

PBDMS 改性双组分硅胶的动态力学 及抗冲击性能研究

范 伟 李 峰* 武 超 刘晨阳 李 慧

(西安理工大学材料科学与工程学院,西安 710048)

摘 要 硼化端羟基聚硅氧烷(PBDMS)是一种具有剪切增稠特性的抗冲击智能材料,抗冲击智能材料在低应变速率下呈流动态,当受到冲击时材料会表现出固体状态从而消耗大量能量,因此材料具备抗冲击性能。采用 SiO_2 颗粒填充 PBDMS 制备 PBDMS- SiO_2 复合材料,用其改性硅胶得到 PBDMS 改性双组分硅胶。研究了改性前后硅胶的动态抗冲击性能及 SiO_2 含量对材料性能影响。动态热机械分析结果表明,随着 SiO_2 含量的增加,改性双组分硅胶的吸能减震效果及弹性变强。通过 Hopkinson 压杆实验测试材料在不同应变速率下的真实应力/应变,结果表明 PBDMS 改性双组分硅胶抗冲击性能增强且在较高应变速率下具有更高的强度。激光扫描共聚焦显微镜分析表明,PBDMS- SiO_2 以粒子形式存在于改性硅胶当中。PBDMS 可以提高双组分硅胶的抗冲击性能, SiO_2 可以提高改性双组分硅胶的弹性及缓冲减震效果。

关键词 硼化端羟基聚硅氧烷,动态力学性能,抗冲击性,剪切增稠

Study on dynamic mechanical and impact resistance of PBDMS modified double component silica gel

Fan Wei Li Feng Wu Chao Liu Chenyang Li Hui

(School of Materials Science and Engineering, Xi'an University of Technology, Xi'an 710048)

Abstract Hydroxyl terminated polysiloxane (PBDMS) is a kind of anti-impact smart material with shear thickening behavior. In normal state, it is dynamic; when impacted, the material becomes solid state and consumes much energy. This property makes PBDMS become a good impact resistance material. The modification of two component silica gel was mainly described by adding PBDMS with different proportion of silica particles in it. The relationship between dynamic impact resistance of modified silica gel and the blend volume of silica particles in it was analyzed. Dynamic mechanical analysis (DMA) shown that with the increase of silica particles, the energy absorption effect and elasticity of silica gel became stronger. The real stress-strain relationships under dynamic compression were obtained by modified Hopkinson bar testing. The strength of silica gel increased with increasing strain rate, which implied a higher impact resistance of the silica gel with the addition of PBDMS- SiO_2 at higher loading rate. The results of laser scanning confocal microscopy showed that PBDMS- SiO_2 existed in the modified silica gel as particles. PBDMS can improve the impact resistance of the two-component silica gel, and SiO_2 can improve the elasticity and cushioning effect of the modified two-component silica gel.

Key words PBDMS, dynamic mechanical property, impact resistance, shear thickening

近年来,随着人们对人体防护及仪器运输或使用过程中保护意识的不断增强,轻质防护抗冲击缓冲材料的需求量逐渐增加^[1]。新型抗冲击智能材料作为该类材料的典型代表,具有广阔的应用前景。美国特拉华大学研制的液体防弹衣采用的剪切增稠

液体(STF)^[2]就属于抗冲击智能材料,STF 的特点是在较低的剪切速率下黏度不会发生太大变化,当剪切速率增加到一定范围时,其黏度会快速增加,对外表现为黏度增大^[3-4]。STF 是用液态高分子基体,如聚乙二醇等与微纳米级的 SiO_2 混合后得到

基金项目:国家自然科学基金资助项目(51202189);陕西省自然科学基金(2011JQ6005);陕西省教育厅科技研究计划(11JK0825)

作者简介:范伟(1992-),男,硕士研究生,从事高分子材料研究工作。

联系人:李峰(1977-),男,副教授,从事高分子材料动态力学行为研究工作。

的^[6],这种材料虽然防护效果好,剪切增稠效果明显,但是由于使用的溶剂为液体且 STF 溶于水,因此应用时对温度要求比较苛刻,容易在较高或较低温度下失效。另外一种抗冲击智能材料为剪切增稠凝胶,以添加 SiO_2 的硼化端羟基聚硅氧烷(PBDMS)复合材料为代表,由于 PBDMS 中的羟基会形成可逆的电子桥键^[6],因此复合材料具有剪切增稠特性、特殊的抗冲击性能^[7]及良好的热稳定性^[8]。目前,有关剪切增稠材料机理比较认可的模型有 3 种:(1)由 Hoffman^[9]提出的有序-无序转变模型^[10-11],即受到高速冲击时体系中粒子由有序变为无序,体系的黏度升高;(2)由 Brady 课题组^[12-13]提出的粒子团簇模型,即体系在较高剪切应力作用下,体系的粒子将会发生团聚,从而形成粒子簇使体系黏度增大;(3)阻塞转变模型^[14],即在冲击载荷作用下,材料发生液态到瞬时的固态转变^[15-16]。Mitrofanov 等^[17]对 PBDMS 材料内部键合方式进行了分析,认为 PBDMS 在合成过程中由于硼的引入导致材料内部存在可逆的电子桥键,从而导致材料产生剪切增稠特性。Jiang 等^[18]的研究表明,剪切增稠凝胶材料可能具备优异的抗冲击性能且兼具舒适性。准静态和动态载荷压缩试验结果显示,纯 PBDMS 在动态载荷下的强度提高了几个数量级^[19]。

目前,有关 PBDMS 改性硅胶系高分子材料的研究还比较少,对复合材料抗冲击性能以及能量吸收性能的研究还不全面,剪切增稠特性可能是由于材料内部键合方式的变化所导致的,并且发生剪切增稠的材料在消除载荷之后便会恢复,因此通过表征材料内部键合方式研究材料剪切增稠机理难度较大。PBDMS 具有特殊的剪切增稠特性和稳定的理化性质,在硅胶系高分子基体中添加 PBDMS 具有广阔的应用前景^[20]。本研究使用 SiO_2 填充 PBDMS 制备了抗冲击柔性弹性体材料,用其改性双组分硅胶,研究了改性前后硅胶材料的抗冲击性能及其缓冲吸能效果,考察了 SiO_2 含量对 PBDMS 改性双组分硅胶性能的影响。

1 实验部分

1.1 原料与仪器

端羟基聚硅氧烷(PDMS)、硼酸、亚微米级 SiO_2 、硅胶。

动态热机械分析仪(EXSTAR DMS6100 型),日本日立仪器(上海)有限公司;分离式 Hopkinson 压杆系统;激光扫描共聚焦显微镜(LSCM, LEXT

OLS4000 3D 型),日本奥林巴斯株式会社;真空高温捏合机(NHZ-2 型),皋市锋光捏合机械有限公司。

1.2 PBDMS- SiO_2 复合材料的制备

精确称取一定量 PDMS 和硼酸,倒入真空高温捏合机封釜搅拌,搅拌均匀后加入一定量亚微米级 SiO_2 (SiO_2 质量分数分别为 0%, 5%, 8%, 10%),再次开启搅拌升温至 180℃ 保持 2h。反应结束冷却 4h 后取出反应物,得到 PBDMS- SiO_2 复合材料样品。根据 SiO_2 质量分数的不同,样品分别记作 PBDMS-0% SiO_2 、PBDMS-5% SiO_2 、PBDMS-8% SiO_2 、PBDMS-10% SiO_2 。

1.3 PBDMS 改性双组分硅胶材料的制备

称取一定量 PBDMS- SiO_2 复合材料和硅胶 A,倒入搅拌机中,开启搅拌机,间歇搅拌 1h,待 PBDMS 与硅胶充分混合后关闭搅拌机,倒入烧杯,备用。称取同等量的 PBDMS- SiO_2 复合材料及硅胶 B,倒入搅拌机中,重复上述操作。将盛有改性硅胶 A 和硅胶 B 的烧杯分别放入真空干燥箱,开启真空泵,抽真空结束后静置 2h 取出。将经过真空处理的改性硅胶 A 与硅胶 B 混合,倒入搅拌机充分搅拌,搅拌均匀后取出倒入模具中静置 12h。将成型样品置于 90℃ 干燥箱干燥 1h,得到 PBDMS 改性双组分硅胶材料。

1.4 分析与测试

采用动态热机械分析仪测量在拉伸周期交变应力作用下,材料的粘弹性以及动态力学性能与温度、时间、频率等函数关系,通过测量得到材料的损耗模量、损耗因子、储能模量。采用分离式 Hopkinson 压杆系统^[21]测试材料在动态压缩下的应力-应变曲线。采用激光扫描共聚焦显微镜分析 PBDMS 改性双组分硅胶材料的断面形貌。

2 结果与讨论

2.1 LSCM 分析

图 1 为纯硅胶、 SiO_2 含量不同的 PBDMS 改性双组分硅胶样品的 LSCM 图。由图 1(a)可以看出,纯硅胶的内部是规则平整的高分子材料。添加 PBDMS- SiO_2 复合材料后,硅胶出现多个孔洞,从图 1(b)—图 1(d)可以清楚看到硅胶上的孔洞及凸起,孔洞及凸起是添加 PBDMS- SiO_2 后,在切割、制备过程中留下的。PBDMS- SiO_2 以粒子的形式存在于硅胶当中,两者并不是反应或者互溶的形式。制备过程中发现,当 SiO_2 含量增加到 12% (wt, 质量

分数,下同)时,PBDMS改性双组分硅胶已无法通过反应成型。

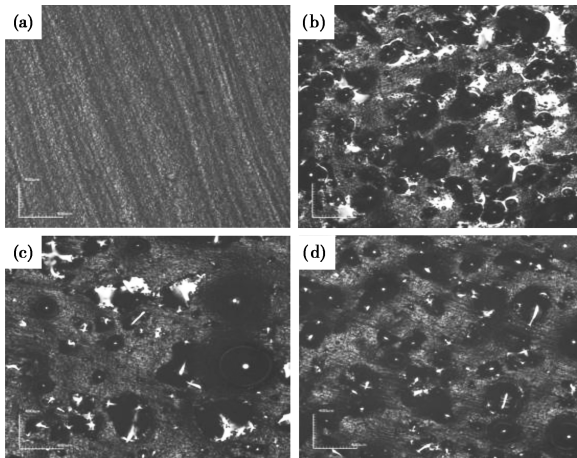


图1 纯硅胶、 SiO_2 含量不同的PBDMS改性双组分硅胶样品的LSCM图

[(a)纯硅胶;(b)PBDMS-0% SiO_2 改性双组分硅胶;
(c)PBDMS-8% SiO_2 改性双组分硅胶;
(d)PBDMS-10% SiO_2 改性双组分硅胶]

2.2 动态热机械性能研究

在振动频率50Hz和1Hz条件下,采用动态热机械分析仪对材料的损耗模量进行测试, SiO_2 含量不同的PBDMS改性双组分硅胶样品的损耗模量见图2。从图可以看出,随着 SiO_2 含量的增加,PBDMS改性双组分硅胶样品的损耗模量提高,说明 SiO_2 具有提高材料减震吸能的作用。原因是 SiO_2 作为增强相分散在分子链之间的间隙,受到外力作用时分子链的运动空间缩小,分子链移动形变的阻力增大,分子链与链之间以及分子链与 SiO_2 之间,由于运动产生摩擦之后以热的形式损耗的能量增大,因此 SiO_2 含量越高,PBDMS改性双组分硅胶的损耗模量越大。 SiO_2 含量为8%时,样品损耗模量最大,为0.07MPa。

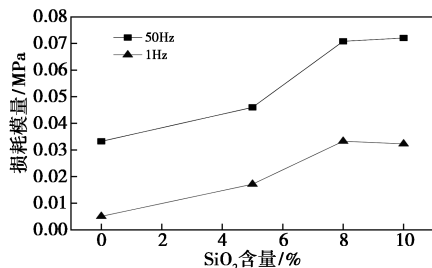


图2 SiO_2 含量不同的PBDMS改性双组分硅胶样品的损耗模量

在振动频率为50Hz和1Hz条件下,采用动态热机械分析仪对材料的储能模量进行测试, SiO_2 含

量不同的PBDMS改性双组分硅胶样品的储能模量见图3。由图看出,随着 SiO_2 含量的增加,PBDMS改性双组分硅胶样品的储能模量提高,在高频和低频振动时储能模量的趋势基本一致。当 SiO_2 含量达到8%时,样品储能模量达到最大值,为0.20MPa,说明在一个周期内样品在交变应力作用下储存弹性变形能量的能力最佳,同时也说明样品在变形后的回弹能力也变大。此时样品在具有较强阻尼耗能性能的前提下,也具有较强的高弹回复能力。PBDMS改性双组分硅胶样品储能模量随着 SiO_2 含量增加而提高的原因是, SiO_2 作为增强相分散在分子链中,增大了分子链受到外力时的运动阻力,导致材料在相同位移时能够储存更多的弹性变形能量。但 SiO_2 含量进一步增大(大于10%)会影响PBDMS改性双组分硅胶的反应固化过程。

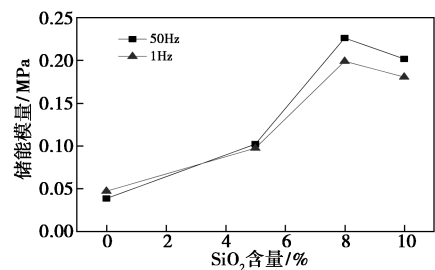


图3 SiO_2 含量不同的PBDMS改性双组分硅胶样品的储能模量

在振动频率50Hz和1Hz条件下,采用动态热机械分析仪对材料的损耗因子进行测试, SiO_2 含量不同的PBDMS改性双组分硅胶样品的损耗因子见图4。由图可以看出: SiO_2 含量不同的PBDMS改性双组分硅胶样品的损耗因子在振动频率为1Hz时略微上升,但整体趋势基本稳定;振动频率为50Hz时,随着 SiO_2 含量的增加,样品的损耗因子大幅下降, SiO_2 含量为8%时,样品的损耗因子最小,为0.31。为此选取 SiO_2 含量为8%的PBDMS改性双组分硅胶进行后续实验。

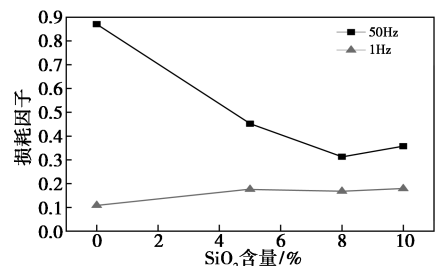


图4 SiO_2 含量不同的PBDMS改性双组分硅胶样品的损耗因子

2.3 动态力学性能研究

选取纯硅胶和 SiO_2 含量为 8% 的 PBDMS 改性双组分硅胶样品进行 Hopkinson 压杆实验,在应变速率为 3000s^{-1} 和 4000s^{-1} 条件下,考察 2 个样品的抗冲击性能。图 5 为纯硅胶在不同应变速率下的动态压缩应力-应变曲线图。从图 5(a) 和图 5(b) 的对比可以看出,随着应变速率的提高,纯硅胶在真实应变相同条件下所对应的真实应力值小幅度上升,样品表现出应变率效应。

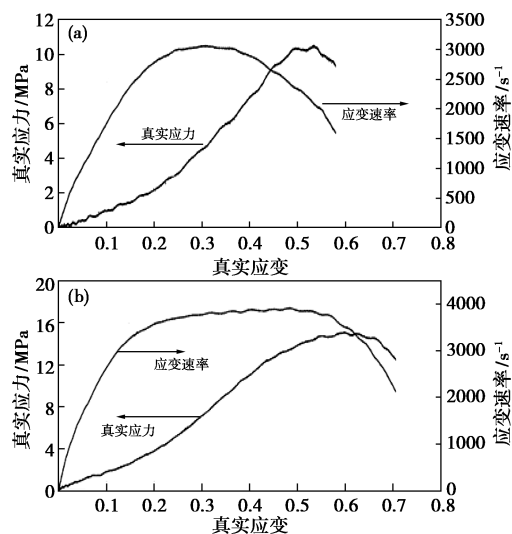


图 5 纯硅胶在不同应变速率下的动态压缩应力-应变曲线图

[(a) 3000s^{-1} ; (b) 4000s^{-1}]

图 6 为 SiO_2 含量为 8% 的 PBDMS 改性双组分硅胶样品在不同应变速率下的动态压缩应力-应变

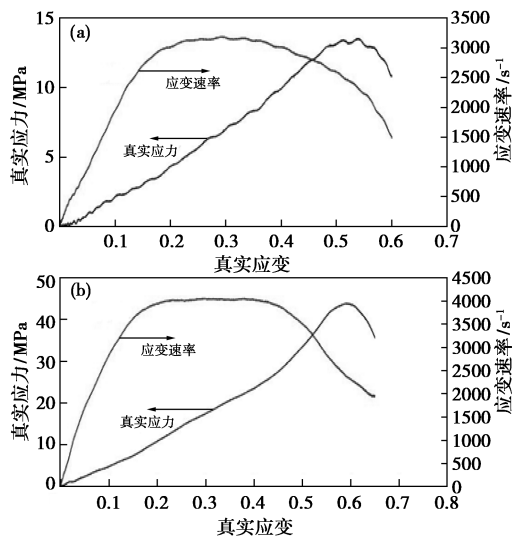


图 6 SiO_2 含量为 8% 的 PBDMS 改性双组分硅胶样品在不同应变速率下的动态压缩应力-应变曲线图

[(a) 3000s^{-1} ; (b) 4000s^{-1}]

曲线图。由图看出,应变速率提高时,在真实应变相同的条件下,样品的真实应力有了大幅度提升;与纯硅胶相比,PBDMS 改性双组分硅胶样品表现出更明显的对应变率敏感的特性,说明样品在高应变速率时的强度比低应变速率时的强度有大幅度提高。

对比图 5 和图 6 可以看出,在真实应变为 0.4、应变速率为 3000s^{-1} 时,纯硅胶的真实应力,即抗冲击强度为 8MPa,PBDMS 改性双组分硅胶样品抗冲击强度为 10MPa;在真实应变为 0.4、应变速率为 4000s^{-1} 时,纯硅胶的抗冲击强度为 11MPa,PBDMS 改性双组分硅胶样品抗冲击强度为 23MPa,PBDMS 改性双组分硅胶样品的抗冲击性能比纯硅胶明显增强。原因是 PBDMS 具有剪切增稠特性,在应变速率较高条件下,PBDMS 的黏度越大,强度越高,从而提高了改性双组分硅胶样品的抗冲击性能。

3 结论

(1) 动态热机械性能分析表明,随着 SiO_2 含量的增加,PBDMS 改性双组分硅胶的损耗模量增大,当 SiO_2 含量超过 8% 时,改性双组分硅胶的损耗模量基本保持不变,表明 SiO_2 能够提高受力后改性双组分硅胶的韧性及减震吸能效果。随着 SiO_2 含量的增加,改性双组分硅胶的储能模量提高,当 SiO_2 含量为 8% 时,储能模量达到最大,即改性双组分硅胶在受力后的回弹性能最好。结合高频振动及低频振动下储能模量、损耗模量及损耗因子,可知 PBDMS 改性双组分硅胶表现出对振动敏感的特征。

(2) Hopkinson 压杆实验表明, SiO_2 填充 PBDMS 可以提高改性双组分硅胶的抗冲击性能,在较高应变速率下 PBDMS 改性双组分硅胶的抗冲击性能比低应变速率下的抗冲击性能更加优异,强度得到大幅度提高。

(3) LSCM 分析表明,PBDMS- SiO_2 在硅胶中以粒子形式存在。

参考文献

- [1] 薛璞,陶肖明,余同希.纺织复合材料能量吸收性能的研究进展[J].力学进展,2000,30(2):227-238.
- [2] Wagner N, Wetzel E D. Advanced body armor utilizing shear thickening fluids; EP, 7498276[P]. 2009-10-02.
- [3] Lee Y S, Wagner N J. Dynamic properties of shear thickening colloidal suspensions[J]. Rheologica Acta, 2003, 42(3): 199-208.
- [4] Maranzano B J, Wagner N J. The effects of interparticle inter-

- actions and particle size on reversible shear thickening; hard-sphere colloidal dispersions[J]. Journal of Rheology, 2001, 45(45): 1205-1222.
- [5] Bender J W, Wagner N J. Optical measurement of the contributions of colloidal forces to the rheology of concentrated suspensions[J]. Journal of Colloid & Interface Science, 1995, 172(1): 171-184.
- [6] Goertz M P, Zhu X Y, Houston J E. Temperature dependent relaxation of a "solid-liquid"[J]. Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, 2010, 47(13): 1285-1290.
- [7] Seetapan N, Sirikittikul D, Limparyoon N. Unimodal and bimodal networks of physically crosslinked polyborodimethylsiloxane: viscoelastic and equibiaxial extension behaviors[J]. Journal of Polymer Research, 2013, 20(7): 1-9.
- [8] Wang S, Mark J E. Unimodal and bimodal networks of poly(dimethyl-siloxane) in pure shear[J]. Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, 2010, 30(8): 802-903.
- [9] Hoffman R L. Discontinuous and dilatant viscosity behavior in concentrated suspensions. I. Observation of a flow instability[J]. Transactions of the Society of Rheology, 1972, 16(1): 155-173.
- [10] Hoffman R L. Explanations for the cause of shear thickening in concentrated colloidal suspensions[J]. Journal of Rheology, 1998, 42(1): 111.
- [11] Hoffman R L. Discontinuous and dilatant viscosity behavior in concentrated suspensions II. Theory and experimental tests[J]. Journal of Colloid & Interface Science, 1974, 46(3): 491-506.
- [12] Bossis G, Brady J F. The rheology of brownian suspensions[J]. Journal of Chemical Physics, 1989, 91(3): 1866-1874.
- [13] Brady J F, Bossis G. The rheology of concentrated suspensions of spheres in simple shear flow by numerical simulation[J]. Journal of Fluid Mechanics, 1985, 155(155): 105-129.
- [14] Liu A J, Nagel S R. The jamming transition and the marginally jammed solid[J]. Annual Review of Condensed Matter Physics, 2010, 1(1): 347-369.
- [15] Mark J E. The use of model polymer networks to elucidate molecular aspects of rubberlike elasticity[J]. Advances in Polymer Science, 1982, 44(12): 1-26.
- [16] Mark J E. Some recent theory, experiments, and simulations on rubberlike elasticity[J]. Journal of Physical Chemistry B, 2003, 107(4): 903-913.
- [17] Mitrofanov L A, Sidorovich Y A, Karlin A V, et al. The question of molecular interaction in polyborondimethylsiloxanes (PBDMS)[J]. Polymer Science, 1969, 11(4): 882-888.
- [18] Jiang W, Gong X, Wang S, et al. Strain rate-induced phase transitions in an impact-hardening polymer composite[J]. Applied Physics Letters, 2014, 104(12): 1100.
- [19] 周鼎, 苗应刚, 王严培, 等. 冲击载荷下硼酸改性端羟基聚硅氧烷-二氧化硅复合材料的响应特性[J]. 兵工学报, 2018, 39(1): 137-145.
- [20] Bokobza L. Reinforcement of poly(dimethylsiloxane) by sol-gel in situ generated silica and titania particles[J]. Express Polymer Letters, 2010, 4(6): 355-363.
- [21] Miao Yinggang, Li Yulong, Deng Qiong, et al. Investigation on experimental method of low-impedance materials using modified Hopkinson pressure bar[J]. Journal of Beijing Institute of Technology, 2015, 24(2): 269-276.

收稿日期: 2018-12-24

修稿日期: 2020-01-13

新一代高通量薄膜制备及原位表征技术研发获进展

中国科学院物理研究所/北京凝聚态物理国家研究中心技术部电子学仪器部邹庆/刘利团队一直致力于科研仪器装备的自主研发; 超导国家重点实验室金魁/袁洁团队专注于基于高通量组合薄膜技术的新超导体探索和物理研究。近些年来, 两个团队密切合作、联合攻关, 共同指导 SC2 组博士生何格(目前在德国做洪堡学者)、魏忠旭、冯中沛等成功研制并搭建了一台高通量连续组分外延薄膜制备及原位局域电子态表征系统。

该系统采用的关键技术为研发团队首次提出, 核心部件均自主研发, 具备多项独特优点: 1) 采用专利的旋转掩模板设计, 避免累积误差和往复运动的问题, 大大提高了系统运行精度和稳定性; 2) 特殊设计的 STM 扫描头

能够实现大范围 XY 移动($>10\text{mm}$)和高精度定位(定位精度优于 $1\mu\text{m}$); 3) 完备的传递设计可实现样品、针尖、靶材的高效传递, 并易于未来功能扩展。

该研发团队对系统进行了反复地设计优化和改进(研发历时 4 年多, 设计版本多达 50 多个), 并完成了全面的性能测试。他们利用自研系统制备了高质量的梯度厚度 FeSe 样品, 得到可靠的超导转变温度随厚度的演变关系。在 HOPG 样品、金单晶样品、BSCCO 样品以及原位生长 FeSe 样品表面均获得了高清原子分辨图像, 并测量了 BSCCO 样品局域超导能隙扫描隧道谱。目前, 该系统已用于研究高温超导机理问题和新型超导材料探索。

(新型)