106$, $m = 38$, $PDI = 1.09$; $n = 576$, $m = 38$, $PDI = 1.10$; $n = 1114$, $m = 38$, $PDI = 1.07$, 聚(4-乙烯吡啶)是强场高分子配体) 和金(I)配合物 ($[Au(C_6F_5)(THT)]$ 、 $[AuCl(THT)]$, THT: 四氢噻吩, 是弱键合配体) 的配位取代反应, 我们在二氯甲烷中构建了一系列球形胶束。其中金(I)配合物的磷光大大增强, 而且随着非配位聚苯乙烯分子量的增加, 发光增强的程度依次增加。为了进一步证实这一想法, 通过静电自组装, 我们构建了以聚丙烯酸根/阳离子金(I)配合物为离子核, 以聚苯乙烯或聚氧乙烯为壳层的球形胶束 (Figure 1)。同样地, 这种自组装策略导致了溶液中金(I)配合物显著的磷光增强。随着非配位聚丙烯酸根嵌段的分子量增加 (聚氧乙烯-*b*-聚丙烯酸根, E_{136} -*b*- A_{28} , $PDI = 1.09$; E_{136} -*b*- A_{72} , $PDI = 1.15$; E_{136} -*b*- A_{243} , $PDI = 1.25$), 发射强度增加的程度明显地增加。其中, 在水中形成的强磷光胶束可以用作活细胞中的荧光生物成像探针。

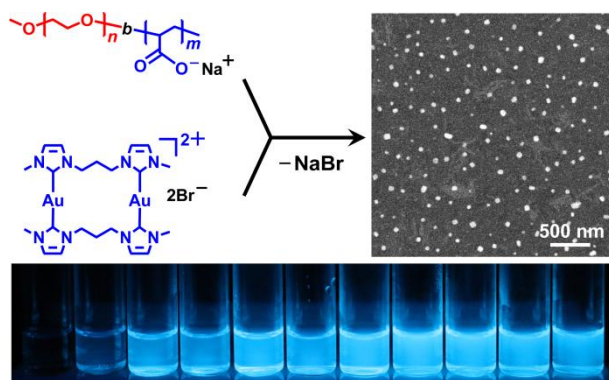


Figure 1. The electrostatic combination of dinuclear gold(I) complexes and block ionomers leads to the formation of spherical micelles with remarkable luminescence enhancements in solution.

参考文献:

1. J. Zhou, G. R. Whittell, I. Manners, *Macromolecules* **2014**, 47, 3529-3543.
2. Y. Liao, N. Liu, Q. Zhang, W. Bu, *Macromolecules* **2014**, 47, 7158-7168.
3. N. Liu, Q. He, W. Bu, *Langmuir* **2015**, 31, 2262-2268.
4. J. Wang, Q. He, C. Wang, W. Bu, *Soft Matter* **2018**, 14, 31-34.

5. P. Guo, Q. He, C. Wang, Z. Hou, B. Yu, W. Bu, *Soft Matter* **2018**, 14, 3521-3527.
6. Q. He, H. Huang, X.-Y. Zheng, J. Xiao, B. Yu, X.-J. Kong, W. Bu, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2018**, 10, 16947-16951.

橡胶纳米复合材料粘弹性的计算机模拟研究

刘军¹

(1. 北京化工大学)

摘要: 本报告主要介绍采用计算机模拟与实验相结合研究橡胶纳米复合材料取得的系列进展, 包括纳米颗粒分散随界面相互作用的变化、分子链与纳米颗粒界面物理化学作用、纳米颗粒对橡胶分子链的力学增强与体系粘弹性的调控。分别考察了球形、一维纳米杆与二维纳米片的情形。特别对于石墨烯片, 我们考察了分子链插入片层的插层动力学, 系统研究了温度、链长、分子链柔顺性的影响。同时也研究了分子链的官能化与石墨烯表面接枝对分散的影响。研究发现, 相对于各向异性纳米颗粒, 分子链末端官能化对提高球形纳米颗粒分散更显著。相对于中心接枝(center-grafting), 石墨烯边缘接枝(edge-grafting)能更有效提高其分散程度与力学性能。对接枝分子链的位置、长度、密度与柔顺性进行了研究。另外, 我们考察了聚合物/石墨烯界面区分子链的结构与动力学, 期望澄清界面区玻璃化层是否存在。最后介绍了利用力学可回复性的纳米弹簧或单层石墨烯片, 能有效降低体系的滞后损失。类似于热塑性嵌段聚合物所形成的均匀相分离, 我们采用纳米颗粒交联分子链末端构造的理想网络, 呈现出优良的动静态力学性能, 该复合材料为下一代节能轮胎的发展提供了方向。

关键词: 橡胶; 粘弹性; 增强; 模拟 (关键词不超过 5 个)

参考文献:

1. Nanoparticle chemically end-linking elastomer network with super-low hysteresis loss for fuel-saving automobile; *Nano Energy*, 2016, 28, 87-96. selected as the Cover Paper.
2. The interesting Influence of Nanosprings on the Viscoelasticity of Elastomeric Polymer Materials: Simulation and Experiment; *Advanced Functional Materials* 2013, 23, 1156.
3. Time-temperature and time-concentration superposition of Nanofilled Elastomers: A Molecular Dynamics Study; *Macromolecules*, 2009, 42, 2831-2842.
4. Nanoparticle Dispersion and Aggregation in Polymer Nanocomposites: Insights from Molecular Dynamics Simulation; *Langmuir*, 2011, 27, 7926-7933.
5. Detailed simulation of the role of functionalized polymer chains on the structural, dynamic and mechanical properties of polymer nanocomposites, *Soft Matter*, 2014, 10, 8971.

超小粒子与聚合物复合体系的相行为与链运动

李昊龙*

吉林大学化学学院, 超分子结构与材料国家重点实验室, 长春 130012

*E-mail: hl_li@jlu.edu.cn

聚合物纳米复合材料是近年来在学术界和工业界都非常受关注的一类聚合物材料。在纳米复合改性过程中, 存在着以下关键科学问题: 第一, 如何控制纳米粒子在聚合物基体中的组装形貌? 第二, 纳米粒子的组装形貌如何影响聚合物基体的宏观力学性质? 第三, 纳米粒子的尺寸效应如何影响聚合物基体的链运动行为, 尤其是尺寸小于聚合物缠结网链管径的超小粒子^[1], 有哪些非常规的改性行为? 针对这些问题, 我们选择具有确定结构、尺寸为 1 纳米的单分子金属氧化物团簇作为超小粒子的模型体系^[2-4], 通过在这些团簇的表面上精确修饰聚合物配体, 并调控配体的接枝长度与接枝密度, 实现了这些团簇在聚合物基体中从单分散到多尺寸等级组装的调控, 进而研究了团簇粒子的组装形貌对聚合物链运动行为的影响。我们发现, 单分散的团簇粒子对聚合物网链有明显的解缠结作用; 而组装形成逾渗结构的团簇粒子则限制了基体链的运动, 并导致应力过冲现象。

参考文献:

- [1] F. Brochard, P. G. Gennes, *Eur. Phys. J. E.* 2000, 1, 93-97.
- [2] D. Li, X. Jia, X. Cao, T. Xu, H. Li, H. Qian, L. Wu, *Macromolecules*, 2015, 48, 4104-4114.
- [3] S. Wang, H. Li, D. Li, T. Xu, S. Zhang, X. Dou, L. Wu, *ACS Macro Lett.* 2015, 4, 974-978.
- [4] L. Zhang, T. Cui, X. Cao, C. Zhao, Q. Chen, L. Wu, H. Li, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2017, 56, 9013-9017.

高分子/纳米粒子复合物中的动力学性质

钱虎军

超分子材料与结构国家重点实验室，理论化学研究所，吉林大学

作为软物质材料的典型代表，高分子材料在不同的时空尺度上表现出非常丰富的动力学行为，这些不同尺度上的动力学行为是决定高分子材料加工及使用性能的关键所在。同时由于高分子的长链特征，体系中的动力学性质表现出典型的多尺度特性，这就要求我们在不同的尺度上利用不同的模型及计算模拟方法来进行相关研究。对于纯高分子体系，现有理论的发展已经相对成熟，很多实验现象都可以用理论的手段来进行描述。近年来，与纳米粒子复合已成为改善高分子材料性能的常用手段。但是纳米粒子的加入往往会对材料的动力学性质产生很多重要的影响。在这个报告中，我将以一种高分子/交联高分子纳米粒子为例，围绕由于纳米粒子的加入带来的粘度下降问题，介绍一下我们近期利用计算机模拟及流变实验手段所获得的一点进展。

分子模拟研究顺式聚 1,4 丁二烯熔体剪切场下链结构与流变学特性

郭洪霞*

中国科学院化学研究所，北京市海淀区中关村北一街 2 号，100190

* hxguo@iccas.ac.cn

高分子材料存在多级松弛特性，其分子链在动力学过程中的松弛模式与宏观材料的性质密切相关，而微观描述上则是分子构象的变化，这种关系在高分子的加工过程尤为显著。因此了解高分子链的多级松弛机理，建立结构演化及其与宏观流变学特性的关系不仅为高效精准指导高分子材料加工与设计提供指导，也为理论上扩展平衡态下管道模型¹的应用范围提供有价值参考。

应力过冲是高分子材料在高速流场中的重要流变学特征。对于缠结的高分子体系，剪切应力和法向应力过冲一般认为是分子取向以及由其带来的缠结密度降低导致。管道模型指出，在中等剪切速率条件下，高分子链轮廓长度的松弛速率要大于其取向松弛速率，因链只是发生取向而没有被拉伸，由此导致了非线性效应。相反，在高剪切速率条件下，剪切应力和第一法向应力的最大过冲出现的应变不再与剪切速率无关，而是随剪切速率增加而增大，理论上认为这与高剪切下分子拉伸有关。但是，原始的管道模型不能描述此类现象。尽管对于不同高分子熔体体系的瞬时剪切研究已观察到了大量现象，但应力过冲现象在分子链水平上的本质以及由此引发的一系列高分子体系的宏观行为的原因尚不清楚。

聚丁二烯（PB）作为世界上产量第二大的合成高分子材料，已被广泛用于汽车工业、电力工业等领域。近年，随着核磁共振和散射技术的发展人们已开始从分子层面研究 PB 熔体的结构-性能关系，但主要集中于平衡态或慢速流场，因此对于 PB 体系在非线性区，如高速剪切流下的链动力学、链形变行为及流变学性质却认识浅显。分子动力学方法作为一种源于量子力学的计算方法，在分子链尺度上没有包含任何的近似和假设，非常适宜用来研究静态条件以及非平衡条件下的高分子动力学行为。为此，我们采用非平衡分子动力学模拟方法，研究不同链长（从非缠结体系到 2~3 个缠结长度）的 cis-1,4-PB 体系在不同剪切速率（Weissenberg 数为 0.1~1000）下的单链构象动力学、链取向与伸展、和稳态及瞬时流变学性质变化，以期阐明 PB 熔体中单分子在非平衡动力学条件下的动力学行为及结构-非线性流变学性质关系。

Hierarchical Modeling of Polystyrene Melts: From Soft Blobs to Atomistic Resolution

Guojie ZHANG^{1,2}, Antonis XAZIRAKIS³, Vagelis A. HARMANDARIS³, Torsten STUEHN², Kostas Ch. DAOULAS², Kurt KREMER²

¹Institute for Systems Rheology, Advanced Institute of Engineering Science for Intelligent Manufacturing, Guangzhou University, Guangzhou, China

²Max Planck Institute for Polymer Research, Mainz, Germany

³Department of Mathematics and Applied Mathematics, University of Crete, GR-71409 Heraklion, Crete, Greece

guojie.zhang@gzhu.edu.cn

Understanding molecular mechanism of rheological behavior of polymer melts in computer simulation requires first a preparation of an equilibrated configuration of them. We develop a multiscale simulation approach for generating well-equilibrated atomistic configurations of high molecular weight polymer melts for chemistry-specific systems. This work acts as a methodological extension of our previously developed approach for efficiently equilibrating a highly entangled polymer melt [1], with an aim here to handle chemically realistic polymer melts. To achieve this a hierarchical back-mapping strategy is proposed. Atactic polystyrene has been taken as a testing example for the multiscale simulation method. The back-mapping procedure starts from an easily equilibrated polymer melt, in which each polymer is described by a soft-blob chain. Then, an equilibrated, moderately coarse-grained (CG) configuration of polymer melt is obtained by reinsertion of CG beads into the blob-based configuration and then a short local relaxation of the configuration. Finally, atomistic detail is reintroduced into the CG configuration being equilibrated to obtain an equilibrated atomistic polystyrene melt. We emphasize that in the course of hierarchical modeling only local and thus short-time relaxation is needed at each stage of back-mapping, making the method very efficient, i.e., the total equilibration time for a polymer melt is independent of molecular weight, M , of the sample. Therefore, we believe that this new, efficient method will pave a way for studying both dynamic and rheological properties of highly entangled chemistry-specific polymer melts in and out of equilibrium through computer simulation.

References

1. G. Zhang, L. A. Moreira, T. Stuehn, K. Ch. Daoulas, and K. Kremer, *ACS Macro Lett.* **3**, 198 (2014).

吞咽困难康复研究中的流变学问题-多糖亲水胶体的作用

张洪斌

上海交通大学化学化工学院流变学研究所，上海，200240

*Email: hbzhang@sjtu.edu.cn

吞咽困难是与老龄化有关的一种常见疾病，在老年人中患病率很高。吞咽困难是指患者咀嚼和吞咽食物时存在困难，多由老龄化机能退行、脑卒中等引起，会造成患者严重营养不良和吸入性肺炎。在这类与老龄化发展有关的慢性疾病的治疗中，食品流变学正逐渐成为不可或缺的研究内容。目前，吞咽困难康复治疗最常用的有效手段是采用多糖亲水胶体增稠食物对患者进行饮食护理，其研究内容主要是多糖增稠剂的选择及建立流体食物粘度、粘弹性与满足吞咽安全的关系。随着人均寿命的增长，伴随着与年龄有关疾病的发病率也逐渐上升。人口老龄化所带来的慢性疾病、老年生活质量等问题已经成为人类社会发展的严重挑战。吞咽困难严重影响老年患者的生活质量和生存质量，而流变学在这类疾病康复治疗的研究中起着关键作用，如界定流变学性质是相关特医食品开发中最为重要的研究内容。当前，食物流变学性质与吞咽安全的对应关系还没有建立，针对吞咽困难康复的流变学基础研究和应用研究均亟待发展，具有多功能性、满足吞咽安全多方面需要的新型多糖类亲水胶体也亟待开发。

Dynamics of Polymer Thin Films Supported by Solid Substrate

Fei Chen

ABSTRACT: Thermally activated flow dynamics of polystyrene films supported by silicon is studied for a wide range of film thickness (h_0) and molecular weights (M_w). At low M_w , the effective viscosity of the nanometer thin films is smaller than the bulk and decreases with decreasing h_0 . This is due to enhancement of the total shear flow by the augmented mobility at the free surface. As M_w increases, with h_0 becoming smaller than the polymer radius of gyration (R_g), the effective viscosity switches from being substrate-independent to substrate-dependent. We propose that interfacial slippage then dominates and leads to plug flow. The friction coefficient is found to increase with h_0 providing $h_0/R_g < \sim 1$, demonstrating a surface-promoted confinement effect.

非均质高分子薄膜流变行为

王岗, 陈静波, 张彬*

郑州大学, 材料科学与工程学院, 郑州 450001

摘要: 通过表征等规聚苯乙烯 (iPS) 和无规聚苯乙烯 (aPS) 共混薄膜的去润湿行为, 研究了 iPS 聚集态结构对共混膜流变行为的影响。结果表明共混膜从弹性变形到黏性耗散的转变时间较纯 aPS 薄膜明显增加, 且黏流活化能随 iPS 含量的增加而增加。进一步通过溶剂冲洗选择性去除 aPS 组分, 证明共混膜是非均质的即在共混膜中存在着初始 iPS 网络结构。iPS 网络结构在去润湿流动中的变形影响孔增长速率, 导致共混膜流变行为的改变。

关键词: 去润湿; 高分子薄膜; 非均质; 弹性; 黏性

受限态聚苯乙烯的流动与链段动力学的表征

王晓亮*¹, 章晨¹, 齐冬亮¹, 张悦¹, 滕超¹, 张荣纯², 孙平川², 薛奇¹

1、南京大学化学化工学院高分子科学与工程系, 南京 210093; 2、南开大学化学化工学院高分子所, 天津 300071

我们将聚苯乙烯 (PS) 置于阳极氧化铝模板 (AAO) 孔道中研究其受限态的链段动力学行为。基于玻尔兹曼叠加原理, 我们通过多步松弛过程分析了不同降温速率与高分子在 AAO 孔道界面上的残余应力之间的关系, 结合 DSC 和介电谱的分析, 我们发现快速降温通过玻璃化转变区域易于导致高分子链呈现亚稳态, 甚至从界面剥离; 慢速降温通过玻璃化转变区域可以使得高分子稳定在 AAO 界面上, 对于高分子纳米管形成界面上更加致密的结构, 对于纳米棒则形成界面致密中心疏松的稳定的核壳结构。低场固体 NMR 的变温实验进一步在链段动力学的层面上证实了上述结论。

环状-线型聚合物共混物的流变学研究

阎志超^{1,*}, 王伟^{1,2}, 杜磊^{1,2}, Chandra S.Biswas^{1,2}

1.深圳大学材料学院, 深圳 518060; 2.深圳大学光电工程学院, 深圳 518060

环状聚合物及其共混物的流变学研究, 是高分子物理中的前沿领域^[1]。尤其是环状链与线型链的共混, 是拓扑共混动力学中尚未解决的问题。我们结合流变实验与计算机模拟, 考察了环-线拓扑共混的流变行为, 并分析了环-线穿插等因素对线性黏弹性、缠结的影响。同时, 我们还基于 Lodge-McLeish 的自浓度模型^[2], 通过模拟比较了环-线、环-环、线-线三种拓扑共混中的链段局部有效浓度, 发现该浓度会受到聚合物拓扑结构的影响, 从而导致相容性共混中的链段动力学具有链拓扑结构的依赖性。该研究将进一步阐明环状结构在拓扑共混动力学中的作用, 对环状聚合物作为流变改性剂的使用、以及合成产物中环/线污染物的定量分析等具有实际指导意义。

关键词: 环状高分子, 流变学, 环-线共混

参考文献:

- [1] McLeish TCB, Polymer dynamics: Floored by the rings [J]. Nat. Mater., 2008, 7(12): 933-935.
- [2] Lodge TP, McLeish TCB, Self-concentrations and Effective Glass Transition Temperatures in Polymer Blends [J] Macromolecules, 2000, 33(14), 5278-5284.

结晶驱动的两亲性嵌段共聚物溶液中多层次聚集结构形成与演变

常晓华, 毛海良, 潘鹏举*

(浙江大学 化学工程与生物工程学院, 化学工程联合国家重点实验室, 杭州, 310027; email: panpengju@zju.edu.cn)

由于不同链段间通常存在较强的排斥作用, 嵌段高分子在溶剂中可发生分子链尺度上的微观相分离和多级自组装, 形成具有规整结构的凝聚态和聚集体。例如, 两亲性嵌段共聚物在稀溶液中可自组装为胶束粒子, 随着胶束体积分数的增大或外场条件的变化, 胶束粒子可聚集, 发生溶胶-凝胶化转变, 形成物理凝胶, 使体系的粘度急剧增大。链段结晶是影响两亲性嵌段共聚物的胶束化、物理凝胶化, 以及所得到胶束和物理凝胶的结构与性能的重要因素。

本文选择聚乳酸/聚乙二醇 (PLA/PEG) 的两亲性嵌段共聚物为模型体系, 系统研究了 PLA 链段结晶对嵌段共聚物的胶束化、物理凝胶化, 以及胶束和物理凝胶结构与性能的影响。通过溶液自组装制备了共聚物胶束。对胶束稀溶液进行同步辐射 SAXS 分析, 利用核壳胶束的理论散射模型拟合实验得到的 SAXS 曲线, 得到胶束粒子的结构参数, 如凝胶半径、核层厚度、壳层厚度、核层密度、核层聚合物链体积分数、壳层每个分子链所覆盖面积、胶束粒子分子量、胶束中分子链缔合度等。探讨了分子链拓扑结构、成核嵌段结晶、立构复合结晶、核层链间相互作用对胶束结构的影响, 通过调控成核链段的结晶和共聚组成制备了具有不同粒径和核层聚集态结构的胶束粒子。针对嵌段共聚物在高浓度条件下的物理凝胶化过程, 通过左旋 PLA (PLLA) 和右旋 PLA (PDLA) 之间的立构复合结晶促进了嵌段共聚物的物理凝胶化, 基于同步辐射 SAXS、WAXD 手段表征了物理凝胶的微观结构, 建立了凝胶微观结构与其温敏性、降解性、药物缓释行为之间的相互关系。PDLA-PEG 和 PDLA-PEG-PDLA 的胶束溶液在室温下混合后, 可原位形成物理凝胶, 在凝胶形成过程中, 立构复合结晶含量升高, 胶束间平均距离减小。另外, 疏水链段的立构复合结晶可提高物理凝胶的凝胶-溶胶转变温度和模量, 减缓其降解速率。

关键词: 嵌段共聚物、同步辐射 SAXS、胶束、物理凝胶

胶体探针在凝胶化介质中的动力学

洪伟, 许国智, 欧晓钢, 王涛, 孙尉翔*, 童真*

华南理工大学材料科学研究所, 广州市五山路 381 号, 510640

*Email: mswxsun@scut.edu.cn, mcztong@scut.edu.cn

采用多粒子示踪法研究了胶体探针在发生临界凝胶化转变的介质中的动力学 (dynamics)。阐明了介质的临界凝胶点粘弹谱与探针的均方位移的关系。基于这一认识, 由探针的均方位移, 可分别通过损耗角准则和time-cure叠加原理确定明胶的临界凝胶点及其临界指数 n , 且两种方法所得到的结果一致。对明胶在凝胶化过程中的时间和空间尺度演化进行了进一步的分析发现, 在前凝胶阶段, 测量的空间尺度与体系的空间尺度先后发生两次耦合。在与之相应的凝胶化阶段, 探针位移的概率密度函数也显示了两次瞬态的非高斯峰。在后凝胶阶段, 探针位移的概率密度函数出现第三个非高斯峰, 暗示了凝胶网络的不均匀性。通过对概率密度函数进行去卷积得到探针扩散系数涨落的分布发现, 非高斯具体来自扩散系数的分岔。以上研究表明, 探针的非高斯动力学不是介质的直接等价, 而是空间尺度耦合效应。

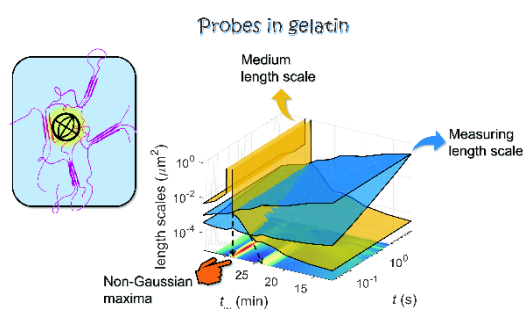


Fig. 1 Colloidal probes in a sol-gel transitioning medium (gelatin) exhibit two shoots of non-Gaussianity in their probability distribution in the pre-gel regime due to length scales crossover

多尺度方法研究聚氨酯弹性体的结构与性能关系

张若愚¹, 张立生¹, 徐伟¹, 郭亚倩¹

¹浙江省生物基高分子材料技术与应用重点实验室, 中科院宁波材料所
浙江省宁波市中官西路 1219 号

摘要:

热塑性聚氨酯弹性体是一种应用非常广泛的材料, 也被称为第五大塑料。但是他们的尺寸稳定性, 尤其是大应变下的尺寸稳定性并不好。绝大部分的聚氨酯弹性体, 在经历过 500% 的拉伸后, 回复率往往低于 85%。在之前的研究中, 我们发现用含有脂环或者杂环结构的单体作为扩链剂, 能够大幅度提升热塑性聚氨酯的回复性能。含有这类扩链剂的聚氨酯, 在经历 1000% 的形变后, 形状回复率甚至可以达到 99%。但是这种结构上的改性是违背聚氨酯结构设计的传统认知的。加入脂环或者杂环结构以后, 聚氨酯硬段间的氢键作用力会大幅度减弱, 并导致微相分离的程度大幅度的下降。从传统理论来说, 氢键作用越强, 微相分离程度越高, 硬相区的稳定性会越好。但是在我们的实验中出现了完全相反的结果。为此, 我们利用分子模拟, 红外, 小角 X 光光散射, 单分子力谱以及万能拉伸机等仪器设备, 在多个尺度上研究了这种反常现象背后的结构与性能的联系。初步探究了这些环状结构单体在热塑性聚氨酯弹性体中保护硬相区结构的机理。

关键词: 聚氨酯; 小角 X 光散射; 红外; 微相分离; 氢键

高性能自修复弹性体的力学性能与粘弹行为研究

彭燕¹, 黄光速¹, 郑静¹, 吴锦荣^{1*}

四川大学高分子科学与工程学院, 高分子材料工程国家重点实验室, 成都 610065

为了实现自修复性能, 需要在弹性体中构筑氢键、配位键、离子键和 π - π 作用等动态键, 这些动态键虽然可以赋予弹性体较高的自修复效率, 但是其键能较低, 使得弹性体的力学性能较差 (拉伸强度往往低于 4MPa, 断裂韧性往往低于 $1\text{kJ}/\text{m}^2$)。为了克服该问题, 我们从可逆/不可逆杂化网络和相分离诱导离子团簇两个方面对自修复弹性体的力学性能进行深入研究。一方面, 利用二元胺和丙烯酸通过迈克尔加成反应和缩合聚合制成一种超支化分子, 在自修复网络中引入共价键网络, 克服了动态网络和共价网络极性相差大而出现相分离的问题。该弹性体中酰胺键形成氢键网络, 支化点形成共价键网络。另一方面, 选取长侧基的丙烯酸酯为主单体, 以带相反电荷的丙烯酸和甲基丙烯酸 N,N -二甲基氨基乙酯作为共聚单体, 采用一锅法制备出高强度的自修复橡胶。克服了其他离子键因离子络合太快而析出并沉淀的问题。该橡胶中带相反电荷单体之间形成动态的离子键, 动态离子键在相分离驱动力作用下形成大小不同的离子团簇。氢键或离子键的键能较小, 在材料形变过程中优先断裂, 使得材料在由小到大的应变下均有大量牺牲键破坏, 耗散能量, 从而显著提高橡胶的力学强度 (30 MPa) 和断裂韧性 ($30\text{KJ}/\text{cm}^2$)。而且, 氢键和离子键可以络合和解络合, 使得材料具有优异自修复性能 (修复效率 80%)。此外, 氢键和离子键的动态特性使得材料具有显著的应变速率依赖性, 通过该特征, 可以进一步获得动态网络的松弛时间。

关键词: 弹性体; 自修复; 力学性能; 粘弹行为

通过硬核限域提高聚离子液颗粒的电流变响应与温度效应

尹剑波** 雷琦 刘宇驰 赵晓鹏

(西北工业大学理学院智能材料实验室, 西安 710129)

摘要

电流变液是一种能对外电场刺激做出流变性能变化的智能流体, 具有响应快速、变化可逆、连续可调等优点, 因而在机械控制、机器人、人工肌肉等领域有着广阔的应用前景。聚电解质是最具实用化前景的电流变材料之一, 其主链或侧基上带有可离子化基团, 电场作用下反离子局域迁徙诱导颗粒极化, 产生电流变效应。1980年代, 第一代基于传统聚电解质的商品化电流变液问世, 代表体系有聚苯磺酸钠、聚甲基丙烯酸锂以及壳聚糖离子衍生物。然而, 激活它们的电流变效应需要吸附少量水来降低反离子的解离能, 但吸附水会引起材料热稳定性变差、抗击穿场强降低、电化学腐蚀等问题。1994年德国科学家开发出第二代聚电解质电流变材料, 该体系的活性成分由玻璃化转变温度低于室温的聚氧乙烯溶解金属盐构成(简称PEO-M⁺)。由于给电子的醚氧基与金属离子的作用弱于传统聚电解质中的羧酸根、磺酸根等基团, 所以干态PEO-M⁺便可发生离子解离和局域迁徙, 产生电流变效应。但是由于PEO分子本身有亲水性, 该体系对湿度仍敏感, 耐久性不佳, 制约了其应用[1]。

2014年我们开拓了一种分子结构本身便具有疏水性的聚离子液基聚电解质电流变新体系[2]。不同于前两代, 该体系的可离子化基团由大尺寸的氟化有机或长链烷基多原子型阴阳离子构成, 这种结构不仅使聚离子液具有天然疏水性, 还可弱化阴阳离子间静电作用。这样即使颗粒处于易于造粒的干燥玻璃态, 反离子也能在电场下解离和迁徙, 产生电流变效应[3,4]。然而, 大尺寸氟化有机离子作为载流子也会给体系带来塑性, 使聚离子液电流变效应的温度敏感性提高。通过交联或用小尺寸的无机反离子取代大尺寸有机反离子可以减缓温度敏感性, 但电流变效应会退化[4,5]。

本报告介绍了我们的最新进展, 即制备了一种具有无机硬核和聚离子液壳层的核壳颗粒, 我们发现通过核壳结构不仅可以提高聚离子液颗粒的界面极化强度和电流变响应, 而且硬核产生的限域效应可以显著提高聚离子液电流变性能的温度稳定性。

参考文献

- [1] Bloodworth, R. *Electrorheological Fluids*; Tao, R., Roy, G. D. Eds.; World Scientific: 1994; pp 67
- [2] Dong Y. Z., Yin J. B., Zhao X. P. *J. Mater. Chem. A*, 2014, 2, 9812.

- [3] Dong Y. Z., Liu Y., Zhao X. P., Yin J. B. *J. Phys. Chem. B* 2017, 121: 6226
- [4] Dong Y. Z., Wang B, Xiang LQ, Zhao X. P., Yin J. B. *Polymer* 2017, 132: 273
- [5] LiuY., Yuan J. H., Dong Y. Z., Zhao X. P., Yin J. B. *Soft Matter*, 2017,13, 1027.

三维单分子荧光追踪研究胶体球在受限空间内的受限动力学行为

王大鹏*, 陈继忠

中国科学院长春应用化学研究所高分子物理与化学国家重点实验室, 130022, 长春

高分子物理与化学国家重点实验室最近搭建了单分子荧光成像平台, 并发展了一系列高通量单分子追踪技术和算法, 这使我们能够在对在短时间内对大量荧光分子进行三维成像¹。这些高通量单分子实验可以从单个分子的角度去解析界面或受限空间内动力学搜索过程、高分子构象以及各种动态行为。利用这些单分子荧光技术, 辅以计算机模拟手段, 我们研究了高分子胶体在受限反蛋白石结构内的受限扩散和逃逸行为。我们发现高分子胶体颗粒在反蛋白石六边形中空腔体结构中呈现经典的受限扩散行为, 表现在短程为布朗运动, 中程受限, 长程又表现布朗扩散。球与腔内部存在强烈的流体力学相互作用, 导致扩散速率变慢。我们发现单个高分子胶体球可以作为结构探针, 在不同的腔内穿梭, 因此不但可用来原位表征反蛋白石结构, 而且可以研究高分子受限扩散中的逃逸问题。我们通过改变逃逸孔径尺寸, 来研究其对瞬时逃逸过程的影响。我们发现流体力学对逃逸过程有严重影响, 能使得逃逸孔径变窄, 从而阻挡胶体颗粒的逃逸。结合计算机模拟, 我们详细分析了这个瞬时的过程的细节, 发现流体力学从三个方面影响胶体逃逸: 1. 球与强直接的长程相互作用使得胶体感受到的孔径变窄; 2. 胶体在准备穿孔的初始阶段存在涡流, 使得穿孔几率下降; 3. 即使胶体球成功穿孔, 在穿过过程中胶体周围溶剂分子存在逆流, 减慢穿孔速率。我们的结果从从微观的分子水平阐述各种因素对粒子和高分子逃逸行为影响的物理机制。我们期待这些工作使得人们对高分子受限扩散运动有更加清晰的物理景象。

参考文献:

1.D. Wang, et al, *Appl. Phys. Lett.* **2017**, 110, 211107.

运用昂萨格原理研究黏弹性液体

周嘉嘉^{*1,2}, 土井正男²

¹ 化学学院, 北京航空航天大学, 北京市海淀区学院路 37 号, 100191

² 软物质物理及应用中心, 北京航空航天大学, 北京市海淀区学院路 37 号, 100191

黏弹性液体有很多不同于简单牛顿液体的性质。圆柱形的牛顿液体是不稳定的。在表面张力的驱动下, 圆柱会分解为若干个球形液滴。如果换成黏弹性液体, 液滴之间会有一条细丝相连, 而细丝具有一定的稳定性, 形成串珠状结构。我们运用昂萨格原理推导了圆柱形黏弹性液体的时间演化方程, 从动态相分离的角度解释了串珠状结构形成过程。

关键词: 黏弹性液体 昂萨格原理

聚甲基丙烯酸-n-酯 (PnMA) 与磺化苯乙烯钠盐自由离子共聚体系的动力学行为研究

吴世龙, 陈全*

(吉林省长春市人民大街 5265 号中国科学院长春应用化学研究所,130022)

*Email: qchen@ciac.ac.cn

摘要: 我们利用可逆加成-断裂链转移 (RAFT) 制备了四个系列的非缠结甲基丙烯酸酯(甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸己酯、月桂醛甲基丙烯酸酯)自由共聚磺化苯乙烯钠盐 P(nMA-r-ssNa)样品, 每个系列样品离子浓度均跨越了缔合高分子溶胶凝胶转变区域。通过利用可逆凝胶理论模型拟合线性粘弹性 (LVE) 我们发现, 甲基丙烯酸甲酯系列样品的松弛活化能明显低于其他样品。利用 X-ray 散射, 我们发现甲基丙烯酸甲酯系列样品在离子含量较低时, 没有离子聚集峰的出现, 而对于相同的离子浓度, 甲基丙烯酸丁酯及侧基更长的样品系列中可以明显地观测到离子聚集峰; 通过宽频介电谱仪, 我们发现甲基丙烯酸甲酯系列样品的链段的松弛峰强度显高于其他系列的样品; 这些结果均说明了高分子基体的极性对于离子聚集状态及流变行为的影响: 高极性的基体可以弱化离子聚集从而缩短体系从链段运动到离子解离的时间。

关键词: RAFT 聚合; 离聚物; X-ray 散射; 流变学; 活化能; DRS

参考文献

1. Quan Chen, Chongwen Huang, R. A. Weiss, and Ralph H. Colby. Viscoelasticity of Reversible Gelation for Ionomers. *Macromolecules*, 2015, 48, 1221–1230
2. Zhijie Zhang, Chang Liu, Xiao Cao, Longcheng Gao, and Quan Chen. Linear Viscoelastic and Dielectric Properties of Strongly Hydrogen-Bonded Polymers near the Sol–Gel Transition. *Macromolecules* 2016, 49, 9192–9202
3. Rubinstein, M.; Colby, R. H. *Polymer Physics*; Oxford University Press: New York, 2003.

硼砂 (Borax) 交联聚乙烯醇 (PVA) 的凝胶化行为: 静电排斥的作用

李京京, 陈全*

(吉林省长春市人民大街 5265 号中国科学院长春应用化学研究所,130022)

*Email:qchen@ciac.ac.cn

摘要: 本课题研究了静电排斥作用对 Poly(vinyl alcohol) (PVA) /Borax 溶液凝胶行为的影响, 我们研究了非缠结的 PVA 半稀水溶液中加入 Borax 盐后体系线性黏弹性的变化。Borax 可在水中解离生成电中性的 $B(OH)_3$ 分子和 $B(OH)^4-$ 阴离子 (反离子为钠阳离子), 后者可以与 PVA 形成单位点或双位点络合。通过研究线性黏弹性我们发现, 随着 Borax 浓度的增加, 凝胶逐渐形成。利用可逆凝胶模型对该溶液的线性黏弹行为定量分析得到了 Borax 形成链间有效交联点的数目。我们发现随着溶液中 Borax 浓度的增加, 形成有效交联点的离子份数逐渐减少¹, 这是由于 PVA 链上已经络合的离子 (如图示中的蓝色离子) 对于拟络合离子 (图中绿色离子) 的静电排斥作用造成的,^{2, 3} 该静电排斥作用会随着离子浓度的增加而增强。

缠结无规聚苯乙烯离聚物的粘弹性

曹晓, 陈全*

(吉林省长春市人民大街 5625 号长春应用化学研究所, 130022)

Email: qchen@ciac.ac.cn

离聚物由于其丰富的力学和电学性能, 在自修复材料, 智能响应材料和记忆材料等新型领域有着广泛的应用。在之前的工作中, 我们研究了非缠结离聚物的溶胶凝胶转变。通过结合凝胶点、Ginzburg 点和有效解离点, 我们改进了 Rubinstein 和 Semenov 的凝胶理论, 构筑了从非缠结高分子前驱体到溶胶形成、溶胶凝胶转变、直至最终凝胶完全的完整流变学理论, 并通过流变实验验证了该理论的有效性和普适性。^[1-2] 而在缠结缔和体系中含有链缠结产生的缠结网络和缔合作用产生的缔合网络, 使其松弛行为进一步复杂化(如 Fig. 1a 所示)。此前, Leibler 等人提出了粘结蠕动物理模型 (Sticky Reptation Model), 该理论很好的预测了缠结缔和体系的流变行为, 但其将缠结作用视为一种空间固定的拓扑限制, 而在真实的体系中, 该拓扑限制是随着周围链运动而变化的。因此, 我们将“双蠕动”的机制引入 Leibler 的理论, 提出了粘结双蠕动物理模型 (Sticky Double Reptation Model), 其预测结果如 Fig. 1b 所示: 当缔合数小于缠结数时 ($p < p_e$ 时), 体系表现单平台, 而当缔合数大于缠结数时 ($p > p_e$ 时), 体系表现双平台。^[3-4] 本工作中, 我们通过调节磺化缠结聚苯乙烯的磺化度来实现 (1) 缠结体系的凝胶化转变和 (2) 从单平台到双平台的转变, 具体结果将在墙报中报道。

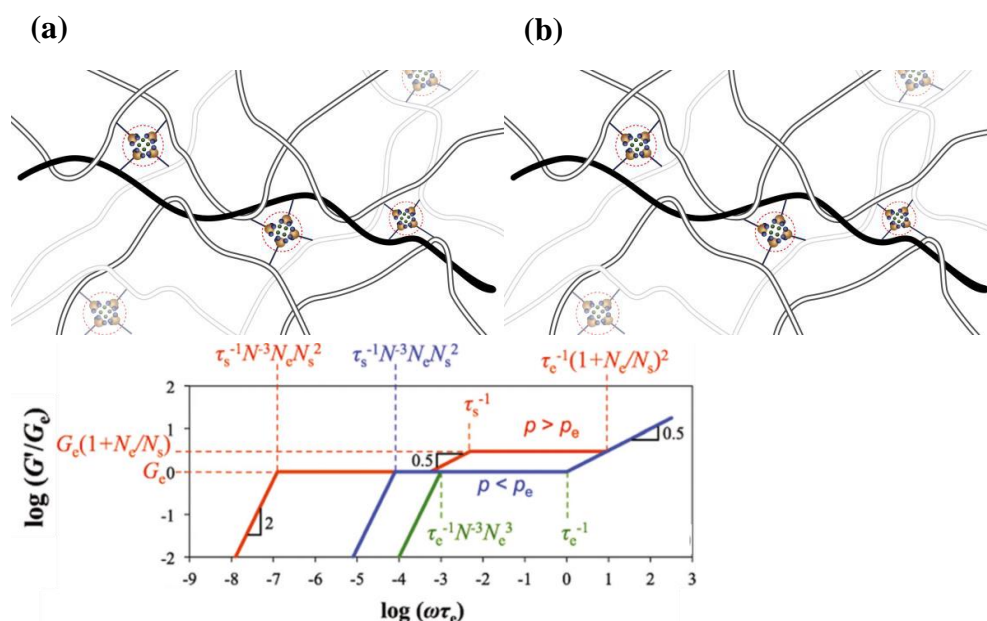


Fig. 1 (a) Schematic illustration of the entangled sulfonated polystyrene, where the black chain of focus is entangled and ion-associated by its surrounding white chains;

(b) Normalized storage modulus $G'(\omega)/G_e$ as a function of normalized frequency $\omega\tau_e$ for entangled ionomers having $p = 0$ (green curve), $p < p_e$ and $p > p_e$.

关键词：离聚物，缠结体系，线性粘弹性

参考文献

[1] Quan C, Chongwen H, R. A. Weiss, Ralph H. C. *Macromolecules* 2015, 48: 1221–1230.

[2] Zhijie Z, Chang L, Xiao C, Longcheng G, Quan C. *Macromolecules* 2016, 49: 9192–9202.

[3] 陈全. 含离子聚合物体系的动力学. *高分子学报* 2017, 8: 1220-1233..

[4] Quan C, Zhijie Z, Ralph H. C. *Journal of Rheology* 2016, 60: 1031-1040.

聚苯乙烯遥爪离聚物的拉伸行为研究

刘双, 陈全*

(吉林省长春市人民大街 5625 号,中国科学院长春应用化学研究所, 130022)

*Email: qchen@ciac.ac.cn

摘要: 通常在聚合物主链上引入少量的离子基团可以实现其产物离聚物力学性能的增强。关于离聚物的结构与性能的关系, 以及二者对离子浓度和离子种类的依赖性是当前缔合高分子领域研究热点。本实验通过 RAFT 聚合和离子中和滴定制备低分子量不同链长 ($M_n=3500, M_n=9200$) 的聚苯乙烯遥爪离聚物, 其高分子链末端的结合离子为羧酸阴离子, 反离子为钠 (Na) 或铯 (Cs) 阳离子。通过共混, 我们制备了不同比例含钠和铯混合离子的遥爪离聚物。通过研究含单一离子离聚物和混合离子离聚物样品的线性黏弹性和非线性拉伸黏度, 我们讨论了由共混产生的离子解离能分布和多尺度的能量耗散带来的样品拉伸行为的变化。

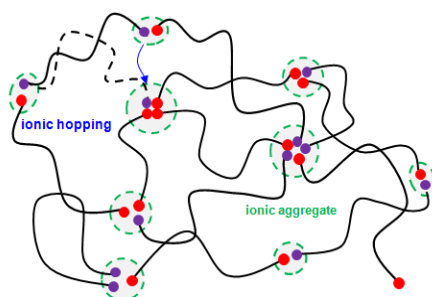


图 1. 共混离子遥爪离聚物微观结构示意图

关键词: RAFT 聚合; 遥爪离聚物; 拉伸流变

参考文献:

- [1] Quan Chen; Chongwen Huang; R. A. Weiss; R. H. Colby. Viscoelasticity of Reversible Gelation for ionomers. *Macromolecules*, 2015, 48 (4), 1221-1230.
- [2] Chongwen Huang; Quan Chen; R. A. Weiss. Nonlinear Rheology of Random Sulfonated Polystyrene ionomers: The Role of the Sol-Gel Transition. *Macromolecules*. 2016, 49 (23), 9203-9214.

聚-2-乙基吡啶 (P2VP) 与多金属氧簇 (POM) 复合体系的流变学行为研究

贺庆宾, 吴世龙, 陈全*

(吉林省长春市人民大街 5265 号中国科学院长春应用化学研究所,130022)

Email: qchen@ciac.ac.cn

摘要: 多金属氧簇是一类由前过渡金属通过多种桥氧键连接而成的一类金属簇, 具有多种拓扑结构, 多金属氧簇的直径大小介于 0.5-6nm 之间, 具有丰富的化学成分和多样的拓扑结构, Fig 1. 列举了经典的 Keggin、Dawson、Anderson、Lindqvist 等结构^[1]。

本研究通过在缠结的 P2VP 基体中引入多金属氧簇填充物, 制备了纳米复合样品。多金属氧簇表面的抗衡离子在溶剂中容易解离, 形成带有负电荷的多阴离子, 并通过与 P2VP 静电相互作用得到了均匀分散。通过研究不同填充浓度样品的线性黏弹性我们发现, 多金属氧簇不仅具有常规纳米填料的力学增强的特性^[2], 还由于其尺度低于高分子链的缠结尺寸而表现对 P2VP 基体缠结的“稀释”作用^[3]。

关键词: 纳米复合体系; 流变学; 多金属氧簇

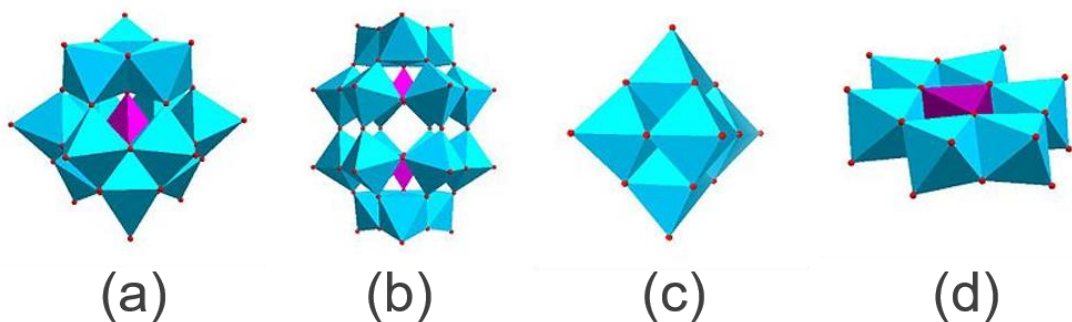


Fig 1. Some basic POM structures in polyhedral representation: (a) Keggin $[XM_{12}O_{40}]^{n-}$, (b) Dawson $[X_2M_{18}O_{62}]^{n-}$, (c) Anderson $[H_xXM_{12}O_{24}]^{n-}$, (d) Lindqvist $[M_6O_{19}]^{n-}$

参考文献

[1] Dimitris E. Katsoulis. A Survey of Applications of Polyoxometalates[J]. Chem. Rev. 1998,98(1), 359-388

[2] Stephen Z. D. Cheng. Molecular Nanoparticles Are Unique Elements for Macromolecular Science: From “Nanoatoms” to Giant Molecules[J]. Macromolecules, 2014,47 (4), 1221-1239

[3] Michael E. Mackay Effect of Ideal, Organic Nanoparticles on the Flow Properties of Linear Polymers: Non-Einstein-like Behavior[J]. *Macromolecules*, 2005,38(19), 8000-8011

通过传统剪切流变仪和石英晶体微天平仪研究聚 1 丁烯和聚 1 丁烯-乙烯共聚物的缠结松弛行为

刘畅¹, 陈全^{*1}, 杜滨阳^{*2}

(1.吉林省长春市人民大街 5625 号中国科学院长春应用化学研究所,130022 2.浙江大学高分子合成与功能化重点实验室高分子科学与工程系, 310027)

*Email: qchen@ciac.ac.cn, duby@zju.edu.cn

我们结合传统剪切流变仪和石英晶体微天平仪[1]研究等规聚 1 丁烯 (PB) 和 1 丁烯-乙烯无规共聚物 (PBE) 的线性粘弹性。我们的测试频率跨越约 10 个数量级, 在结晶温度以上, 实现了对 PB 和 PBE 从 Rouse 松弛区域到末端松弛区域的测量。通过双蠕变模型[2]对线性粘弹性曲线进行拟合, 我们定量得到, 链段松弛时间和缠结分子量随乙烯含量的变化: 随乙烯含量增加, 链段松弛时间和缠结分子量降低。随乙烯含量增加, 链段松弛时间的降低表明了乙烯的增塑作用; 而缠结分子量的降低表明了乙烯的引入增加了分子链的柔性。

关键词: 聚1丁烯; 线性粘弹性; 双蠕变模型

参考文献

- [1] L. Szanto, R. Vogt, J. Meier, D. Auhl, E. Van Ruymbeke, C. Friedrich, Entanglement relaxation time of polyethylene melts from high-frequency rheometry in the mega-hertz range), *J Rheol* 61(5) (2017) 1023-1033.
- [2] Q. Chen, Z.J. Zhang, R.H. Colby, Viscoelasticity of entangled random polystyrene ionomers, *J Rheol* 60(6) (2016) 1031-1040.

棒状填料剪切增稠流体的流变行为探究

周天宇, 郭宝华, 徐军*

清华大学化学工程系, 北京 100084

*(电子邮箱: jun-xu@mail.tsinghua.edu.cn)

剪切增稠流体在一定剪切速率范围内, 随剪切速率的增大, 粘度迅速增加。剪切增稠流体因其独特的流变行为而在个人防护领域广受关注, 是一种优异的能量吸收材料: 当流体受到低剪切时, 处于低粘度状态时, 也就是一些日常使用的情况时, 具有优良的流动性; 受到冲击后, 粘度迅速升高, 具有非常强的能量吸收效果。¹

为研究剪切增稠流体在能量吸收领域的应用, 本课题组制备了一种含有棒状填料的剪切增稠流体。高填料浓度 (30 wt%) 样品的临界剪切速率为 0.06 s^{-1} , 粘度为 $260 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ 。在 $0.1\text{-}0.5 \text{ s}^{-1}$ 的剪切速率范围内, 剪切增稠效果显著, 最高达到近 $30000 \text{ Pa}\cdot\text{s}$, 增加了 100 倍以上 (Figure 1)。在粘度的“最高点”, 由于第一法向应力差与剪切应力量级相近, 样品的弹性效应显著, 可能因层间滑移而导致测试结果失真。在该剪切增稠体系中, 第一法向应力差伴随着剪切增稠而由负值变为正值。分析曲线可知, 粘度增稠曲线的拐点基本对应着第一法向应力差的正负转折点, 转折点前后的剪切增稠机理是否存在差异, 还有待深入研究。

Viscosity - Shear Rate: Different Concentration of Fillers

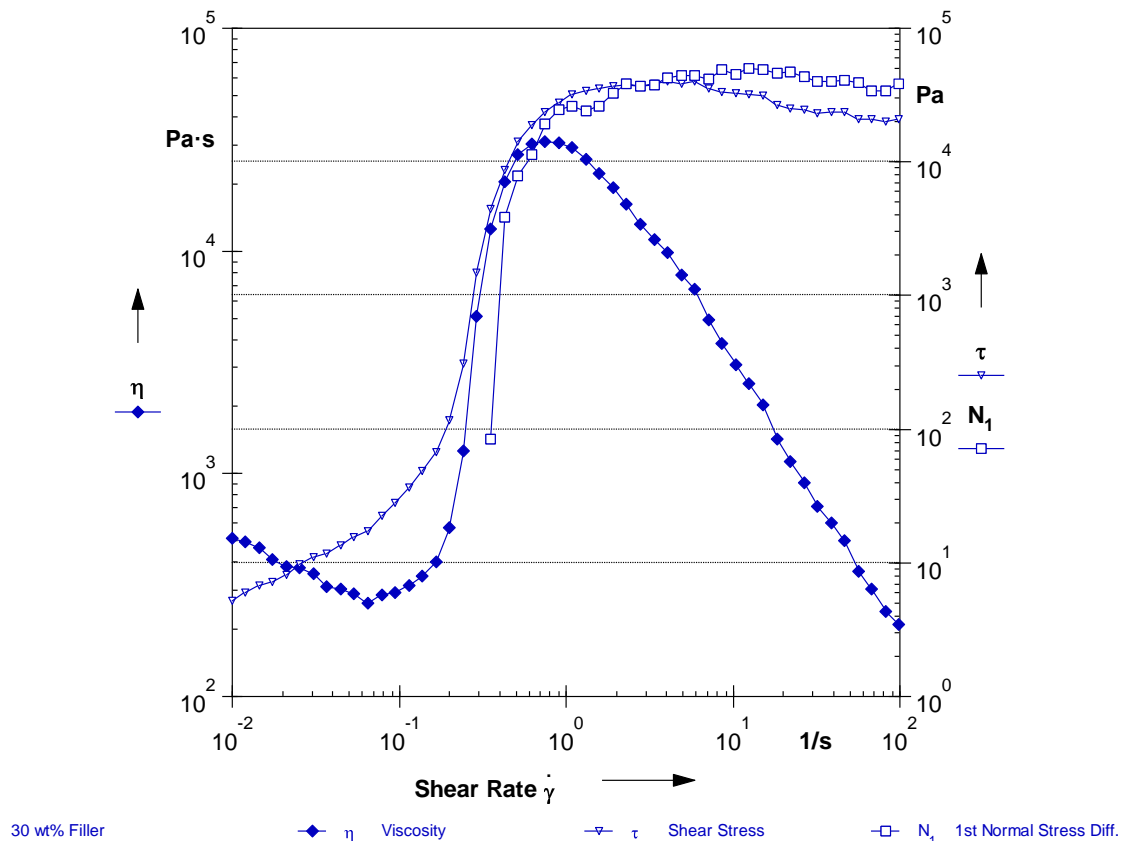


Figure 1 样品 (30 wt% 填料) 的稳态测试结果

Laun H M, Bung R, Schmidt F. Rheology of extremely shear thickening polymer dispersions (passively viscosity switching fluids)[J]. Journal of rheology, 1991, 35(6): 999-1034

牛奶/羧甲基纤维素钠(CMC)体系的流变和介电行为

刘媛, 赵孔双*

北京师范大学化学学院, 北京市海淀区新街口外大街 19 号, 100875

The rheological and dielectric behavior of milk / sodium
carboxymethyl cellulose (CMC) system

Yuan Liu, Kongshuang Zhao*

College of Chemistry, Beijing Normal University, 100875, China

牛奶在加热条件下容易使得蛋白变性产生絮凝;^[1]因此, 食品工业中常加入多糖类物质如 CMC 作为乳化稳定剂^[2], 而加入 CMC 会改变体系的流变和介电行为。我们利用流变和介电方法研究温度对牛奶/CMC 体系流变和介电行为的影响, 结果如下, 图 1a 体系在低频处的 $\tan\delta(=G''/G')$ 值随着温度的升高而增大至大于 1, 表明体系中的能量耗散逐渐由粘性流动能量占主导; 在 CMC 浓度为 $2.5\text{mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ 体系中, 当温度达到 328.15K 时, 在测量频率范围内, 体系的 $\tan\delta > 1$, 即 $G'' > G'$, 且在低频和高频处, $\tan\delta$ 都异常增大, 这可能是由于体系的 CMC 浓度低, 没有交结缠绕形成网络结构如图 2a, 温度升高使得 CMC 单链完全形成塌缩球团, 导致相分离如图 2b, 因此体系的 $\tan\delta$ 值异常增大。而当体系的 CMC 浓度达到 $5.0\text{mg}\cdot\text{mL}^{-1}$, CMC 分子可能已经交结缠绕形成网络结构, 将部分酪蛋白胶束分子困在网络结构中如图 2c, 因此当温度升高仍有部分缠结网络结构存在如图 2d。此外, 图 1b 中显示体系的直流电导率随温度的升高而提高, 且随 CMC 浓度的提高也逐渐呈现一个上升的趋势, 而 CMC 浓度为 $2.5\text{mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ 的体系在 288.15K 和 328.15K 时除外。以上分析说明在中性条件下, CMC 不适用改善牛奶体系的热稳定, 为了防止 CMC 分子和乳制品的酪蛋白胶束之间相互排斥而产生相分离, 应避免在中性条件下使用 CMC 尤其是低浓度的 CMC 改善乳制品的热稳定性。

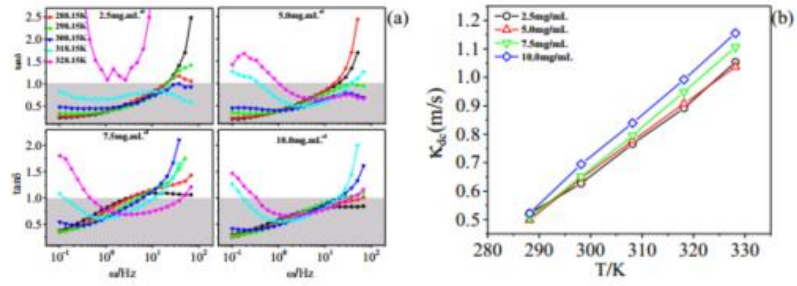


图 1. 不同 CMC 浓度体系流变和介电性质的温度依存性, (a) $\tan \delta$; (b) 直流电导率

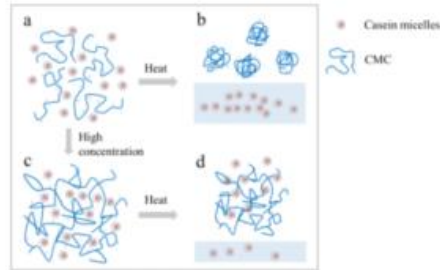


图 2. 温度和 CMC 浓度对体系微观结构的影响

参考文献:

- [1]. Dalgleish, D.G. and M. Corredig, *Annual review of food science and technology*, 2012. 3: 449-467.
- [2]. Du, B., et al., *Food Hydrocolloids*, 2009. 23(5): 1420-1426

羧甲基纤维素钠(CMC)对不同品种鲜奶流变性质的影响

刘媛, 孙雪萍, 赵孔双*

北京师范大学化学学院, 北京市海淀区新街口外大街 19 号, 100875

The influence of sodium carboxymethylcellulose(CMC) on the rheological of milk

Yuan Liu, Xueping Sun, Kongshuang Zhao*

College of Chemistry, Beijing Normal University, 100875, China

在乳制品中加入羧甲基纤维素钠 (CMC) 会影响其流变性质、物理稳定性等[1-2], 从而影响其口感和稳定性。我们通过黏度测量探究不同质量分数的 CMC 对不同种类奶液流变性质, 剪切应力-剪切速率曲线结果显示, 这六种鲜奶体系的内摩擦力 $\tau_0=0$ 并且流态特征系数 $n<1$, 表明这六种鲜奶体系均为假塑性流体。黏度-剪切速率的研究结果显示鲜奶体系的黏度都随 CMC 添加量的增加而增加, 且在同一剪切速率下, CMC 添加量对六种鲜奶体系黏度的影响程度不同, 其对山羊奶的黏度影响程度最大, 其次是牦牛奶, 水牛奶, 脱脂牛奶, 而对骆驼奶的影响程度最小如图 1, 由于不同鲜奶的组分和 pH 值不同, 其中山羊奶的 pH 最大, 呈中性, 而骆驼奶的 pH 最小, 呈酸性, 表明 CMC 对鲜奶黏度的影响程度受鲜奶的组分和理化性质的影响

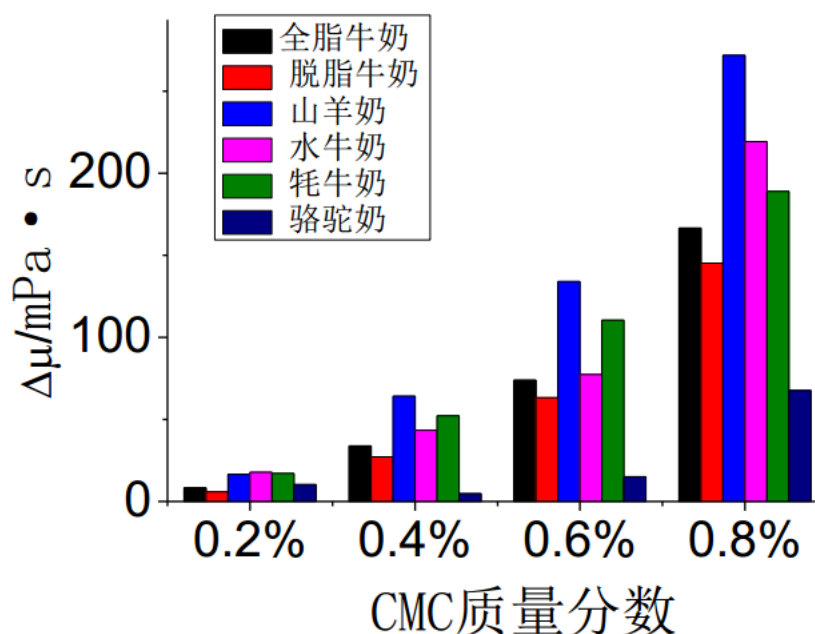


图 1. 频率为 $182s^{-1}$ 时, CMC 增加量对不同品种鲜奶黏度的影响

参考文献:

[1] Juan Wu, Baiqiao Du, Jing Li, et al.. *LWT-Food science and technology*[J], 2014,56(02): 370-376.

[2] Nafise Karimi, Ali Mohamadi Sani, Rezvan Pourahmad. *Food Measure*[J], 2016(10): 396-404.

*感谢国家自然科学基金资助项目(No. 21673002, 21473012, 21173025)资助

PNIPAM 与离子液体共聚物的温度响应性与电流变行为

潘俊梁, 刘迎丹, 王利民

燕山大学 材料科学与工程学院 亚稳材料制备技术与科学国家重点实验室

通过无规共聚将温度敏感的聚(N-异丙基丙烯酰胺)(PNIPAM)与1-烯丙基-3-甲基咪唑氯盐([AMIm]Cl)共聚。1 共聚物颗粒在水中温度敏感的同时,在二甲基硅油中仍然保持其温度敏感性并且还具有优异的电流变性。通过扫描电镜,我们表征了其形貌,通过流变学研究我们表征了P(NIPAM-[AMIm]Cl)的电流变性能及其对温度的依赖性,发现其在高温下的弹性模量比在低温下增加约2.64倍,即使在交联后,温度对其性能仍然存在影响;通过对电流变液进行温度扫描,发现当温度升高时,存在液体-固体转变,并探究了由引起的固-液转变和温度依赖性的原因。结果表明,温度敏感性是由PNIPAM链段造成的。通过介电谱学的研究,我们探讨了温度对其性能提升的影响,发现当温度升高,减弱了高分子骨架对其反离子的束缚作用促进了由其迁移形成了更强的界面极化,颗粒之间增加的相互作用。2 同时,由于温度升高,颗粒的体积增加,间接地增加其体积分数,也有利于其性能的提升。

关键词: PNIPAM; 离子液体; 介电; 电流变

参考文献

1. Jain, K.; Vedarajan, R.; Watanabe, M.; Ishikiriya, M.; Matsumi, N., Tunable LCST behavior of poly(N-isopropylacrylamide/ionic liquid) copolymers. *Polymer Chemistry* 2015, 6 (38), 6819-6825.
2. Conrad, H.; Sprecher, A. F.; Choi, Y.; Chen, Y., The temperature dependence of the electrical properties and strength of electrorheological fluids. *Journal of Rheology* 1991, 35 (35), 1393-141

Dispersion and rheological property of nanoparticle polymer composites with different interaction

Wenzhi Cui¹, Wei Yu*¹

¹ School of Chemistry and Chemical Engineering, Shanghai Jiao Tong University,
Shanghai, China
*wyu@sjtu.edu.cn

Abstract

In recent decades, nanoparticle polymer composites have been researched deeply and widely due to its advantages in electricity, optics, acoustics, mechanics and so on. Though polymer-nanoparticle composites have been used widely in industry and daily life, two mainly challenges are existing in controlling the dispersion of nanoparticles in polymeric hosts and revealing the structure-property relationships. Recent researchers had declared that a delicate balance of entropic and enthalpic contributions to the total free energy directs the spatial distribution of nanoparticles and controls the macroscopic properties of materials.¹ Even if the interaction forces are in favor of nanoparticle dispersion, Agglomerate may still be found unless the correct processing strategy is adopted. Besides, mechanical forces, such as ultrasonic treatment and shearing, are not negligible during the dispersion. Several models about the structure-rheological relationships have already been suggested in the past decades based on different point of view, however none of them are suitable for all composite system.² It is necessary to have a better understanding of how cooperative interactions between polymer chains and nanoparticle surface could lead to unexpected behavior. Because the interaction between nanoparticles and polymer hosts are mediated by the ligands attached to the nanoparticle surface, polymer graft nanoparticles are widely used to study nanoparticle behavior and spatial distribution.

Keywords: nanoparticle polymer composites, polymer-nanoparticle interaction, dispersion, rheology

References

1. Michael E. Mackay et al. General Strategies for Nanoparticle Dispersion. *Science*. 2006, 311, 1740-1743.
2. Wei Yu et al. Structure and linear viscoelasticity of polymer nanocomposites with agglomerated particles. *Polymer*, 2016, 98, 190-200.

纳米网络体系在端羧基聚丁二烯橡胶中的动态行为研究

陈诗依, 俞炜*

(上海交通大学化学化工学院 流变学研究所, 上海 200240)

通讯联系人, E-mail: wyu@sjtu.edu.cn; 电话: 021-54743275

摘要:端羧基液体聚丁二烯橡胶 CTPB 具有优良的耐寒性和弹性, 良好的粘接性、耐水性和介电性, 广泛应用于固体火箭推进剂、胶黏剂和弹性体密封材料。然而由于其本身力学性能和耐溶剂性比较差, 使得其应用受到一定的限制, 只有通过物理或者化学方法对其改性才能提高其性能。我们从物理改性和化学改性两个角度加以研究, 物理改性角度, 利用 KH570 修饰 SiO_2 使得纳米粒子由亲水性变成亲油性, 然后填充到 CTPB 中形成 KH570- SiO_2 /CTPB 填充体系提高 CTPB 力学性能。化学改性角度, 利用异氰尿酸三缩水甘油酯 TGIC 与 CTPB 交联固化提高其耐溶剂性; 再利用 KH560 改性纳米二氧化硅使得纳米粒子表面富集环氧基, 环氧基与 CTPB 交联形成纳米网络结构。对于化学改性, 交联固化都形成了酯基, 再利用酯交换反应达到交联网络的动态效果, 最终提高 CTPB 力学性能、耐溶剂性等各项性能的同时能够动态可逆。

基于硼酸酯和碳酸酯酯交换反应制备 EVA 动态交联聚合物

程林, 俞炜*

(上海交通大学化学化工学院 流变学研究所, 上海 200240)

通讯联系人, E-mail: wyu@sjtu.edu.cn; 电话: 021-54743275

摘要: vitrimer 是一类新型的含有永久动态交联网络的类玻璃体塑料, 其兼具热塑性塑料和热固性塑料的优点。这类聚合物分子链间的化学键并非固定不变, 而是处于动态平衡, 使得这类新型塑料既具有优异的机械强度, 又能够在温度变化时实现可塑加工。我们首次利用 GC-MS 和核磁等方法证实了硼酸酯和碳酸酯小分子之间可以发生酯交换可逆反应, 将这一小分子可逆反应应用到乙烯-醋酸乙烯酯共聚物 (EVA) 材料中, 制备 EVA 动态交联聚合物 (EVA vitrimer), 以期实现这类聚酯材料的可重复循环使用。通过频率扫描、应力松弛等流变手段证实了 EVA 动态交联网络的存在, 并对其动态交联反应和性能展开了详细的研究。

屈服应力流体在大振幅振荡剪切流场中法向力行为的研究

刘志伟, 俞炜*

上海交通大学流变学研究所, 上海, 200240

*Email: wyu@sjtu.edu.cn

摘要: 在大振幅振荡剪切流场下(LAOS), 屈服应力流体在垂直于剪切面上具有法向力。该法向力主要由二部分贡献组成: 一是与振荡剪切无关的零次频信号 F_{n0} 和与振荡相关的偶次频信号 F_{n2} 等^[1]。但是, 对于屈服应力流体而言, F_{n0} 和 F_{n2} 在屈服转变过程中(应力分叉现象确定)^[2]变化并不清楚。因此本课题选取不同体系的屈服应力流体(主要包括体积分数为 80%和 90%的 8CB/PDMS 的浓乳液、体积分数为 77%和 80%的不同粘度下 silicone oil in water 浓乳液以及不同质量分数的 Carbopol 微凝胶)等, 在控应力与控应变的大振幅振荡剪切流场下系统的研究了不同频率下的 F_{n0} 和 F_{n2} 以及 F_{n2} 的弹性李萨茹曲线 (Fig. 1)等在屈服转变中的变化。

关键词: 法向力; 大振幅振荡剪切; 屈服应力流体; 固液转变;

参考文献

- [1] Nam JG, Ahn KH, Lee SJ, Hyun K. First normal stress difference of entangled polymer solutions in large amplitude oscillatory shear flow. *J Rheol* 2010;54:1243-66.
- [1] Yang K, Liu Z, Wang J, Yu W. Stress bifurcation in large amplitude oscillatory shear of yield stress fluids. *J Rheol* 2018;62:89-106.

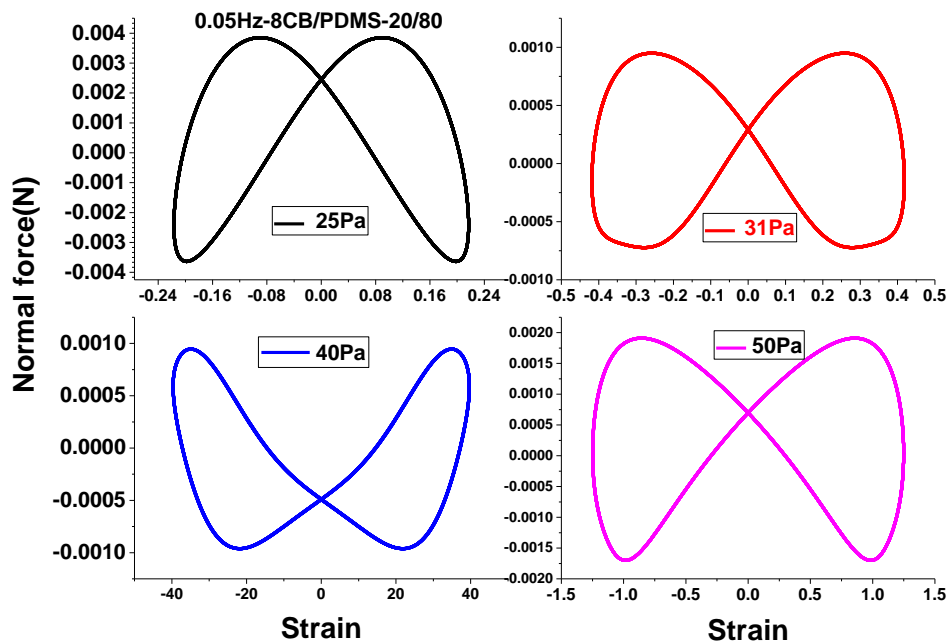


Fig. 1 Elastic Lissajous patterns of Normal force

具有三维形状的巨大分子的动力学

刘庚鑫

University of Akron

摘要:

一维的链状的高聚物的动力学可以抽象为受限于“管子”中的“蛇形运动”。对其动力学改变最大的因素之一是支化链的数目和长度,然而这依然是在一维链状高聚物的框架下的解读。

近年发展的巨型分子是软物质中的一个新类别,由相对刚性的分子纳米粒子相连而成,具有三维的形状。基于对巨型分子的流变学研究,我们提出巨型分子动力学概念并给出其动力学的框架:由巨型分子的直径决定其在本体的动力学。

(*Macromolecules*, 2017, 50: 6637)

1. 巨型分子直径超过临界直径($\sim 5\text{nm}$)时,巨型分子不再能够自由扩散,弹性模量平台没有低频终点;这与高分子链总是能够进行的蛇形运动形成明显对比。
2. 小于临界直径的巨型分子表现为类似于 **Zimm** 模型,而不是高分子短链的 **Rouse** 模型。
3. 利用氢键等物理作用使得小于临界直径的巨型分子络合成为超过临界直径的团簇时,弹性平台结束在氢键解络合的特征时间。

巨型分子的物理图像是一个包含着若干个由化学键连接的粒子的团簇。分析表明巨型分子的临界直径与随机一级相变理论解释玻璃化转变时的协同重排区域的临界值一致。这意味着有望通过测量不同巨型分子的动力学来探究玻璃化转变中不同大小的协同重排区域。

综上,巨型分子体系可以承担起沟通原子、分子体系,高分子体系和胶体体系的作用,将热系统与无热系统联系起来,并有助于对玻璃化的理解。

高分子氢键复合物纤维

杨曙光*

东华大学先进低维材料中心，纤维材料改性国家重点实验室
东华大学材料科学与工程学院，上海，邮编 201620

shgyang@dhu.edu.cn

将不同的组分引入到纤维，并且在高剪切大形变的加工条件下调控结构层次和相形态，是实现纤维不同功能和性能的有效途径。传统制备多组分纤维的方法是复合纺丝（**composite spinning**）和共混纺丝（**blend spinning**），在这两种纺丝方法中存在明显的分相过程。最近我们提出了利用高分子氢键复合物制备纤维的方法。首先抑制高分子链间的氢键，得到具有合适粘度和表面张力的均相溶液，将这一溶液挤入到凝固浴中使得高分子链间建立氢键，纤维成形。在高分子氢键复合物中，不同组分可以达到分子层面上的相容，高分子氢键复合物纤维展现出优异的性能。例如，聚氧化乙烯-聚丙烯酸氢键复合物纤维表现出高弹性和自修复性能。聚氧化乙烯高分子链非常柔顺，但是结晶性强，其材料不表现出高弹性。聚丙烯酸是无定型高分子，玻璃化温度高于 100°C，在室温下也不呈现高弹性。但二者氢键复合后，聚氧化乙烯的结晶被抑制，高分子链的柔顺性得以体现，同时又具有氢键的动态交联，纤维表现出高弹性。

参考文献：

- [1] Jiefu Li, Zhiliang Wang, Lingang Wen, Jing Nie, Shuguang Yang, Jian Xu, and Stephen Z. D. Cheng, Highly Elastic Fibers Made from Hydrogen-Bonded Polymer Complex, ACS Macro Lett. 2016, 5, 814–818
- [2] 刘德中, 李皆富, 黄文弢, 杨曙光. 高分子复合物纤维的研究进展. 高分子学报 2018, 445-455.

两性离子水凝胶涂层的制备和摩擦行为

申佳佳, 杜淼*, 宋义虎, 吴子良, 郑强

浙江大学高分子科学与工程学系, 浙江省杭州市浙江大学玉泉校区高分子楼 402,
310027

*E-mail: dumiao@zju.edu.cn

本文通过紫外光引发聚合, 制备了以两性离子单体甲基丙烯酸二甲基丙基磺酸胺乙酯 (SBMA)、中性单体丙烯酰胺 (AM)、弱电解质丙烯酸 (AAc) 为组分的单一网络和双重网络水凝胶涂层。通过元素分析、X射线光电子能谱分析、扫描电镜、能量色散X射线光谱等方法表征了水凝胶的组成和基本结构, 并用拉伸-压缩测试仪、TA-ARG2流变仪、接触角测试仪等方法表征了不同组成的水凝胶的表面亲水性、力学强度和摩擦性能, 研究发现单一网络水凝胶的强度较弱, 且耐盐性较差, 此外两性离子单网络水凝胶具有温度敏感性, 双重网络水凝胶力学强度较优, 且相比于单一网络水凝胶, 双重网络具有更好的温度稳定性和耐盐性, 此外还具有优良的减阻效果。

丁腈硫化胶 Mullins 效应的能量损耗

李志云, 宋义虎*, 郑强*

高分子合成与功能构造教育部重点实验室, 浙江大学高分子科学与工程学系, 杭州, 310027

*Email: s_yh0411@zju.edu.cn, zhengqiang@zju.edu.cn

摘要: 粒子填充橡胶体系的 Mullins 效应反映在循环载荷下的力学行为, 数十年来受到广泛关注, 但机理仍存在巨大争议^[1]。本研究将定速拉伸 Mullins 效应所对应的机械能损耗分为可逆与不可逆两部分, 定量分析了交联度、炭黑含量对丁腈胶硫化体系机械能损耗及其回复情况的影响。研究表明: (1) 可逆能量损耗由橡胶相微观应变决定, 可能由非理想交联网络自由末端摩擦所决定; (2) 不可逆能量损耗由橡胶相微观应变和填料含量决定; (3) 在较长时间范围内, 初次拉伸所造成的能量损耗基本可完全恢复, 说明硫化胶的能量损耗本质上是由橡胶相黏弹形变所产生的。

关键词: Mullins 效应; 能量损耗

参考文献

[1] Q. Guo et al. *International Journal of Plasticity* 101 (2018) 106–124

Energy dissipation in the Mullins effect of NBR vulcanizate

Zhiyun Li, YH Song*, Qiang Zheng*

Department of Polymer Science and Engineering, University of Zhejiang, Hangzhou,
310027

Abstract: The Mullins effect of filled vulcanizates has attracted wide attention for its use to reflect the mechanical property during cyclic deformations. However, the mechanisms of this effect are still ambiguous. In this work, we divide the dissipation energy generated during constant-velocity cyclic deformations of filled NBR vulcanizates into a reversible and an irreversible loss part and quantitatively analyze the change of dissipation energy and its recovery with respect to crosslinking degree of the rubber phase and content of carbon black. The results show that (1) the reversible energy loss can be superposed well onto a master curve determined by the microscopic strain of the rubber phase, suggesting a cause involving in the friction of free chains dangling from the rubber network; (2) the irreversible part is related to both the microscopic strain of the rubber phase and the content of carbon black, revealing a secondary origination from the filler and interface; (3) the energy dissipation in the first stretch can basically recover after a long time conditioning of the stretched vulcanizates, revealing that the energy dissipation is essentially related to the viscoelastic deformation of the rubber phase in the vulcanizates.

Keyword: Mullins effect; Energy dissipation

聚乙烯亚胺-聚甲基丙烯酸高强度物理水凝胶

李琛煜, 吴子良*, 郑强

近年来, 研究者们开发了多种高强度水凝胶, 极大的拓展了水凝胶作为一种结构材料在医疗、工程等领域中的应用^[1,2]。高强度水凝胶的力学增强机制通常与聚合物分子内、分子间非共价键的破坏与重建相关^[2-5]。氢键在水中稳定性差, 合成基于氢键作用的高强度水凝胶仍然具有挑战^[6-8]。聚乙烯亚胺 (PEI) 是一类主链和侧链上有大量氨基的支化型聚合物。通过将 PEI 溶解于丙烯酸 (AAc) 单体的二甲亚砜 (DMSO) 溶液, 随后引发聚合反应制得凝胶。由于 DMSO 是一种强氢键受体, 能够有效阻碍前期凝胶中氢键的形成, 水中进行溶剂交换后得到 PEI-PAAc 高强度物理水凝胶。PEI 链上的氨基作为氢键供体, 同时 PAAc 上的羧基作为受体在凝胶内部形成大量氢键, 大大提升了凝胶的力学强度, 其断裂应力、断裂伸长率、杨氏模量分别为 1-19 MPa、560-850%、1-70 MPa。同时该凝胶在室温下拥有良好的自回复性能, 其力学性能能够在 15 min 内完全恢复。

参考文献:

- [1] Zhang, Y. S.; Khademhosseini, A. *Science* 2017, 356, eaaf3627.
- [2] Zhao, X. *Soft Matter* 2014, 10, 672–687.
- [3] Zheng, S. Y.; Ding, H.; Qian, J.; Yin, J.; Song, Y.; Wu, Z. L.; Zheng, Q. *Macromolecules* 2016, 49, 9637.
- [4] Tian, Y.; Wei, X.; Wang, Z. J.; Pan, P.; Li, F.; Ling, D.; Wu, Z. L.; Zheng, Q. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2017, 9, 34349.
- [5] Sun, J. Y.; Zhao, X.; Illeperuma, W. R. K.; Chaudhuri, O.; Oh, K. H.; Mooney, D. J.; Vlassak, J. J.; Suo, Z. *Nature* 2012, 489, 133–136.
- [6] Hu, X.; Vatankhah-Varnoosfaderani, M.; Zhou, J.; Li, Q.; Sheiko, S. S. *Adv. Mater.* 2015, 27, 6899–6905.
- [7] Dai, X.; Zhang, Y.; Gao, L.; Bai, T.; Wang, W.; Cui, Y.; Liu, W. *Adv. Mater.* 2015, 27, 3566–3571.
- [8] Wang, Y. J.; Li, C. Y.; Wang, Z. J.; Zhao, Y.; Chen, L.; Wu, Z. L.; Zheng, Q. *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.* 2018, published online, DOI: 10.1002/polb.24620.

高强度卡拉胶/壳聚糖水凝胶薄膜

虞海超, 张翮, 任科峰, 吴子良*, 郑强

浙江大学高分子科学与工程学系, 高分子合成与功能构造教育部重点实验室, 杭州 310027

本文介绍了一种天然多糖基高强度水凝胶薄膜的制备方法^{1,2}。卡拉胶(-CG)分子链上存在硫酸酯键, 其溶液带负电, 壳聚糖(CS)经质子化后其溶液带正电。通过将不同比例的卡拉胶溶液和质子化壳聚糖溶液混合, 形成聚离子复合物, 再经过溶剂蒸发, 得到干态薄膜, 最后将所得的干膜在纯水中溶胀, 达到平衡, 即得到卡拉胶/壳聚糖(-CG/CS)水凝胶薄膜。该水凝胶薄膜膜厚为40-60 μm , 含水量为48-88 wt%。该水凝胶中同时存在的分子间氢键与离子键, 使其具有优异的力学性能(拉伸断裂应力为2.0-6.7 MPa, 断裂应变为80-120%)及回复性能。该水凝胶还具有优异的生物相容性和抗细胞黏附性能。该水凝胶薄膜制备简单, 原料绿色, 且具有与人体硬脑膜相匹配的机械性能³, 有望作为人造硬脑膜和手术中的隔膜材料。此外, 利用多种非共价键协同作用来制备高强度天然高分子水凝胶的设计原理也能够应用于其他体系, 拓展高强度水凝胶薄膜在组织工程等领域的应用。

关键词: 壳聚糖; 卡拉胶; 水凝胶薄膜; 高强度; 抗细胞黏附

1. H. C. Yu, H. Zhang, K.-F. Ren, Z. Ying, F. Zhu, J. Qian, J. Ji, Z. L. Wu*, Q. Zheng, Ultrathin -carrageenan/chitosan hydrogel films with high toughness and anti-adhesion property, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2018, 10, 9002-9009.
2. F. Zhu, H. C. Yu, W. Lei, K. Ren, J. Qian, Z. L. Wu*, Q. Zheng, Tough polyion complex hydrogel films of natural polysaccharides, *Chinese Journal of Polymer Science*, 2017, 35, 1276-1285.
3. Vandenabeele, F.; Creemers, J.; Lambrechts, I. Ultrastructure of the human spinal arachnoid mater and dura mater. *J. Anat.* 1996, 189,417-430.

炭黑/天然胶复合材料的流变行为

许仲甲, 宋义虎*, 郑强

高分子合成与功能构造教育部重点实验室, 浙江大学高分子材料与工程学系, 杭州, 310027

*Email: s_yh0411@zju.edu.cn

炭黑填充胶的补强和非线性粘弹响应机理研究, 是我国橡胶产业迈向高端化、精细化的重要基础。然而, 目前国际上对炭黑填充胶补强机理仍未形成统一的认识。人们主要关注粒子网络[1]与粒子-橡胶界面相互作用[2]对填充体系粘弹行为的影响, 多忽视了基体的黏弹性贡献[3], 缺乏有关基体分子松弛与填充体系流变行为关系的系统研究。本文制备了一系列填料含量和基体交联密度的炭黑/天然胶复合材料, 对比研究填料浓度和基体松弛对混炼胶、硫化胶黏弹性的影响; 通过动态流变测试系统研究填料含量与基体交联密度对流变行为的影响。结果表明, 交联体系具有良好的模量回复性能; 填料含量和交联密度的增加均使线性黏弹区缩短, 且二者对橡胶补强具有协同作用。

关键词: 炭黑填充天然橡胶、硫化胶、非线性黏弹性

参考文献

- [1] Payne A R. The dynamic properties of carbon black-loaded natural rubber vulcanizates. Part I[J]. Journal of Applied Polymer Science, 1962, 6: 57-63.
- [2] Smit P P A. The glass transition in carbon black reinforced rubber[J]. Rheologica Acta, 1966, 5: 277-283.
- [3]甘顺昌. 高填充炭黑/天然橡胶混炼胶及其凝胶的非线性黏弹行为研究[D]. 浙江大学, 2016.

The rheological behavior of carbon black filled natural rubber

Zhongjia Xu, YH Song*, Qiang Zheng

MOE Key Laboratory of Macromolecular Synthesis and Functionalization,
Department of Polymer Science and Engineering, Zhejiang University, Hangzhou
310027, China

Abstract: The research on the mechanisms of reinforcement and nonlinear viscoelastic responses is an important foundation for China's rubber industry to move towards high-end and fine industrialization. However, the reinforcement mechanism has been in great dispute nowadays. While researchers tend to pay more attention to influence of filler network and interface effect on viscoelastic behavior of filled vulcanizates, the contribution of the rubber phase especially its filler loading-interfered viscoelasticity to the reinforcement and nonlinearity is usually ignored. At the same time, the relationship between the matrix relaxation and the rheological behavior of the vulcanizates is still lack of a systematic research. We herein prepare a series of carbon black filled natural rubber (CB/NR) vulcanizates with varying CB concentrations and crosslinking densities to investigate the systematically. The results show that the vulcanizates have good modulus recovery properties while increasing CB concentration and crosslinking density tend to shorten the strain amplitude of the linear viscoelasticity regime. Furthermore, the CB concentration and crosslinking density have a synergistic effect on rubber reinforcement.

Keyword: carbon black filled nature rubber; vulcanizates; nonlinear viscoelasticity

炭黑填充天然橡胶体系的弱应变过冲行为

范心鹏，宋义虎*，郑强

浙江大学高分子科学与工程学系高分子合成与功能构造教育部重点实验室，杭州，
310027

*Email: s_yh0411@zju.edu.cn

在大幅振荡剪切 (LAOS) 实验中，纳米粒子填充橡胶体系伴随着应变软化而可能出现损耗模量 (G'') 的弱应变过冲 (Weak strain overshoot, WSO)。WSO现象在其他材料体系中也可能会出现，其微观机理尚不明确。本研究考察了天然橡胶混炼胶及其炭黑低填充体系的WSO行为，发现频率、温度、炭黑体积分数是影响WSO的三个关键因素，建立了WSO临界条件的“ ω - T - ϕ 相图”。预剪切应变实验和回复应变扫描实验表明，WSO强烈依赖于基体分子的松弛状态。研究结果对阐释WSO微观机理及粒子填充橡胶体系的非线性流变行为提供了新的思路。

基于荧光和流变方法的 GPAM 溶液热增稠行为研究

王梦杰 金磊 上官勇刚 郑强

(浙江大学高分子科学与工程学系 高分子合成与功能构造教育部重点实验室
杭州

310027, E-mail:shangguan@zju.edu.cn)

摘要 壳聚糖接枝聚丙烯酰胺 (GPAM) 水溶液能呈现热增稠行为。采用透射电镜 (TEM)、动态光散射 (DLS)、表面张力、¹H-NMR 探究了 GPAM 溶液的热增稠机理。发现热增稠可能缘于在加热时, GPAM 溶液中的氢键缔合体转变为疏水缔合体所导致。因为虽然缔合体尺寸虽然减小, 但其数量显著增多。为了更加直观地观测热增稠过程中, GPAM 溶液中缔合体的转变过程, 我们利用氨基与异硫氰酸酯基的反应, 将四苯基乙烯 (TPE) 接枝到 GPAM 上, 得到具有聚集诱导发光 (AIE) 性质的 GPAM-TPE。并用激光共聚焦显微镜直接观测 GPAM 溶液在热增稠过程中, 缔合体的尺寸与数量的变化, 进一步探究热增稠过程的分子机理。

基于磁场的主动式多粒子示踪

吴蔚彬 孙尉翔* 童真**

华南理工大学材料科学研究所 广州 510640

* mswxsun@scut.edu.cn

** mcztong@scut.edu.cn

为突破被动式多粒子示踪 (passive multi-particle tracking) “驱动力”不足带来的局限性,同时保留多粒子示踪法的优点,我们搭建了基于磁场的主动式多粒子示踪微流变系统。

该系统的顺利运作,需要满足以下条件: 1. 选用的探针粒子可受外场驱动; 2.外场满足驱动探针粒子的条件,并可实现同时驱动多个粒子; 3.外场装置与已有的仪器(荧光倒置显微镜)可以很好地配合使用。

如文初所述,系统是基于磁场运作的,故我们选择的粒子是经过表面修饰处理的超顺磁性 PS 粒子(球壳结构)。超顺磁性材料的特点是其磁性随外磁场的变化关系不存在磁滞现象,且磁化率远高于一般顺磁材料的磁化率,这使得粒子在介质中可以很好地响应外磁场,产生驱动力。事实上,只有将已被磁化的物质置于梯度磁场中,该物质才会受到“驱动力”。为满足搭建系统的第2点要求,我们就需要一个在观察区域内足够均匀的稳恒磁场(用于磁化探针粒子)与梯度磁场(提供驱动力)的叠加外场。我们的叠加外场由两组共轴的圆柱形铜线圈组成,其中一组线圈通入同向电流(亥姆霍兹线圈原理),作为稳恒磁场来源;另一组线圈通入反向电流,作为梯度磁场来源;两组线圈的匝数均为 750 匝,内直径为 40 mm,采用的铜线线径是 0.7 mm。这样,我们设计的叠加外场在两组线圈轴线中点处具有相对稳恒的磁场强度及梯度,而粒子示踪法观测的范围只有不到 0.1 mm²;叠加外场的均匀度在该观察尺度下已满足要求,理论上,观测区域内的所有粒子都将受到相同的驱动力。众所周知,铜线圈在通入电流工作时,产生的热量很大,为避免热流对实验的影响,我们采取了以下措施: 1.用来装载线圈的“载物台”由硬铝加工而成,并为其配备了简单的水冷装置,最大化自身散热能力; 2.载物台上配备简单帕尔贴控温系统,帕尔贴与玻片直接接触,通过控制帕尔贴的冷热面转换来实现对玻片的加热和冷却,达到控温的效果。

目前,我们已经达到同时驱动多个磁性粒子在磁场中运动的目的,即搭建了

基于磁场的主动式多粒子示踪微流变系统。实验中，每个 $6.4 \mu\text{m}$ 的超顺磁性粒子获得的驱动力大约为 0.01 pN 。

明胶溶液在不同流变仪和夹具下测量结果比较

汪晓岚 孙尉翔* 童真**

华南理工大学材料科学研究所 广州 510640

* mswxsun@scut.edu.cn

** mcztong@scut.edu.cn

明胶水溶液的流变性质对温度十分敏感的流体。处于接触浓度以上的明胶水溶液，在温度 $T < 40\text{ }^{\circ}\text{C}$ 范围内会随时间发生凝胶化转变。凝胶化速率随温度降低而增加。因此，温度控制对明胶水溶液的流变测量尤为重要。

我们在 TAARES-RFS、TAAR-G2 和 TAARES-G2 等流变仪上，分别采用了 Peltier 下平板、环境控制室 (ETC)、高级 Peltier 系统 (APS) 等控温方式，变换了不同尺寸和材料的锥板、平板以及同轴圆筒测量配件对相同批次和溶度的明胶进行了恒温的流变学测量。恒定温度选择范围在 $30\text{ }^{\circ}\text{C} \sim 40\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。测量内容为线性粘弹性频率扫描。每次实验换样三次获取平均值和标准差，发现不同的仪器、控温方式和夹具组合的测量结果差距甚大。例如，在相同的温度范围内，ARES-RFS 上的平板或锥板配合 Peltier 下平板的测量结果显示样品为凝胶态，而在 ARES-G2 的同轴圆筒配合 APS 的测量结果显示样品为液态。

为了解释上述观测，我们测量了下平板加热条件，上、下板温度差异，结合不同上板材料的导热系数，初步认为这些结果的差异与样品在测量时存在温度梯度分布有关。从目前测试的范围来看，只有使用同轴圆筒配合 APS 测量的结果可认为是可靠控温下的结果。

本研究表明，对于具有温度依赖液-固转变的样品，对温度十分敏感，下板加热式的控温手段会给此类样品的测量结果带来假象。

纤维素纳米纤维填充的聚乳酸/聚丁二酸丁二酯共混物的流变学

应泽人, 吴德峰*

扬州大学化学化工学院, 扬州市四望亭路 180 号, 225002

聚乳酸 (PLA) 和聚丁二酸丁二酯 (PBS) 是当今热门高分子材料, 具有良好的生物相容性以及生物可降解性, PBS 与 PLA 共混能够起到良好的增韧效果, 并且保持材料的完全降解性。纤维素纳米纤维 (CNF) 具有高强度、高长径比、生物可降解性, 可用于增强 PLA。

我们采用溶液共混法制备 PLA/PBS/CNF 三元共混材料, 研究 CNF 和 PBS 如何共同影响 PLA 的性能。PLA 和 PBS 是两相不相容体系, 非均相结构的产生会使高分子共混体系呈现出不同于均相高分子体系的流变行为, 因此, 不相容共混体系的流变响应可以作为“探针”来描述共混物内部的形态结构及其变化。由于共混物之间的相容性问题, 加入 PBS 会使得 PLA 的流变行为发生改变, 同时 CNF 的加入也会影响流变行为, PLA/PBS/CNF 三元共混物的流变学是一个有意义的研究课题。

关键词: 聚乳酸; 聚丁二酸丁二酯; 纤维素纳米纤维; 流变学

一种基于纤维素纳米晶的新型磁流变液

王元堃, 吴德峰*

扬州大学化学化工学院, 江苏扬州 225002

* dfwu@yzu.edu.com

磁流变液 (MRF) 是一种对磁场敏感、性能可控的新型智能材料。在无磁场作用时展现为牛顿流体特性, 一旦施加外磁场, 其特性可在毫秒级的时间里由牛顿流体转变为类固体特性, 具有一定的抗剪切屈服能力。纤维素纳米晶 (CNC) 由于特有的纳米尺寸、高比表面积、低密度和高强度等优点, 已经引起了纳米科技和纳米材料领域的广泛关注。

通过引入纤维素纳米晶, 可以提高磁流变液的稳定性、抗沉降性以及屈服应力。通过原位沉积法, 在纤维素表面引入磁性粒子, 制得不同比例的纤维素基磁性材料。施加外磁场, 对比纤维素基磁性材料、磁性粒子-纤维素混合物与磁性粒子的流变数据, 说明纤维素对磁流变液的影响, 分析引入高长径比材料对磁流变液的增强作用。

关键词: 磁流变、纤维素纳米晶

墨水流变性与书写性能的研究

何晓航、姚鹤忠、郭亨长*

上海晨光文具股份有限公司，上海市奉贤区 201406

*联系 E-mail: hcguo@mg-pen.com

摘要

乳化墨水，是一种应用于圆珠笔书写的多组分两相乳液体系，微观如图1所示。主要优点是书写润滑、安全环保和线迹耐候性较佳。本项目主要通过研究乳化墨水的流变性能等理化指标与书写应用性能的关系，探索稳定机理、性能控制及测评方法。

乳化墨水具有较低的表观粘度300~1500 cps (6r, 25°C)，在流变性能方面主要获得三方面评测方法。(1) 测试其剪切应力随剪切速率变化的流变曲线，并以 Hersogel-Bulkley 方程为模型 ($\tau = \tau_0 + K\dot{\gamma}^n$)，对曲线进行拟合，如图2，与中性墨水和油性墨水进行对比，得出表征乳化墨水书写性能的流变参数。其中 τ_0 为屈服值， K 为粘度的度量， n 为非牛顿性的度量，三者决定了笔芯静态滴积墨和书写润滑性等相关性能。(2) 测试墨水触变环面积，表征墨水内部结构破坏和恢复所需时间的长短，影响书写过程中积墨现象，如图3。(3) 以三段式方式模拟书写过程，测试书写过程墨水流变性能的变化，得到应用性能与理论模拟的关系，如图4。

通过实验研究，上述三种评测方法对书写应用性能评估，适用于滴积墨和润滑度性能等方面，对墨水配方开发和生产具有指导意义。

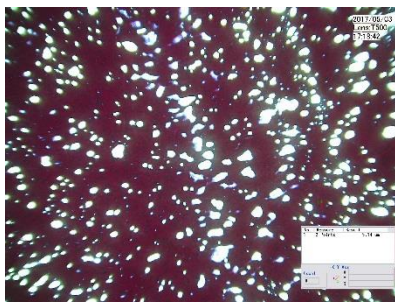


图 1 乳化墨水微观照片

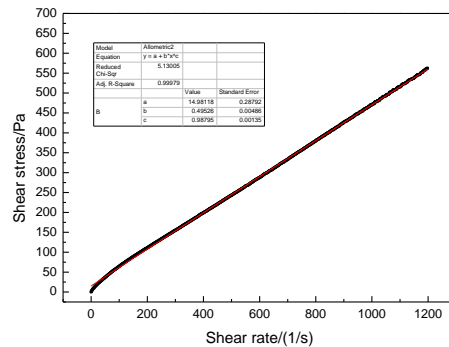


图 2 乳化墨水流变曲线

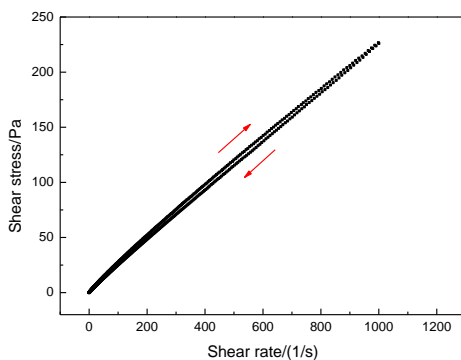


图 3 触变环测试

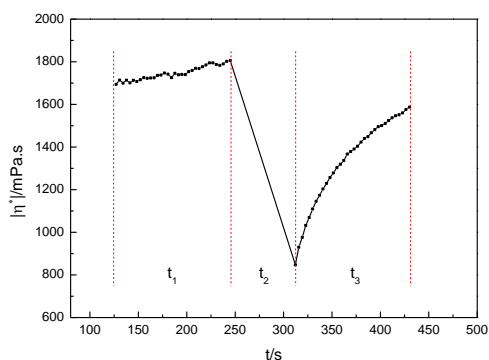


图 4 三段式测试

Rheological study of reinforcement of konjac glucomannan hydrogels by functionalized microcrystalline cellulose

Lin Wang, Yongsheng Ni, Yu Du, Xiaowei Xu, Xiaohan Chen, Xianhui Wu*, Jie Pang*
(College of Food Science, Fujian Agriculture and Forestry University, Fuzhou 350002, China)

Natural polysaccharides have been widely used as a biomaterial. Konjac glucomannan (KGM) is a kind of high-molecular-weight neutral polysaccharide extracted from the tubers of the *Amorphophallus konjac* plants. KGM exhibits good prospect in rheological study. Numerous attempts had been witnessed to improve the property of KGM hydrogel, such as physical treatment, chemical crosslinking and blending with other polymers. Recently, biocomposites based on biopolymer reinforced by different kinds of reinforcing agents have received considerable interests due to the impressive reinforcing effect and processing feasibility. Among these reinforcing agents, potential use of natural fillers in KGM composite materials showed great eco-enhancement ability. Microcrystalline cellulose (MCC) was purified and produced by the acid hydrolysis derived from purified alpha wood cellulose. MCC possesses a high cellulose content and comparatively high crystallinity. It is used as reinforcement for both synthetic and natural polymers. The influence of the addition of MCC on the structural and rheological properties of a KGM hydrogel has been studied, with the objective to design innovative material, with good mechanical properties. The functionalized MCC was characterized using scanning electron microscopy, trans-mission electron microscopy, x-ray photoelectron spectroscopy and fourier infrared spectroscopy. Oscillatory shear, amplitude sweep, frequency sweep and viscosity tests were performed in order to characterize the rheological properties of the KGM matrix, and of the KGM hydrogels filled by MCC at volume fractions below 0.5%. The results show a significant reinforcement effect due to the addition of functionalized MCC and indicate changes in the matrix network structure induced by the functionalized MCC.

Keywords: Konjac glucomannan; Microcrystalline cellulose; Hydrogel; Rheological behavior¹

*Corresponding author.

E-mail address: pang3721941@163.com (J. Pang); chwu0283@163.com (C. H. Wu);

魔芋葡甘聚糖水溶液流变性质研究

倪永升, 穆若郡, 王林, 林婉媚, 杜雨, 陈晓涵, 吴先辉*, 庞杰*

KGM 水溶液是一种假塑性液体, 具有剪切变稀现象。随着剪切速率的增加, KGM 水溶液的黏度下降; 当停止搅拌时, 水溶液的粘度又回升, 这说明 KGM 水溶液的稳定性较差。KGM 水溶胶的流变性能对食品加工过程产生较为明显的影响, 也与材料学中制备微纤维、微球等凝胶材料密切相关, 其主要受浓度、温度和降解方法等因素的影响。首先, 对于高分子溶液, 不同的浓度会导致大分子之间的相互作用产生显著地差异, 黏度是反映这种差异的一个最直观的指标。研究发现, KGM 溶胶随着浓度的增大, 黏度也在上升。其次, 温度是影响高分子溶液的又一个重要的因素。温度升高会增加溶液分子的运动, 而分子的强烈振动会破坏分子间的非共价键的束缚, 例如氢键, 从而导致溶液的黏度发生变化。KGM 水溶胶的黏度随着温度的升高而降低, 研究发现, 在温度为 50 °C 左右时, 黏度的变化率最大。最后, 降解方法同样会对高分子溶液造成变化, 10W 激光功率处理 1% KGM 溶液 2 min 时, KGM 溶液粘度由初始值 7.2 Pa.s 降至 3.17 Pa.s; 该降解条件下得到的 KGM 降解产物其储能模量 (G') 与损耗模量 (G'') 的交汇点后移, 分子间缠结减弱, 分子量减小。

聚合物熔体应力松弛的蒙特卡罗分子模拟

王季平, 胡文兵*

南京大学化学化工学院高分子系, 配位化学国家重点实验室, 南京, 210023

*Email: wbhu@nju.edu.cn

聚合物拉伸流动加工例如纺丝、注塑、吹拉膜和发泡过程中不可避免地伴随着聚合物的应力松弛行为。此前我们开发的聚合物拉伸诱导结晶的蒙特卡罗模拟只考虑了拉伸应变过程, 对应于交联网络中橡胶分子链应变诱导结晶的情况^[1-3]。在此基础上, 设法引入分子链构象应力松弛, 以加强理论模拟与真实聚合物流动取向加工过程的联系。结合聚合物应力松弛典型的德拜松弛行为以及微观上粒子做布朗运动的特性, 将一个随高分子线团质量中心运动不断变化的力场引入到原有的抽样函数中。在高温下恒定应变, 模拟聚合物的应力松弛行为。模拟结果符合聚合物德拜松弛行为, 同时特征松弛时间符合阿伦尼乌斯型温度依赖关系。进一步考虑链内构象转化势垒, 研究高分子链柔顺性对松弛行为的影响。我们的模拟结果表明在熔体中线团内应力的松弛与线团整体的布朗运动以及松弛过程中线团经历的状态有关。

致谢 本工作得到国家自然科学基金委的资助!

关键词: 蒙特卡洛模拟; 聚合物拉伸; 应力松弛;

参考文献

[1] Nie, YJ.; Gao, HH.; Yu, MH.; Hu, ZM.; Reiter, G.; Hu, WB. *Polymer*. 2013, 54: 3402-3407.

[2] Nie, YJ.; Gao, HH.; Wu, YX.; Hu, WB. *Soft Matter*. 2014, 10: 343-347.

[3] Nie, YJ.; Gao, HH.; Hu, WB. *Polymer*. 2014, 55: 1267-1272.

全温度范围高分子结晶动力学的蒙特卡洛模拟研究

蔡军, 王季平, 徐承欢, 王优浩, 关鑫超, 王婷, 胡文兵*

南京大学化学化工学院高分子系, 配位化学国家重点实验室, 南京, 210023

*Email: wbhu@nju.edu.cn

为研究高分子结晶的动力学机制,我们在原有的高分子格子链动态蒙特卡洛模拟的基础上[1],在抽样能量判别式中引入以下四个能量参数:代表链单元黏结作用的能量参数 E_F ,代表平行排列键滑移阻力的能量参数 E_R 以及代表高分子动态柔顺性的构想转变能垒 E_t 和 E_g 。在可结晶的温度范围内,研究各个参数对等温结晶动力学的影响。模拟结果表明 E_F 以及 E_t 的增大都会使高分子在低温区的扩散速度变慢,从而降低结晶速度并改变结晶动力学曲线的形状;相比于 E_R , E_F 值的变化对结晶动力学的影响更为明显。模拟结果对于理解高分子结晶的动力学机制和构效关系有一定的理论指导意义。

关键词: 分子模拟; 蒙特卡罗; 结晶动力学

致谢: 本工作得到国家自然科学基金委的资助!

参考文献

- [1] Hu, W.-B.; Frenkel, D. Polymer crystallization driven by anisotropic interactions. *Advances in Polymer Science* 2005, 191, 1-35.

线型高分子冷结晶的蒙特卡罗分子模拟

徐承欢, 王季平, 胡文兵*

南京大学化学化工学院高分子系, 配位化学国家重点实验室, 南京, 210023

*Email: wbhu@nju.edu.cn

为了研究在低温区冷结晶过程中高分子的结晶行为,我们在原有的格子链动态蒙特卡罗分子模拟的基础上[1],修改了与高分子链构象相关的能量参数 E_c ,并引入了与温度相关的参数 E_f ,用于表示高分子链段之间的黏结作用。通过逐一调节各个能量参数,对高分子本体体系进行一系列的变温和等温模拟,结果符合实际高分子在冷结晶过程中结晶行为的基本特点。随后我们进一步分析了冷结晶中结晶度随温度的变化情况和高分子链的形态,从而得出各个能量参数对高分子结晶行为的影响。本工作对于研究高分子在低温条件下的冷结晶具有重要意义。

关键词: 分子模拟; 蒙特卡罗; 结晶

致谢: 本工作得到国家自然科学基金委(No.21474050)的资助!

参考文献

- [1] Hu, W.-B.; Frenkel, D. Polymer crystallization driven by anisotropic interactions. *Advances in Polymer Science* 2005, 191, 1-35.

流变和质子多量子核磁共振方法研究

化学和物理双交联水凝胶

张荣纯^{1,2*}, 邹雪婷³, 葵兴⁴, 张悦⁴, 王晓亮⁴, 孙平川^{1,3,4*}

(¹ 药物化学生物学国家重点实验室, 南开大学 ² 华南软物质科学与技术高等研究院, 华南理工大学, ³ 功能高分子材料教育部重点实验室, 化学学院, 南开大学化学学院和 ⁴ 高分子科学与工程系, 南京大学)

水凝胶作为创新性材料在生物, 医学, 工业等领域有着广泛的应用, 但由于其含水量较高, 使得大部分水凝胶力学性能不够优异, 进而极大限制了其应用价值。近年来, 通过物理交联作为牺牲键的水凝胶由于其优异的力学性能受到广泛关注, 因此研究其粘弹性(与力学性能直接相关)和网络结构对于制备高性能的水凝胶具有重要的指导意义。本文主要通过结合流变学和质子多量子核磁共振技术来研究化学和物理双交联水凝胶的粘弹性及微观的化学/物理交联结构。该水凝胶以聚丙烯酰胺和聚丙烯酸的无规共聚物化学交联网络为基本骨架, 再引入 Fe^{3+} 配位络合聚丙烯酸得到物理交联网络。流变学实验揭示了动态 Fe^{3+} 配位络合作用下的双交联水凝胶与单化学交联水凝胶在不同单体比, 温度和应变频率下的粘弹性行为。通过剪切实验发现三配位 Fe^{3+} 复合体的络合强度在剪切应变过程中会得到增强, 其作用类似于永久交联点, 进而可以抵制水凝胶在较大应变频率下的变形。在保持化学交联密度不变的情况下, 水凝胶的粘弹性行为受单体比($C_{\text{AAC}}/C_{\text{AAm}}$)和 Fe^{3+} 浓度的影响很大, 物理交联密度随着 Fe^{3+} 的浓度增加而增加。质子多量子核磁共振实验定量揭示了网络结构随 Fe^{3+} 浓度和单体配比的演化过程, 同时, 与单化学交联水凝胶相比, 双交联水凝胶的网络缺陷含量要少得多。因此本文通过将流变学与核磁共振两种技术有机结合进一步阐明了水凝胶的宏观粘弹性与微观网络结构之间的关系, 对理解水凝胶微观结构与宏观性能之间的联系及制备高性能水凝胶都具有重要的指导意义。

关键词: 双交联水凝胶; 金属配位; 流变; 质子多量子; 固体核磁

*通讯联系人: 张荣纯: 电话: 020-22237387, E-mail: zhangcr@scut.edu.cn; 本项目得到国家自然科学基金(21534005、21704046)资助。

Particle-filled Rubbers Missing High Harmonics in LAOS

江珊 同济大学

在橡胶中填充颗粒，可以增强橡胶的许多物理性质。在大振幅振荡剪切条件下，本文对炭黑填充份数分别为 70phr, 40phr, 20phr 的硫化 SBR 橡胶，进行了流变学性能的研究。研究发现，在不同炭黑填充份数的 SBR 橡胶中，填充颗粒橡胶对受迫振荡剪切的响应与输入的正弦波信号相同，基本上不存在高次谐波。炭黑填充 SBR 橡胶的储能模量、损耗模量均随着炭黑填充份数的增加而增大，第三谐波和第一谐波之比 I_3/I_1 存在极大值。对相同炭黑填充份数的 SBR 橡胶进行不同频率扫描，发现模量-应变数据图谱有良好的重叠性。

化学改性玉米纤维胶（CFG）的本体/界面流变学性质研究

韦越，张洪斌*

上海交通大学化学化工学院流变学研究所，上海，200240

*Email: hbzhang@sjtu.edu.cn

玉米深加工产品已广泛应用许多行业，但对玉米加工副产物的回收利用、新功能发掘的基础研究还较少，玉米加工副产物高值化、高性能化的研究还很薄弱。玉米纤维胶（CFG）是从玉米加工副产物玉米麸皮中提取的一种阿拉伯木聚糖，具有成为新型天然工业乳化剂的潜在性^{1,2}。为满足更广泛的工业应用，CFG的乳化性能还需进一步提高，而化学改性是有效的手段。本研究通过CFG与辛烯基琥珀酸酐（OSA）的酯化反应，对CFG进行了化学修饰，并研究了不同酯化度对CFG的本体、界面流变学性质及乳液稳定性的影响及乳化机理。研究发现，改性后CFG的乳化活性和对植物油乳液的乳化稳定性显著提高。改性乳化剂在长效稳定微胶囊和乳液方面具有积极的应用前景。

关键词：玉米纤维胶；辛烯基琥珀酸；流变学性质；乳液稳定性；玉米加工副产物

参考文献

1. Jin, Q.; Cai, Z.; Li, X.; Yadav, M.; Zhang H. *Food Hydrocolloids*, 2017, 64: 85.
2. Jin, Q.; Li, X.; Cai, Z.; Zhang, F.; Yadav, M.; Zhang H. *Food Hydrocolloids*, 2017, 70: 329.

利用冷冻解冻法制备可德胶凝胶的流变学性质研究

吴敏, 张洪斌*

上海交通大学化学化工学院高分子科学与工程系

可德胶是一种由微生物发酵产生的 β -1,3-D-葡聚糖, 因具有显著的生物活性和殊的凝胶性质, 在生物医学和食品领域有着广泛的应用价值。可德胶可以通过多种方法形成凝胶, 例如通过加热其水悬浮液到不同温度可以分别形成“low-set”凝胶和“high-set”凝胶, 此外利用透析、酸中和或者加入碱金属盐等方法可以使可德胶的碱性溶液形成非热致凝胶。本文利用冷冻解冻的方法制备了可德胶/DMSO 有机凝胶, 并进一步利用溶剂交换法制备出可德胶水凝胶。研究结果表明从 DMSO 到水的溶剂交换之后, 相应水凝胶的力学强度、耐热性都明显增强, 但是透明度降低, 并进一步揭示了可德胶/DMSO 凝胶的凝胶化机理。可德胶凝胶具有很好的生物相容性、较低的毒性, 因此应用于生物材料方面。

基于单油酸甘油酯改性玉米纤维胶的乳化性及乳液稳定性研究

谢燕萍, 张洪斌*

(上海交通大学 化学化工学院 高分子物理与化学系, 流变学研究所, 上海
200240)

玉米纤维胶 (corn fiber gum, CFG) 是一种从玉米生产加工的低价值副产物——玉米麸皮中通过碱过氧化氢法提取的天然多糖。CFG 结构高度支化, 水溶性较好, 水溶液粘度较低, 被研究作为乳化剂、稳定剂等。单油酸甘油酯 (Glycerol monooleate, GMO) 是一类两亲性结构脂质, 具有抗氧化性、抗动脉粥样硬化、抗糖尿病等功能特性。

本工作引入 GMO 对 CFG 进行疏水化学改性并研究了不同投料比 GMO-CFG (1%、3%、5%, w/w) 的结构表征和乳化特性。傅里叶变换红外光谱和 ^1H 核磁共振光谱显示 GMO 成功接枝在 CFG 分子上。改性后 GMO-CFG 的表面张力降低, 本体粘度测试表明改性导致增粘现象, 改性后 GMO-CFG 的表观粘度略高于 CFG。对比 CFG, GMO-CFG 乳化大豆油/水体系制备的乳液液滴粒径减小, 体系不稳定指数降低, 乳液稳定性增强。界面流变测试结果显示 CFG 在油/水界面形成的是粘性主导的界面膜 ($G'' > G'$), GMO-CFG 乳化剂形成的界面膜模量略高于 CFG, 且模量与 GMO 的接枝率呈正比关系。可见, 引入 GMO 疏水改性提高了 CFG 的乳化特性和乳液稳定作用, 在需要具有长期稳定性的乳液相关领域具有潜在的应用价值。

羧甲基可德胶的分子构象变化及其流变学性能研究

蔡志祥, 张洪斌*

上海交通大学化学化工学院流变学研究所, 上海, 200240

*Email: hbzhang@sjtu.edu.cn

可德胶是由 (1,3)- β -D-葡聚糖组成的一种线性均聚物¹。由于其独特的流变性能和热性能, 可德胶在食品行业中广泛作为胶凝剂。然而, 可德胶自身水不溶特性限制了其进一步应用²。羧甲基可德胶 (CMCD) 由于具有较好的水溶性和生物活性, 使得在食品和生物医药行业得到了越来越多的关注³。在本研究中, 首先制备了不同取代度的CMCD, 通过FT-IR和NMR (一维和二维) 精确表征了CMCD的详细结构。通过¹H-NMR和¹³C-NMR测定了CMCD中羧甲基的取代度和取代度分布。CMCD在水中的溶解度随着取代度提高而提高。我们进一步发现羧甲基取代度能影响CMCD的溶胶-凝胶转变, 并且取代度分布可以反映CMCD高分子链的构象变化。此外, 流变学结果表明低取代度CMCD或者CMCD在阳离子条件下都可以形成凝胶。

关键词: 可德胶; 羧甲基可德胶; 取代度; 取代度分布; 构象

参考文献

- [1] Cai, Z.; & Zhang, H. Recent progress on curdlan provided by functionalization strategies. *Food Hydrocolloids*, 2017, 68:128.
- [2] Zhang, R.; & Edgar, K. J. Properties, chemistry, and applications of the bioactive polysaccharide curdlan. *Biomacromolecules*, 2014, 15(4): 1079.
- [3] Yan, J.; Liu, J.; Sun, Y.; et al. Green synthesis of biocompatible carboxylic curdlan-capped gold nanoparticles and its interaction with protein. *Carbohydrate polymers*, 2015, 117: 771.