

剪切增稠胶/超高分子量聚乙烯复合材料 低速冲击性能研究

付倩倩¹ 俞科静^{1*} 夏艳丽¹ 钱坤¹ 周洪福^{2*}

(1.江南大学生态纺织教育部重点实验室,无锡 214122;

2.塑料卫生与安全质量评价技术北京市重点实验室北京工商大学,北京 100048)

摘要 剪切增稠胶(STG)是一种新型功能材料,通过流变测试研究了STG的稳态流变性能及其剪切增稠的作用方式。将STG与超高分子量聚乙烯(UHMWPE)织物复合制备了STG/UHMWPE复合材料,利用扫描电子显微镜对复合前后材料的形貌进行分析,并研究了复合材料的低速冲击性能。结果表明:加入STG后,STG/UHMWPE复合材料的剩余冲击载荷可减少50%;在不同冲击速度条件下,复合材料能量吸收系数均超过80%。STG具有优异的力学性能,通过与UHMWPE织物复合可显著提高复合材料的抗冲击性能。

关键词 剪切增稠胶,超高分子量聚乙烯,流变性能,低速冲击

Study on low velocity impact performance of STG/UHMWPE composite

Fu Qianqian¹ Yu Kejing¹ Xia Yanli¹ Qian Kun¹ Zhou Hongfu²

(1.Key Laboratory of Eco-Textile of Ministry of Education,Jiangnan University,Wuxi 214122;

2.Beijing Key Laboratory of Quality Evaluation Technology for Hygiene and Safety of
Plastics,Beijing Technology and Business University,Beijing 100048)

Abstract Shear thickening glue (STG) is a new functional material. The steady rheological properties of STG and the mode of shear thickening were studied by steady state rheological testing. STG/UHMWPE composites were prepared by combining STG with UHMWPE fabrics. Scanning electron microscope was used to analyze the morphology of the composites, the low velocity impact properties of the composites were investigated. The results shown that the residual impact load of STG/UHMWPE can be reduced by 50% after adding STG. The energy absorption coefficient of composites exceeded 80% under different impact velocity. STG had excellent mechanical properties and can significantly improve the impact resistance of composites by combining with UHMWPE fabrics.

Key words shear thickening gel(STG), UHMWPE, rheological property, low velocity impact performance

剪切增稠胶(STG)是一种硼硅氧烷高分子聚合物材料,一般情况下STG为柔软状态,当受到外界刺激时其储能模量或黏度可以在短时间内提高数倍,表现为固体状态并呈现出抵抗外界载荷的能力,当外界刺激消失时又恢复到原始柔软的状态^[1-2]。STG因具有独特的性能且便于制备和储存,被广泛应用于各类防护材料^[3-4]。

随着时代的发展,人们对防护材料的要求和需求逐渐提高和增加,降低低速冲击的防护装置一般

由软质、硬质、软硬质材料组成,将冲击物和被保护物体隔离,从而起到保护的作用。目前大部分防护材料由多层高性能纤维布叠合而成,如Kevlar纤维、芳纶、尼龙、超高分子量聚乙烯(UHMWPE)等。高性能纤维具有耐强腐蚀、低磨损、耐辐射、抗燃、高强度高模量、高弹性等性能,但是达到较好的防护效果仍需要30~40层高性能纤维布叠合来实现。为进一步提高防护材料的灵活性和方便性,研究人员将注意力转向剪切增稠材料^[5-11],彭传玉^[12]将剪切

基金项目:国家重点研发计划资助项目(2018YFC0810300);塑料卫生与安全质量评价技术北京市重点实验室(北京工商大学)开放基金项目(PQETGP2019004);中央高校基本科研业务费专项资金资助项目(JUSRP51718A、JUSRP51907A)

作者简介:付倩倩(1994-),女,硕士研究生,主要从事纺织复合材料力学性能研究工作。

联系人:俞科静(1982-),女,副教授,研究方向为纺织复合材料。

周洪福(1982-),男,副教授,研究方向为聚合物改性和聚合物发泡材料。

增稠液与碳纤维复合,制备了防护材料并对其防刺性能进行了研究。研究表明,与纯碳纤维织物相比,经过剪切增稠液处理的织物可使用更少的层数达到相同的防护性能,同时降低了防护材料的质量,提升了防护材料的柔韧性。王胜^[1]将 STG 附着在 Kevlar 纤维表面制备了复合材料,并研究了其抗穿刺性能。准静态针刺实验表明,加入 STG 的复合材料,其抗穿刺性能比纯 Kevlar 纤维提高 50%。

UHMWPE 是比强度和比模量最高的高性能纤维,且密度小,密度仅为碳纤维的 1/2,由其制备的复合材料质量和体积明显减小,力学性能却能得到很大改善^[13-15],因此 UHMWPE 被广泛应用于个体防护领域。本研究将 UHMWPE 纤维作为实验基体,通过“浸渍—干燥”法与 STG 复合制备 STG/UHMWPE 复合材料,并对复合材料的低速冲击性能进行了研究。

1 实验部分

1.1 原料与仪器

硅油,市售;UHMWPE 织物,市售,面密度约为 681.1g/m²;硼酸、乙醇、异丙醇,均为分析纯,国药集团化学试剂有限公司。

旋转流变仪(MCR301 型),奥地利安东帕有限公司;扫描电子显微镜(SEM, SU1510 型),日本日立株式会社;低速冲击测试仪(SHLJ-LSIT-01 型),上海工程技术大学自主研发。

1.2 STG 的制备

取一定配比的硼酸与硅油,在设置温度下加热数小时,取出产物,冷却至合适的温度,即得到 STG^[16]。

1.3 STG/UHMWPE 复合材料的制备

将 UHMWPE 织物裁成 10cm×10cm 的正方形方块,然后使用异丙醇按一定比例稀释 STG,将织物浸渍在稀释的 STG 溶液中,超声振荡 10min,使 STG 均匀地附着在织物上,最后将浸渍好的织物置于空气中晾干,于 60℃ 烘箱中放置 24h,得到 STG/UHMWPE 复合材料。

1.4 测试与表征

采用旋转流变仪,在室温 25℃、剪切速率 0.1~100s⁻¹条件下对 STG 进行稳态流变性能测试,使用 PP25 平板夹具,试样厚度为 1mm。

采用扫描电子显微镜在不同放大倍数下观察未浸渍 STG 溶液的 UHMWPE 织物和 STG/UHMWPE 复合材料的外观形貌以及 STG 在复合材料中的附着

分布情况。

采用低速冲击测试仪测试 UHMWPE 织物和 STG/UHMWPE 复合材料的低速冲击性能。采用 5 层织物叠合的方式进行测试,织物之间按照同一方向铺层,根据测试要求在样品上面放置一层耐久性硬质板,下面放置一层硅胶垫,防止测试过程中传感器破坏和过载问题,同时也可以减少材料冲击点被压实的问题,从而获得准确的测试结果。

2 结果与讨论

2.1 流变性能研究

在室温 25℃ 条件下测试 STG 的剪切速率,剪切速率采用对数方式步阶增加。图 1 为 STG 的黏度-剪切速率、剪切应力-剪切速率曲线图。由黏度-剪切速率曲线可以看出,在剪切速率低于 1s⁻¹时,STG 具有零剪切黏度,说明材料静止时表现出自流平的性质,不具有尺寸稳定性,这与材料在静止放置时会出现流动的行为相符合。随着剪切速率的提高,STG 黏度降低,表现为剪切变稀的现象。这可能是由于长链状分子彼此相互缠绕,在剪切条件下聚合物分子开始解缠,分子的流动阻力小于缠绕的超结构,因此表现出剪切变稀的流动行为,且在该剪切速率范围内分子间形成的“B—O 交联键”有充分的时间断裂;随着剪切速率的逐渐增加,STG 黏度又呈现增大的趋势,表现为剪切增稠。可能是由于剪切速率增加到一定值时,分子间的缠结点和“B—O 交联键”阻碍了分子长链的运动,因此 STG 表现为黏度上升。

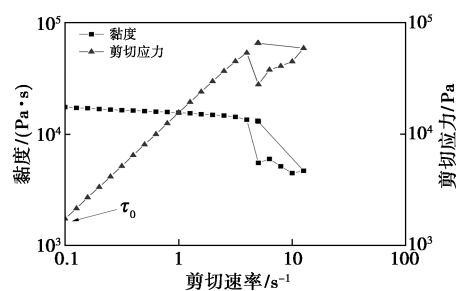


图 1 STG 的黏度-剪切速率、剪切应力-剪切速率曲线图

由剪切应力-剪切速率曲线可以看出,STG 的屈服点 τ_0 (剪切速率最低处)为 1670Pa,屈服点为最低剪切应力值,超过此值会破坏静止的材料结构并使得材料开始流动。屈服应力的存在说明分子链以及“B—O 交联键”之间存在特定的结构,破坏这种结构需要克服屈服应力^[17]。

2.2 SEM 分析

图 2(a)—图 2(c)为放大倍数不同的 UHMWPE

织物 SEM 图,图 2(d)—图 2(f)为放大倍数不同的 STG/UHMWPE 复合材料 SEM 图。通过对比图 2(a)和图 2(d)可以看出,STG/UHMWPE 复合材料纤维之间由于胶体的填充作用,结构更加紧密。从图 2(b)和图 2(e)对比可以看出,复合前 UHMWPE 织物纤维之间存有空隙,纤维表面较光滑,而复合后 STG/UHMWPE 复合材料纤维之间的空隙被 STG 所填充,且 STG 在纤维上的分布较均匀。从图 2(c)和图 2(f)的对比可以看出,复合前 UHMWPE 织物纤维表面光滑整洁,复合后 STG/UHMWPE 表面则均匀地覆盖着一层 STG。因此加入 STG 后,UHMWPE 织物纤维间的间隙减小,提高了织物的紧密程度。

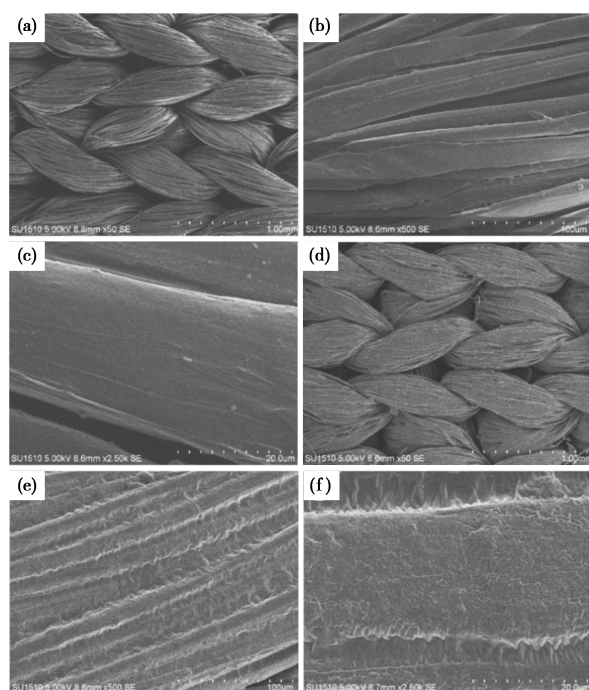


图 2 UHMWPE 织物及 STG/UHMWPE 复合材料的 SEM 图

[(a)复合前 UHMWPE 织物($\times 50$ 倍);(b)复合前 UHMWPE 织物($\times 500$ 倍);(c)复合前 UHMWPE 织物($\times 2500$ 倍);(d)STG/UHMWPE 复合材料($\times 50$ 倍);(e)STG/UHMWPE 复合材料($\times 500$ 倍);(f)STG/UHMWPE 复合材料($\times 2500$ 倍)]

2.3 低速冲击性能研究

为考察 STG/UHMWPE 复合材料的低速冲击性能,采用不同的冲击能量即不同的冲击速度对材料进行测试,研究冲击速度对材料抗冲击性能的影响。为准确地表征材料的抗冲击、隔离防护性能,选择剩余冲击载荷、峰值持续时间、能量吸收系数来评价材料的抗冲击性能。

在低速冲击测试仪上冲击头通过压缩弹簧获得

一定能量,以一定的冲击载荷对试样进行冲击,剩余冲击载荷和能量吸收系数分别从力和能量 2 个方面表征材料的抗冲击性能。剩余冲击载荷是指安置在冲击平台内部的压力传感器直接测得的经过被测物隔离后剩余的最大冲击力,冲击载荷的大小可以直接体现材料对冲击能量隔离能力的强弱,从而直观地表征材料防护性能的优劣。峰值持续时间为剩余冲击载荷峰值持续时间,在剩余冲击载荷相同的情况下,峰值持续时间越长,则被防护对象所受到的冲量越大,因此材料受到的损害程度会较大^[18]。能量吸收系数(吸收能量与初始冲击能量之比)由公式(1)计算得到,试样在冲击时吸收的能量越高,其防护性能越好^[19]。

$$i = \frac{\frac{1}{2}Mv_1^2 - \frac{1}{2}Mv_2^2}{\frac{1}{2}Mv_1^2} \quad (1)$$

式中, i 为能量吸收系数; M 为冲击头质量,g; v_1 为冲击头接触到 STG 的初始速度,m/s; v_2 为冲击头离开试样时的速度,m/s。

图 3 为纯 UHMWPE 织物及 STG/UHMWPE 复合材料的剩余冲击载荷-冲击速度关系曲线图。从图可以看出,随着冲击速度的提高,材料受到的剩余冲击载荷逐渐增加,表明被保护对象受到的冲击力在逐渐增大。在相同的冲击速度下,STG/UHMWPE 复合材料的剩余冲击载荷明显小于纯 UHMWPE 织物;当冲击速度为 4m/s 时,STG/UHMWPE 复合材料的剩余冲击载荷降低了约 50%,表明冲击能量经过复合材料的隔离后所剩余的冲击力较小,对于被防护对象来说其受到的剩余冲击力也较小,因此复合材料可以起到较好的防护作用。加入 STG 后,复合材料的防护性能提高,说明 UHMWPE 织物与 STG 复合后,在受到外界冲击力时 STG 发生剪切增稠效应,使织物变硬从而显著降低冲击力。

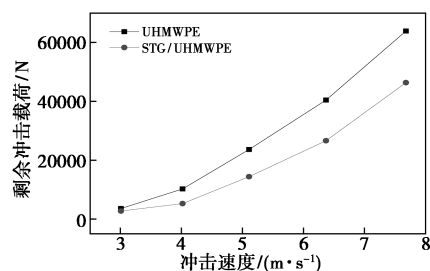


图 3 纯 UHMWPE 织物及 STG/UHMWPE 复合材料的剩余冲击载荷-冲击速度关系曲线图

图 4 为纯 UHMWPE 织物及 STG/UHMWPE 复合材料峰值持续时间-冲击速度关系曲线图。如

前所述,峰值持续时间越长,则被防护对象所受到的冲击能量越大,可能造成材料损害程度越严重,即相同实验条件下,峰值持续时间短,材料的冲击隔离防护性能越好。由图可以看出,STG/UHMWPE 复合材料的峰值持续时间比纯 UHMWPE 织物低,说明复合材料受到的冲击能量小,因而材料所受到的损伤较小,材料的隔离防护性能较好。在冲击速度较低条件下,纯 UHMWPE 织物及 STG/UHMWPE 复合材料的峰值持续时间相差较大,在冲击速度较快时,2 种材料的峰值持续时间差值相对变小。这是由于材料的峰值持续时间本身就较小,约为 0.3ms,因此在冲击速度较快时,2 种材料的峰值持续时间差距较小。另外,随着冲击速度的提高,峰值持续时间都呈现减小的趋势,可能是由于随着冲击能量的增加,冲击头和织物的整体接触作用时间缩短,导致峰值持续时间缩短。

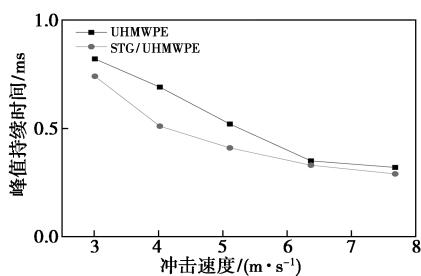


图 4 纯 UHMWPE 织物及 STG/UHMWPE 复合材料峰值持续时间-冲击速度关系曲线图

在轻质化防护抗冲击材料方面,UHMWPE 凭借高比强度和高比模量等优点,被认为是兼具抗冲击和轻质化特性的绝佳材料,被广泛应用于防弹等抗冲击领域^[20-22]。图 5 为纯 UHMWPE 织物及 STG/UHMWPE 复合材料能量吸收系数-冲击速度关系图。由图可以看出,随着冲击速度的提高,纯 UHMWPE 织物的能量吸收系数相差不大,能量吸收率可达到 80%,说明纯 UHMWPE 织物具有优异的抗冲击性能;STG/UHMWPE 复合材料的能量

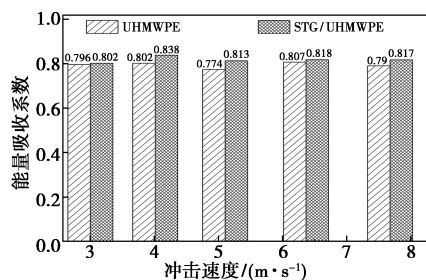


图 5 纯 UHMWPE 织物及 STG/UHMWPE 复合材料能量吸收系数-冲击速度关系图

吸收系数均大于纯 UHMWPE 织物,说明 STG 的加入可以明显提高材料的防护性能。

3 结论

(1)由黏度-剪切速率曲线可以看出,STG 在较低的剪切速率下具有零剪切黏度,说明其静止时表现出自流平的性质,当剪切频率增大至一定值时,STG 黏度增大表现为剪切增稠的现象;由剪切应力-剪切速率曲线得出 STG 的屈服点,说明分子链以及“B—O 交联键”之间存在特定的结构。

(2)扫描电子显微镜分析表明,STG 可以均匀地复合到 UHMWPE 织物上,复合后纤维间的间隙缩小。

(3)低速冲击性能测试表明,加入 STG 后 STG/UHMWPE 复合材料剩余冲击载荷降低了约 50%,能量吸收系数超过 80%,表明加入 STG 可有效的提高复合材料的抗冲击性能。

参考文献

- [1] 王胜.多功能剪切变硬胶复合材料的研制与性能研究[D].合肥:中国科学技术大学,2017.
- [2] 蔡亮,蒋伟峰,张泰华.剪切增稠胶剪切条件下的粘弹性能及其力学性能改性[J].功能材料,2017,48(8):8181-8185.
- [3] Tian T, Li W, Ding J, et al. Study of shear-stiffened elastomers [J]. Smart Materials & Structures, 2013, 1542(12): 125009.
- [4] Green Philip Charles, Palmer Richard Martin. Energy absorbing blends; U S, 2010/0132099 AL[P]. 2010-06-03.
- [5] 徐钰雷.剪切增稠液的性能表征及其防护应用研究[D].合肥:中国科学技术大学,2012.
- [6] Chen Q, Liu M, Xuan S, et al. Shear dependent electrical property of conductive shear thickening fluid[J]. Materials & Design, 2017, 121: 92-100.
- [7] 王天坤,俞科静,钱坤,等.剪切增稠液复合三维织物抗高速冲击性能的研究[J].功能材料,2015,46(11):11056-11059.
- [8] 景晓颖,陆振乾,孙宝忠.剪切增稠液流变性能及其复合材料动态冲击压缩性能[J].东华大学学报:自然科学版,2014,40(3):253-257.
- [9] 宋凯杰,万红敬,黄红军.剪切增稠材料的研究进展[J].化工新型材料,2017,45(5):7-9.
- [10] Zhang X Z, Li W H, Gong X L. The rheology of shear thickening fluid (STF) and the dynamic performance of an STF-filled damper [J]. Smart Materials & Structures, 2008, 17(3): 035027.
- [11] Wang Sheng, Jiang Wanquan, Jiang Weifeng, et al. Multifunctional polymer composite with excellent shear stiffening performance and magnetorheological effect[J]. Journal of Materials Chemistry C, 2014, 2: 7133-7140.

(下转第 70 页)