

新型抗冲击吸能材料 STG 的结构和性能分析

夏艳丽 俞科静 钱坤 蒋玲玲

(江南大学生态纺织教育部重点实验室,无锡 214122)

文 摘 为了减小震动冲击对人体的伤害,本文制备了一种具有缓冲作用的剪切增稠凝胶(STG),对其红外和流变性能进行了初步研究,将 STG 与聚氨酯泡沫(PU)结合提高泡沫的抗冲击性能,通过扫描电镜观察复合前后聚氨酯泡沫的微观形貌。结果表明:B 原子顺利地引入硅氧烷链中;有明显的蠕变和剪切增稠性质;STG 已经均匀的附着在泡沫泡壁上,并显著提高了聚氨酯泡沫材料的抗冲击性能,当速度达到 9 m/s 时,纯 PU 的剩余载荷约为 3.6 kN,STG-PU 的剩余载荷仅为 1.7 kN 左右,剩余载荷的减少量达到了 53%。

关键词 剪切增稠凝胶,聚氨酯泡沫,红外,流变性能,抗冲击性能

中图分类号:TB332

DOI:10.12044/j.issn.1007-2330.2018.02.008

Structure and Properties of Novel Impact Resistance and Energy-Absorbing Material STG

XIA Yanli YU Kejing QIAN Kun JIANG Lingling

(Key Laboratory of Eco-Textile of Ministry of Education, Jiangnan University, Wuxi 214122)

Abstract In order to reduce the damage of the shock to the human body, a kind of shear thickening gel (STG) with buffering effect was prepared. The infrared and rheological properties of the shear thickening gel (STG) were studied. Foam (PU) was used to improve the impact resistance of foam, and the microstructure of polyurethane foam was observed by scanning electron microscopy. The results show that B atoms are successfully introduced into the siloxane chain and have obvious creep and shear thickening properties. STG has been uniformly attached to the bubble wall and significantly improved the impact resistance of the polyurethane foam. When the speed reaches 9m / s, the residual load of pure PU is about 3.6kN, the residual load of STG-PU is only about 1.7kN, and the reduction of residual load reaches 53%.

Key words Shear thickening gel, Polyurethane foam, FTIR, Rheological properties, Impact resistance

0 引言

振动与冲击广泛存在于航空航天、土木工程和交通运输等各个领域,科学家们对减震缓冲材料进行了大量的研究^[1-3]。目前,美国科学家 Richard Martin Palmer 在 2005 年研制成功的一种新型抗冲击吸能材料— D3O 材料已投入市场应用,并已经在运动服装护具,如滑雪服、摩托车服等,以及警用、军用防护装

备等方面有了多种应用。这种 D3O 材料就是一种剪切增稠凝胶,这种材料在不受力时柔软而富有弹性,受到快速的冲击时,分子之间会迅速相互锁定,收紧变硬形成一层防护层,从而起到良好的防护效果;当外力消失,材料又恢复到原来的柔软状态^[4-9]。

本文对剪切增稠凝胶(STG)的红外和流变性能进行了初步研究,并对与 STG 复合前后聚氨酯泡沫

收稿日期:2017-06-08

基金项目:连云港市产业前瞻与共性关键技术科技项目(CG1520);江苏高校优势学科建设工程资助项目(PAPD);"十三五"国家重点研发计划项目(项目编号 2016YFB0303200,课题编号 2016YFB0303205);中央高校基本科研业务费专项资金资助(JUSRP51505);江苏省产学研联合创新资金-前瞻性联合研究项目(BY2015019-33)

第一作者简介:夏艳丽,1992 年出生,硕士研究生,研究方向:纺织复合材料的制备及性能研究。E-mail:2523203419@qq.com

通讯作者:俞科静,副教授,研究方向为纺织复合材料。E-mail:yukejing@jiangnan.edu.cn

(PU)的低速冲击性能进行了测试。

1 实验

1.1 材料

硼酸(BA),国药集团化学试剂有限公司;羟基硅油,中昊晨光化工研究院有限公司;异丙醇,国药集团化学试剂有限公司;SiO₂,粒径800 nm,德固萨有限公司;聚氨酯泡沫(PU),表观密度22.67kg/m³,江苏长华聚氨酯科技有限公司。

1.2 STG 的制备

取硼酸放于烧杯中,在160℃的条件下加热2 h;再加入适量的羟基硅油和SiO₂,搅拌均匀后放入烘箱,3 h后取出。待取出的产物冷却至合适的温度加入一定量的异丙醇,混合均匀,即得到所需的剪切增稠凝胶。

1.3 STG-PU 复合材料的制备

先将聚氨酯泡沫按实验要求裁成10 cm×10 cm×1.5 cm的正方形块,然后将泡沫浸渍在用异丙醇按一定的比例稀释好的STG混合液中,超声震荡5 min,使STG可以充分均匀的附着在泡沫上。浸渍好的泡沫先置于空气中晾干,再在80℃的烘箱中放置24 h烘干,以充分除去溶剂。

1.4 测试与表征

STG的红外光谱分析采用Nicolet Nexus 470型傅立叶红外光谱仪;STG与PU浸渍前后的微观形貌采用SU1510型扫描电子显微镜进行观察;复合前后的低速冲击性能用SHLJ-LSIT-01型低速冲击测试仪进行实验。

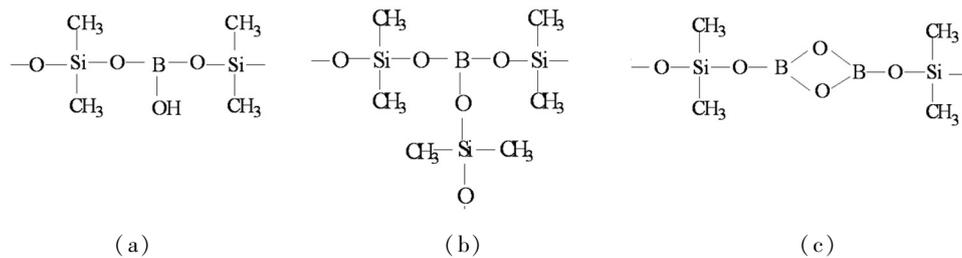


图2 STG聚合物的结构

Fig. 2 Chemical formula of STG polymer

2.2 STG 的流变性能分析

高分子材料的蠕变指的是在一定温度和较小的恒定外力(拉力、压力或扭力等)作用下,高分子材料的形变随时间的增加而逐渐增大的现象。STG的蠕变量很大,图3是STG在不同时间下的变化图。

STG在不受力时表现出柔软的塑性特性,可以揉捏成各种形状,图4(a)是被揉捏成圆球状和三角状的STG。用小铁锤快速敲击STG,STG受力裂开,断

2 结果与讨论

2.1 STG 的红外光谱分析

图1是STG在波数4500~500 cm⁻¹内的红外测试结果。2958 cm⁻¹处的特征峰是CH₃中的C—H的不对称伸缩振动产生的;1335 cm⁻¹处是B—O键伸缩振动产生的吸收峰;1261 cm⁻¹处是Si—CH₃基团的强吸收峰,源于甲基的弯曲振动;图中1024 cm⁻¹处是Si—O—Si键的伸缩振动产生的强吸收峰;892 cm⁻¹和687 cm⁻¹处是Si—O—B键的特征吸收峰,证明B原子引入了一Si—O—的主链结构中^[10]。由FTIR谱图分析可知,制备的STG中含有Si—CH₃、Si—O、B—O和Si—O—B结构,说明硼酸与羟基硅油顺利的发生了反应。当两者发生反应,B原子引入到硅氧烷主链中,可能生成以下三种结构,如图2所示^[10]。

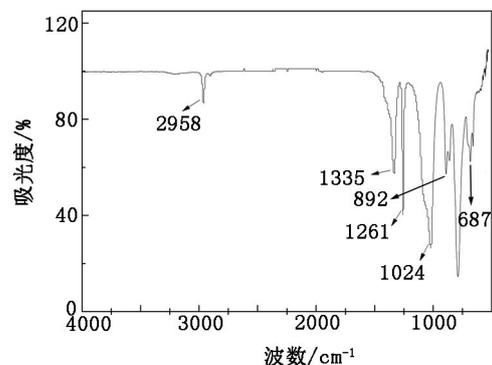


图1 STG的红外光谱

Fig. 1 Infrared spectrum of STG

裂处平整,表现出固体性质;而在STG上放置一个空的称量瓶,仅凭称量瓶自身的重力就使STG有了很大的凹陷。当在高应变速率下快速拉伸时,STG会突然断裂,断裂面光滑齐整,[图4(d)],呈出类固体的性质;当缓慢拉伸时,STG可以被拉伸成长条而不会断裂,[图4(e)],呈现出塑性特性。STG在不同速率下不同表现说明STG具有良好的剪切增稠效应。

STG具有很大的蠕变性,在应用中必须借助外物

才能保持一定的形状。聚氨酯泡沫是常见的缓冲抗冲击材料^[11-15],将两者结合起来,一方面聚氨酯泡

沫骨架可以作为 STG 的载体,另一方面 STG 的剪切增稠性可以提高聚氨酯泡沫的抗冲击吸能效果。

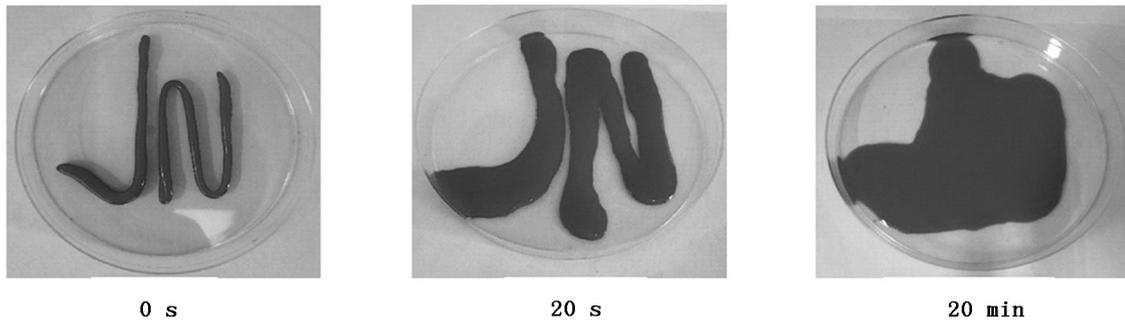


图3 STG 在 0,20 s 和 20 min 时的蠕变

Fig.3 Creep behavior of STG polymers at 0, 20s and at 20 min

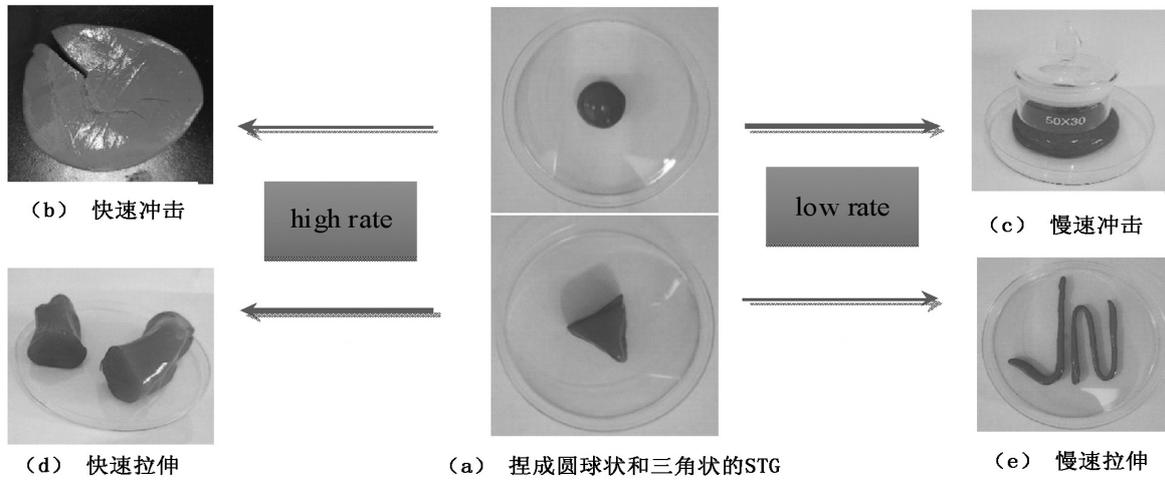


图4 STG 在不同拉伸或冲击速率下的表现性状

Fig.4 Performance traits of STG at different stretching or impact rates

2.3 STG 的剪切增稠机理分析

图5是STG的剪切增稠机理。O原子上有多余电子,B原子有空轨道,两者可以通过共用电子形成“B—O交联键”,该键是动态变化的,形成断裂是可逆的,性质上类似于氢键^[10][图5(c)]。如图5(a)所示,在不受力的情况下,STG的分子链无规则的缠结在一起;当以较小的拉伸或冲击速率作用在STG

上时,聚合物分子链可以顺畅地彼此滑动,有足够的时间解除缠结,“B—O交联键”有充分的时间断裂,[图5(b)];当以较大的拉伸或冲击速率作用在STG上时,聚合物分子链没有时间解除彼此之间的缠结,“B—O交联键”来不及断裂,缠结点和“B—O交联键”的存在都大大的阻碍了分子链的运动,在宏观上表现为剪切变硬,呈现出类固体性质,[图5(d)]。

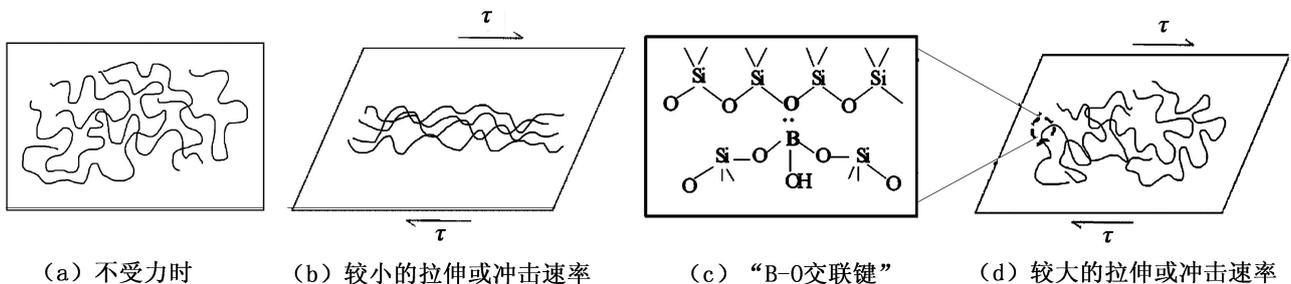


图5 STG 的分子链在不同拉伸或冲击速率下的表现性状

Fig.5 Performance traits of STG molecular chains at different stretching or impact rates

2.4 STG-PU 微观形貌分析

利用扫描电镜观察浸渍前后聚氨酯泡沫的微观形态。图6(a)是浸渍前的聚氨酯泡沫,由大量的泡

孔构成三维网状结构,可以起到良好的骨架支撑作用。图6(b)是浸渍前泡沫的泡壁图,此时泡壁的表面光滑整洁;图6(c)是与STG复合后的照片,可以看

出 STG 已经较均匀的复合到了聚氨酯泡沫骨架上。图 6(d)是复合泡沫放大了 1 000 倍的泡壁图,可以

更清晰地看出 STG 附着后泡沫泡壁的表现形态,STG 在泡壁上复合均匀,没有团聚现象出现。

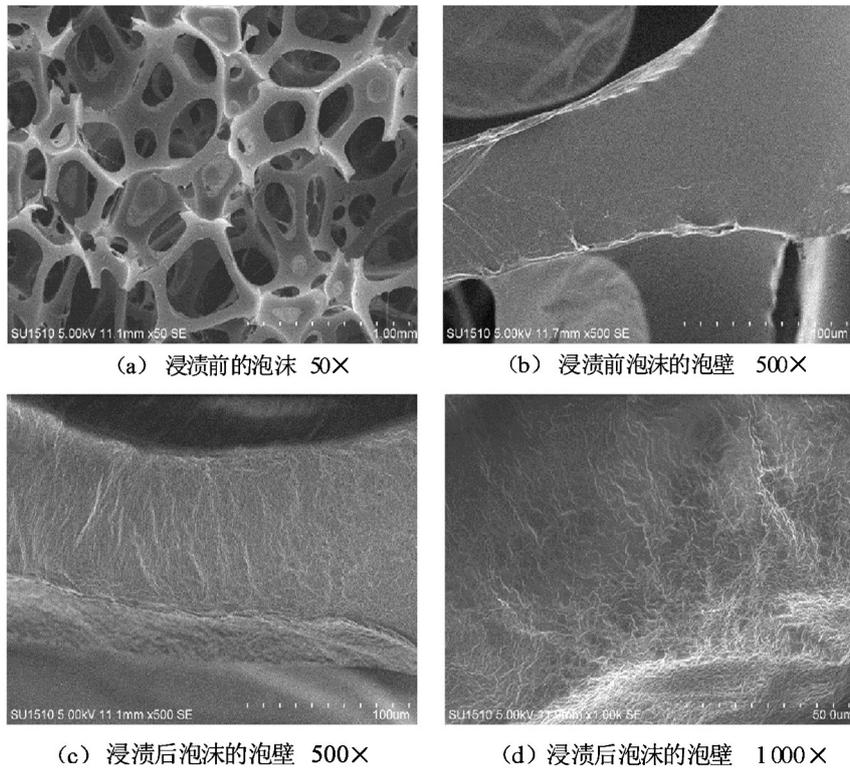


图 6 复合前后聚氨酯泡沫的 SEM 图

Fig. 6 SEM image of polyurethane foam before and after combination with STG

2.5 STG-PU 的低速冲击实验分析

SHLJ-LSIT-01 型低速冲击测试仪的主要测试指标包括:剩余冲击载荷、峰值持续时间和系统吸收能量等^[16]。剩余冲击载荷是指冲击平台内的压力传感器测得的经过目标物隔离后最大剩余的冲击力。在同种冲击条件下,剩余冲击载荷越小,表明冲击能量经过防护材料的隔离过滤后所剩余的冲击力越小,材料的冲击防护性能越好^[16]。本文的峰值持续时间主要指剩余载荷峰值持续时间,时间越短,表征防护对象受到的冲击能量越少,材料的冲击隔离防护性能越好。系统吸收能量是指在低速冲击测试仪上,冲击头冲击试样时被消耗的冲击能量的总量。即系统吸收能量越多,作用在防护对象上的能量越少,材料的防护性能越好,可以通过式(1)计算得到:

$$E = \frac{1}{2}(m v_1^2 - m v_2^2) \quad (1)$$

式中, E 为系统吸收能量, m 为冲击头质量(本实验 $m = 133.804 \text{ g}$), v_1 为冲击头接触试样前的瞬时速度, v_2 为冲击头反弹离开试样时的瞬时速度。

如图 7(a) 所示,将浸渍过的聚氨酯泡沫记为 STG-PU。可知,冲击速度越大,目标物受到的冲击力也越大,浸渍前后 PU 的剩余冲击载荷曲线都呈现上升的趋势,且 STG-PU 的剩余冲击载荷曲线一直低于宇航材料工艺 <http://www.yhclgy.com> 2018 年 第 2 期

PU 曲线,说明 STG-PU 的防护性能优于纯 PU,即 STG 提高了材料的防护性能。从图 7(a) 中还可以看出,随着冲击速度的逐渐增大,两条曲线之间的差距也逐渐增大,即速度越高,STG-PU 的防护性能越好,STG 吸收的能量越多。当冲击速度为 4 m/s 时,两者的剩余冲击载荷仅相差 150 N 左右,STG-PU 比纯 PU 的剩余载荷大约减少了 14% ;而当速度达到 9 m/s 时,纯 PU 的剩余载荷约为 3.6 kN ,STG-PU 的剩余载荷约为 1.7 kN 左右,STG-PU 比纯 PU 的剩余载荷的减少量达到了 53% 。这说明:在本实验测试的范围内,冲击速度较小时,STG 起到的防护作用相对较小;冲击速度越大,STG 起到的防护作用越好,吸收能量越多,STG 的防护性能具有明显的速率依赖性。

从图 7(b) 可以看出,随着冲击速度的增加,两条曲线都呈下降的趋势,即峰值持续时间逐渐减小。一开始两条曲线之间的差距随着速度的增加也逐渐增大,这跟图 7(a) 的结果是基本一致的。不同的是,当速度较大时,两条曲线之间的差距有所减小,这是由于此时两者的峰值持续时间已经很小,约为 0.3 和 0.4 ms ,这就导致两条曲线之间的差距不可能像速度较小时一样大甚至比速度较小时大。

根据公式(1) 分别计算浸渍前后聚氨酯泡沫的系统吸收能量,结果如图 8 所示。可以看出,冲击速

度增加的同时,两种材料吸收的能量都在逐渐的增加,且STG-PU吸收的能量一直多于纯PU,说明STG的加入提高了材料的防护性能。同时,随着冲击速度的增大,STG-PU比纯PU多吸收的能量也逐渐增加,表明STG在速度较大时的防护效果优于速度较小时的效果,这与图7的结论是相同的。

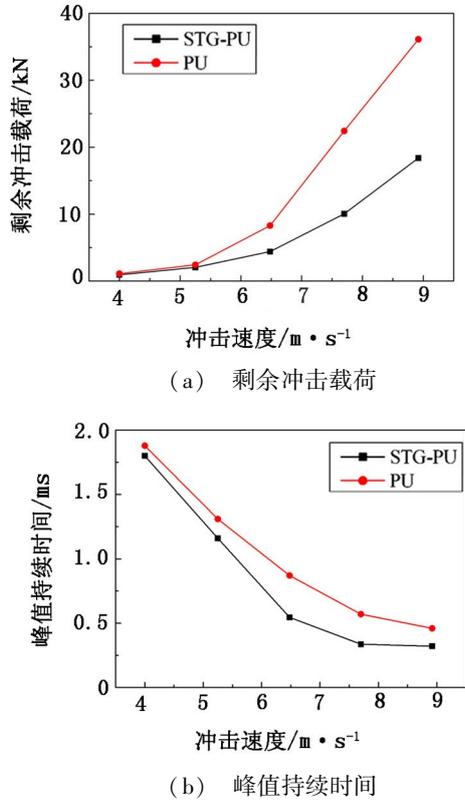


图7 浸渍前后聚氨酯泡沫的低速抗冲击性能
Fig. 7 Low-speed impact resistance of polyurethane foam before and after impregnation

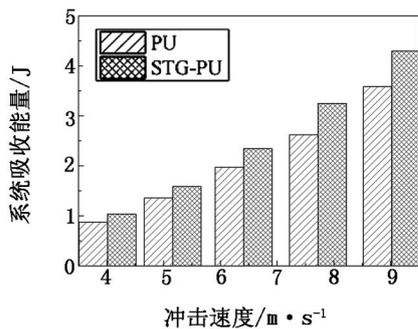


图8 纯PU和STG-PU在不同冲击速度下的能量吸收曲线
Fig. 8 Energy absorption curve of pure PU and STG-PU at different impact speeds

3 结论

(1) 剪切增稠凝胶具有胀塑性,在较低的剪切速率下,呈现出柔软的塑性特性,可以塑成各种形状;而在较高的速率下拉伸或冲击时,STG的粘度会急剧增大,表现出类固体性质。

(2) 用扫描电镜观察浸渍前后的PU泡沫,可以看到STG已经较均匀的复合到聚氨酯泡沫骨架上。

(3) 通过PU与STG-PU的低速冲击测试,可以得出STG与PU复合后,提高了泡沫的抗冲击性能,且在实验范围内,STG的防护性能随着速度的增加而逐渐增大,具有明显的速率依赖性。

参考文献

- [1] 祝昭丹. 啄木鸟头颅结构抗冲击力学机理[D]. 大连理工大学, 2015.
- [2] NEELANCHALI ASIJA, HEMANT CHOUHAN, SHISHAY AMARE GEBREMESKEL, et al. Impact response of shear thickening fluid (STF) treated ultra high molecular weight poly ethylene composites—study of the effect of STF treatment method [J]. Thin-Walled Structures, 2017.
- [3] 薛亚静, 林蓝天, 张福乐. 剪切增稠流体在低速冲击防护中的应用研究[J]. 上海纺织科技, 2015(02):1-3+16.
- [4] WU X Y, SALLACH R E, CAVES J M, et al. Deformation responses of a physically cross-linked high molecular weight elastin-like protein polymer. Biomacromolecules, 2008(9):1787-1794.
- [5] 徐晓峰. 新材料D30造就的神奇滑雪服[J]. 中国纤检, 2006(05):48.
- [6] 郭智臣. 杜邦携手英国D30公司开发新型多用途塑料防护材料[J]. 化学推进剂与高分子材料, 2016(04):68.
- [7] 罗益锋, 罗晰旻. 不断创新发展的防护材料[J]. 高科技纤维与应用, 2016(03):12-16.
- [8] 朱宏勇, 杨新领, 吕晖. 新型防护材料与个体防护装备[J]. 中国个体防护装备, 2014(05):15-17.
- [9] YUNTAO S, XIAODONG L, GUOPENG T, et al. Analysis of the D30 materials in baseball protective clothing[J]. Applied Mechanics and Materials, 2012, 2024(217):1174-1177.
- [10] SHENG W, SHOUHU X, YUNPENG W, et al. Stretchable polyurethane sponge scaffold strengthened shear stiffening polymer and its enhanced safeguarding performance [J]. ACS Applied Materials and Interfaces, 2016, 8(7):4946-4954.
- [11] 宋元军, 李娜. 聚氨酯泡沫材料的性能研究[J]. 化学与粘合, 2010(02):19-21+25.
- [12] 孙刚, 刘预, 冯芳, 等. 聚氨酯泡沫材料的研究进展[J]. 材料导报, 2006(03):29-32+36.
- [13] 陈网桦, 彭金华, 葛桂兰, 等. 聚氨酯泡沫塑料抗冲击性能的实验研究[J]. 弹道学报, 1997(04):88-92+96.
- [14] 谢光银, 王凤荣, 许红军. 缓冲减振多元组合抗冲击防护材料的开发[J]. 产业用纺织品, 2009(08):16-18+45.
- [15] 王浩. 防弹衣及防弹用复合材料[J]. 高科技纤维与应用, 2001(05):21-23+34.
- [16] 张福乐. 纺织品与复合材料低速冲击性能的标准化测试研究[D]. 上海工程技术大学, 2015.