

·研究简报·

## 沉降对不同粒径聚苯乙烯胶乳球异向聚集的影响

戴国亮\* 董向群 乔润龙 孙祉伟 胡文瑞

(中国科学院力学研究所 国家微重力实验室 北京 100080)

**摘要** R. Folkersma 等报道了在微重力环境下  $2\ \mu\text{m}$  聚苯乙烯 (PS) 胶乳球的异向聚集速率有明显增大的结果, 本文作者之一孙祉伟等的实验结果却与此有很大差异. 为此作者在孙祉伟等的实验基础上对  $1, 2, 3\ \mu\text{m}$  PS 以及  $1\ \mu\text{m} + 2\ \mu\text{m}$  PS 胶乳球混和体系的相对聚集速率进行了研究. 作者对原有实验装置进行了改进, 并验证了改进后的实验装置的可行性. 用密度匹配法实现模拟微重力条件, 用快聚集过程中浊度随时间的变化表示相对聚集速率. 结果表明, 重力引起的沉降对所研究体系聚集速率的影响是很小的, 在实验误差范围内可以忽略. 作者认为与 Stein 等结果显著不同的原因是二者使用的样品表面性质不同以及实验方法的差异.

**关键词** 沉降, 异向聚集, 聚苯乙烯, 密度匹配

## Influence of Sedimentation on Perikinetic Coagulation of Different Size of Polystyrene Spheres

DAI, Guo-Liang DONG, Xiang-Qun QIAO, Run-Long SUN, Zhi-Wei HU, Wen-Rui

(National Microgravity Laboratory, Institute of Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080)

**Abstract** R. Folkersma *et al.* had reported that the perikinetic coagulation rate of  $2\ \mu\text{m}$  polystyrene (PS) spheres increased remarkably under microgravity conditions. Otherwise, Z. W. Sun *et al.* had provided their evidence showing that it was only appreciably faster under microgravity than under normal gravity. In order to test the influence of sedimentation on different size of PS spheres, on the basis of Sun's experiments, we have studied the coagulation rates of  $1\ \mu\text{m}$ ,  $2\ \mu\text{m}$ ,  $3\ \mu\text{m}$  and the mixture of  $1\ \mu\text{m}$  and  $2\ \mu\text{m}$  PS spheres. Turbidity versus time was employed to monitor the salt-induced coagulation process of PS dispersions.  $0.5\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$   $\text{MgCl}_2$  was used to induce fast aggregation. The results show that there is no difference in perikinetic coagulation rate under normal gravity and microgravity for  $1\ \mu\text{m}$ ,  $2\ \mu\text{m}$ ,  $3\ \mu\text{m}$  and  $1\ \mu\text{m} + 2\ \mu\text{m}$  PS. The authors assumed the surface properties of PS spheres and experimental method might account for the different results.

**Keywords** sedimentation, perikinetic coagulation, polystyrene, density-matched

重力引起的沉降对聚集过程的影响对理论和实际应用均有十分重要的意义. 二十世纪九十年代, H. N. Stein 研究小组的 R. Folkersma 等对  $2\ \mu\text{m}$  聚苯乙烯 (Polystyrene, PS) 胶乳球的异向聚集过程进行了研究. 他们根据地基和探空火箭 (微重力环境) 实验结果得出这样的结论:  $2\ \mu\text{m}$  PS 胶乳球在正常重力

的环境中比在微重力环境中聚集速率慢 11 倍多, 其中弱对流会使聚集减慢 4 倍多, 而沉降使聚集速率减小 2.7 倍<sup>[1~3]</sup>. 这与一般流体理论认为的重力对分散体系聚集过程的影响很小甚至可以忽略<sup>[4,5]</sup>大相径庭. 另一方面, 本文部分作者孙祉伟 (Z. W. Sun) 和乔润龙 (R. L. Qiao) 等的实验没有观察到弱

\* E-mail: dspr@imech.ac.cn

Received June 12, 2001; revised August 24, 2001; accepted September 6, 2001.

国家自然科学基金 (No. 19789201)、攀登计划 (95-yu-34) 基金资助项目.

对流对聚集速率的明显影响<sup>[6,7]</sup>. 而他们初步的密度匹配实验又表明,在密度匹配条件下(相当于无重力沉降)  $2\ \mu\text{m}$  PS 球的聚集速率比不匹配时略微增加<sup>[6]</sup>. 他们对此感到有些困惑. 因为对流和沉降都会增加粒子相互接近的机会,不大可能对流对聚集速率无影响(或略使其增大<sup>[6]</sup>),沉降反而使其减小. 在这种情况下,更进一步的密度匹配实验显然十分必要. 特别是不同大小的 PS 球,重力不管对聚集过程是加速还是减速,其影响应随粒径增大而增大. 基于这种考虑,我们对  $1\ \mu\text{m}$ ,  $2\ \mu\text{m}$ ,  $3\ \mu\text{m}$  PS 胶乳球进行了系统研究.

## 1 实验部分

### 1.1 实验装置

图 1 是实验装置示意图,各部分的用途详见文献[6]. 为尽可能减少杂散光的干扰,使测得的信号更真实地反映透射光强的变化,较文献[6]作了如下改动:在光栏 E 和光电池 F 之间增加遮光装置 I;尽可能缩短样品池 D 和光栏 C, E 之间的距离.

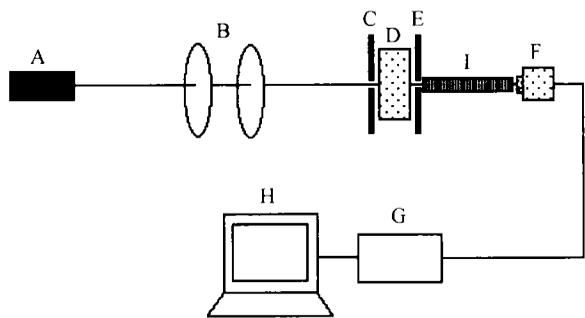


图 1 实验装置示意图

A—激光器; B—透镜组; C—光栏; D—样品池; E—光栏; F—光电池; G—HP 数据接受器; H—计算机; I—遮光装置

Figure 1 Scheme of experimental setup

A—laser; B—lens group; C—aperture; D—sample cell; E—aperture; F—detector; G—HP data acquisition/switch unit; H—computer; I—shielded tube

### 1.2 实验材料

光源: He-Ne 激光器, 波长  $632\ \text{nm}$ , 功率  $1\ \text{mW}$ , 长期稳定性优于  $0.4\%$ . 单分散的 PS 样品(美国 Duke Scientific 公司):  $1\ \mu\text{m}$  ( $0.993 \pm 0.021$ ),  $2\ \mu\text{m}$  ( $2.013 \pm 0.025$ ),  $3\ \mu\text{m}$  ( $3.063 \pm 0.027$ ).  $\text{MgCl}_2$ (北京双环化学试剂厂): 分析纯. 重水(北京化工厂): 使用前经蒸馏.

### 1.3 实验方法

密度匹配法通过调整胶乳球和介质的密度差而

在一定程度上模拟微重力环境. 我们沿用了文献[6]的作法. 针对每一种粒径的 PS(密度约为  $1.05\ \text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ )胶乳球都做了两种介质的对照实验. 介质 1: 水(密度约为  $1.00\ \text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ,  $20\ \text{℃}$ ); 介质 2: 水 + 重水(等体积混合, 密度约为  $1.05\ \text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ,  $20\ \text{℃}$ ). 介质 1,  $\text{MgCl}_2$  溶于去离子水中, PS 用去离子水分散; 介质 2, 或者将  $\text{MgCl}_2$  溶于去离子水中, 与分散到重水中的 PS 胶乳球等体积混合, 或者将  $\text{MgCl}_2$  溶于重水中, 与分散到去离子水中的 PS 胶乳球等体积混合. 混合后  $\text{MgCl}_2$  的最终浓度为  $0.5\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ , 不同粒径 PS 胶乳球的数密度均为  $3.6 \times 10^7\ \text{cm}^{-3}$ . 根据文献[6]“弱对流 ( $< 150\ \mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ ) 对聚集速率的影响在实验误差 ( $5\%$ ) 内可忽略”, 虽然温度对粒子聚集的影响较大, 但因为每次实验的时间大约在  $20\ \text{min}$ , 而且平行实验一般均集中在  $1\sim 2\ \text{h}$  内完成, 实验过程中实际测量的温度变化范围很小, 只有  $0.2\sim 0.3\ \text{℃}$ , 因此未对样品池进行恒温控制. 所有实验均在室温(约  $20\ \text{℃}$ )下进行.

### 1.4 实验过程

PS 胶乳球与  $\text{MgCl}_2$  溶液等体积混合后, 迅速将样品池放到实验装置中(死时间控制在  $10\ \text{s}$  之内), 记录透射光强随时间的变化, 约  $15\ \text{min}$ . 取前  $10\ \text{min}$  的数据进行计算, 具体计算方法参见文献[6]. 本文中我们用浊度-时间图中的斜率值来代表相对聚集速率  $v_R$ . 每个条件下  $v_R$  都是采用数次重复实验结果的平均值. 由于粘度影响 PS 颗粒的布朗运动并最终影响聚集速率, 对介质 2 以水的粘度为标准作了粘度修正.

## 2 结果与讨论

我们发现, 对于前述介质 2, 或者将  $\text{MgCl}_2$  溶于去离子水中与分散到重水中的 PS 胶乳球等体积混合, 或者将  $\text{MgCl}_2$  溶于重水中与分散到去离子水中的 PS 胶乳球等体积混合, 这两种方式得到的  $v_R$  值相同. 此处我们只列出了后种方式下的  $v_R$  值. 为简单起见, 本文未计算绝对聚集速率的值, 而用同一光路条件下的  $\text{dln}\tau/\text{d}t$  ( $\tau$  为浊度,  $t$  为实验时间) 来代表相对聚集速率. 根据文献[6],  $2\ \mu\text{m}$  PS 胶乳分散在介质 1 (去离子水) 中, 不加入盐,  $1\ \text{h}$  后透射光的浊度变化基本为 0, 即胶乳自身的沉降对浊度的变化在实验中可以忽略.  $2\ \mu\text{m}$  PS 胶乳在介质 1 中的沉降速率大约是  $0.1\ \mu\text{m}/\text{s}$ . 从表 1 可以看出,  $v_R$  与 PS 胶乳球的数密度成正比, 这与快速聚集的

理论一致( $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ MgCl}_2$  引发的是快速聚集过程<sup>[6]</sup>),说明了改进后的实验装置的可行性。

表 1 不同数密度的  $1 \mu\text{m}$  PS 胶乳球的相对聚集速率 ( $v_R$ )

Table 1 Relative coagulation rate ( $v_R$ ) of  $1 \mu\text{m}$  PS spheres in different number concentrations

No.	$C_N^a/\text{cm}^{-3}$	$v_R$	$C_N/C_{N,4}$	$v_R/v_{R,4}$
1	$5.40 \times 10^7$	$-1.00 \times 10^{-5}$	1.5	1.61
2	$4.32 \times 10^7$	$-0.78 \times 10^{-5}$	1.2	1.26
3	$3.96 \times 10^7$	$-0.70 \times 10^{-5}$	1.1	1.13
4	$3.60 \times 10^7$	$-0.62 \times 10^{-5}$	1.0	1.00

<sup>a</sup> $C_N$ , number concentration;  $C_{N,4}$ , number concentration of No. 4.

表 2 在不同介质中粒径不同的 PS 胶乳球的相对聚集速率 ( $v_R$ )

Table 2 Relative coagulation rate ( $v_R$ ) of different PS spheres in different medium

Diameter	$v_R$	
	Solution I ( $\text{H}_2\text{O}$ )	Solution II ( $\text{H}_2\text{O} + \text{D}_2\text{O}$ )
$1 \mu\text{m}$	$-0.62 \times 10^{-5}$	$-0.64 \times 10^{-5}$
$2 \mu\text{m}$	$-2.36 \times 10^{-5}$	$-2.43 \times 10^{-5}$
$3 \mu\text{m}$	$-2.09 \times 10^{-5}$	$-2.00 \times 10^{-5}$
$1 \mu\text{m} + 2 \mu\text{m}$	$-1.77 \times 10^{-5}$	$-1.91 \times 10^{-5}$

由表 2 可见,改变 PS 与介质的密度差对聚集速率没有显著影响, $1 \mu\text{m}$ , $2 \mu\text{m}$ , $3 \mu\text{m}$  的  $v_R$  值在不同介质中基本相等.考虑到实验误差(约为 5%),可以说沉降对  $1 \mu\text{m}$ , $2 \mu\text{m}$ , $3 \mu\text{m}$  PS 聚集速率的影响很小,甚至可以忽略.特别需要指出的是, $1 \mu\text{m}$  和  $2 \mu\text{m}$  PS 胶乳球的混合体系在密度匹配(溶液 II)和不匹配(溶液 I)的情况下, $v_R$  的值也很接近( $1 \mu\text{m}$  和  $2 \mu\text{m}$  PS 胶乳球各自的  $v_R$  有明显不同),这进一步验证了我们的结论.因为溶液 II 中  $1 \mu\text{m}$  和  $2 \mu\text{m}$  PS 颗粒无明显沉降,而在溶液 I 中它们的沉降速度则有明显不同,使用两种介质  $v_R$  的值接近,有力地支持了我们的结论.

本研究的结果澄清了孙祉伟和乔润龙等在文献[6,7]中的疑虑.结论是统一的,即无论是重力引起的对流和(或)沉降都对聚集速率无明显影响.这一实验结果与 R. Folkersma 等的结论差别很大.文献

[6]认为这种差别有可能是粒子的表面性质不同造成的. Stein 教授强调他们所用的 PS 胶乳球的合成条件(包括反应釜的尺寸,反应时间等)的严格性<sup>[8]</sup>.而我们使用的是商品 PS,与 Stein 在实验室合成的 PS 的表面性质很可能不同.这有可能是导致实验结果有很大差异的重要原因.如果密度匹配与否果真使聚集速率相差 2.7 倍,我们的仪器是不可能检测不出来的.就这一点而言,至少我们的实验再一次指出 Stein 等的结论对实验样品的依赖性很大而不具有普遍性.另外,Stein 教授还强调了他们实验方法的特殊性,即重复使用同一样品进行某一条件下聚集速率的测量,在开始测量前,必须对已经聚集的 PS 样品同时进行搅拌和超声处理,搅拌的转速以及超声的功率和频率都非常重要<sup>[8]</sup>.他们的实验一部分是在探空火箭上进行的,因而这种做法完全可以理解.但对于我们这些完全在地面上进行的实验,我们并不认为这比每次实验均采用新鲜样品来得更可行.

总之,由重力引起的沉降对  $1 \mu\text{m}$ , $2 \mu\text{m}$ , $3 \mu\text{m}$  PS 胶乳球的异向聚集速率没有明显影响.样品和实验方法的不同是造成与 R. Folkersma 等实验结果存在很大差异的主要原因.这与文献[6]的观点是相一致的.

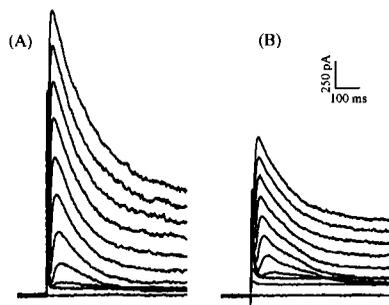
## References

- Folkersma, R.; van Diemen, A. J. G.; Stein, H. N. *J. Colloid Interface Sci.* **1998**, *206*, 482.
- Folkersma, R.; van Diemen, A. J. G.; Stein, H. N. *J. Colloid Interface Sci.* **1998**, *206*, 494.
- Folkersma, R.; van Diemen, A. J. G.; Stein, H. N. *Adv. Colloid Interface Sci.* **1999**, *83*, 71.
- Melik, D. H.; Fogler, H. S. *J. Colloid Interface Sci.* **1984**, *101*, 84.
- Qiao, R. L.; Wen, C. S. *J. Colloid Interface Sci.* **1996**, *178*, 364.
- Sun, Z. W.; Qiao, R. L. *J. Colloid Interface Sci.* **2000**, *223*, 126.
- Sun, Z. W.; Qiao, R. L. *Microgravity Sci. Technol.* **2000**, *XI*(1), 66.
- Private communication with Professor H. N. Stein.

(A0106123 PAN, B. F.; DONG, L. J.)

### Determination of Lanthanum Effect on Myocardial Potassium Channels

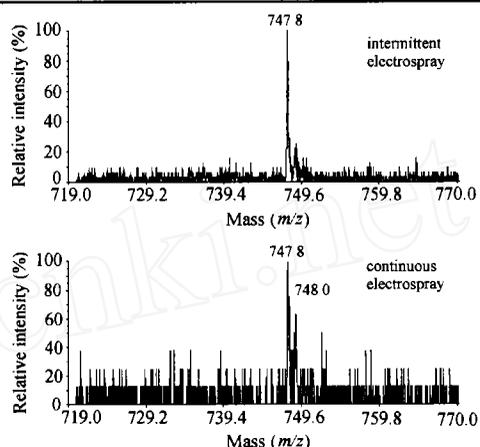
XUE, Shao-Wu; YANG, Pin; DU, Hui-Zhi  
*Acta Chimica Sinica* 2002, 60(1), 169



When 10  $\mu\text{mol/L}$   $\text{La}^{3+}$  was added to the bath solution, the  $\text{Ca}^{2+}$ -independent voltage-activated outward  $\text{K}^{+}$  current was distinctly suppressed. It implies that there may exist one or more binding-sites in potassium channels for  $\text{La}^{3+}$ .

### Primary Study for Intermittent Electrospray

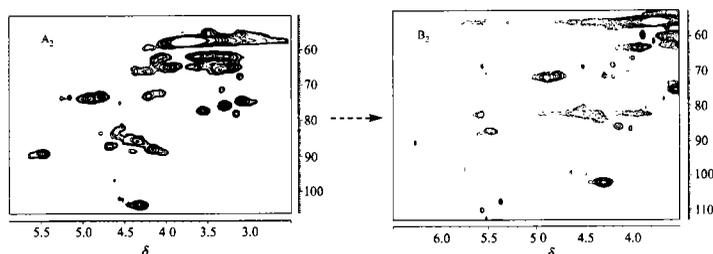
LIU, Han-Qing; GUO, Yin-Long; YU, Chong-Tian; YANG, Peng-Yuan  
*Acta Chimica Sinica* 2002, 60(1), 171



A new method of mass spectrometry—intermittent electrospray is of high sensitivity property, which may find extensive applications on proteins.

### Structural Changes of Lignins Caused by Oxidative Ammonolysis

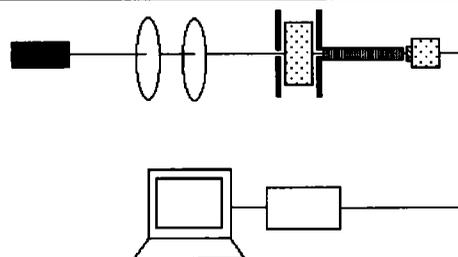
LIN, Lu; ZHOU, Xian-Tao; ZHAO, De-Sheng; QIU, Yu-Gui  
*Acta Chimica Sinica* 2002, 60(1), 176



$^{13}\text{C}$  and  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  2D-NMR HMQC spectroscopy was employed to detect the fragmentation of lignin macromolecule when modification of moieties (especially in the oxygenated aliphatic region on the surface of lignin molecule) took place.

### Influence of Sedimentation on Perikinetic Coagulation of Different Size of Polystyrene Spheres

DAI, Guo-Liang; DONG, Xiang-Qun; QIAO, Run-Long; SUN Zhi-Wei; HU Wen-Rui  
*Acta Chimica Sinica* 2002, 60(1), 180



The coagulation rates of 1  $\mu\text{m}$ , 2  $\mu\text{m}$ , 3  $\mu\text{m}$ , and the mixture of 1  $\mu\text{m}$ , 2  $\mu\text{m}$ , PS spheres have been studied. Turbidity versus time was employed to monitor the salt-induced coagulation process of PS dispersions. The results show that there is no difference in perikinetic coagulation rate under normal gravity and microgravity.

Executive editor PAN, P. F.; computer typesetter ZHENG, G. C.