

# 剪切增稠液的制备及其在涤纶织物中的应用

范佳慧<sup>a</sup>, 徐山青<sup>a</sup>, 曹海建<sup>a</sup>, 陈红霞<sup>b</sup>, 黄晓梅<sup>a</sup>

(南通大学 a. 纺织服装学院; b. 分析测试中心, 江苏 南通 226019)

**摘要:** 文章以直径为 12 nm 的 SiO<sub>2</sub> 粒子作为分散相, PEG 200 作为分散介质, 通过机械搅拌和超声振荡的方法分别制备出 20%、22%、24%、26%、28% 五种质量分数的剪切增稠液(STF)体系。并对纳米 SiO<sub>2</sub> 粒子的外观形貌及团聚情况、STF 的稳态流变性能进行了测试, 并将 STF 与涤纶织物复合进行防刺实验。结果表明, 纳米 SiO<sub>2</sub> 粒子的团聚现象明显, 部分团聚体呈现网状结构; STF 的黏度随着剪切速率的增加呈现先变稀、再增稠的现象, 表现为非牛顿流体特性; STF 的临界黏度随着纳米 SiO<sub>2</sub> 粒子浓度的增加而增加; STF 有利于提高涤纶织物的防刺性能。

**关键词:** 剪切增稠液; 纳米 SiO<sub>2</sub> 粒子; 临界黏度; 涤棉织物; 应用

中图分类号: TS102.65; TB332 文献标志码: A 文章编号: 1001-7003(2018)05-0038-06 引用页码: 051107

## Preparation of shear thickening fluid and its application in polyester fabrics

FAN Jiahui<sup>a</sup>, XU Shanqing<sup>a</sup>, CAO Haijian<sup>a</sup>, CHEN Hongxia<sup>b</sup>, HUANG Xiaomei<sup>a</sup>

(a. School of Textile & Clothing; b. Analysis & Testing Center, Nantong University, Nantong 226019, China)

**Abstract:** Nano-SiO<sub>2</sub> particles with diameter of 12 nm were used as dispersed phase and PEG 200 was used as the dispersed medium in the paper. Shear thickening fluid (STF) system with mass fraction of 20%, 22%, 24%, 26% and 28% was prepared by mechanical stirring and ultrasonic oscillation. The morphology and agglomeration of nano-SiO<sub>2</sub> particles, and the steady-state rheological properties of STF were tested. Anti-stab test of STF and polyester fabric composite was conducted. The results show that the agglomeration of nano-SiO<sub>2</sub> particles is obvious, and some of the aggregates show network structure. The viscosity of STF firstly thins and then thickens with the increase of shear velocity, which manifests non-Newtonian fluid properties. The critical viscosity of STF increases with the increase in the concentration of nano-SiO<sub>2</sub> particles. STF is beneficial to improve stab-resistant properties of polyester fabrics.

**Key words:** shear thickening fluid (STF); Nano-SiO<sub>2</sub> particles; critical viscosity; polyester/cotton fabric; application

剪切增稠液(STF)是近年来研究的一个热点,它的显著特征是:在常态下 STF 呈现出胶状悬浮液形式,但是在一定剪切速率范围内,STF 的黏度会随着

剪切速率的变化而变化<sup>[1]</sup>。利用 STF 这一特性,可以把 STF 与高性能纤维织物复合制成高性能软质个体防护材料。如 Lee 等<sup>[2-3]</sup>和 Wagner 等<sup>[4-7]</sup>分别将 STF 与 Kevlar 纤维织物复合制成的防弹材料具有较好的防弹效果;蒋玲玲等<sup>[8]</sup>、伍秋美<sup>[9]</sup>和沙晓菲等<sup>[10]</sup>分别研究了 STF 与 Kevlar 纤维织物、STF 与 UHMWPE 纤维织物复合制成高性能防刺材料,测试结果表明复合结构具有较好的防刺性能。

本文采用纳米级 SiO<sub>2</sub> 作为分散相,聚乙二醇(PEG 200)作为分散介质制备 STF,重点研究 STF 体系的稳态与动态流变性能,为制备高性能 STF 体系及 STF 在防护领域的应用奠定理论基础。

收稿日期: 2017-07-08; 修回日期: 2018-03-26

基金项目: 江苏省政策引导类计划项目(BY2016053-02); 江苏省高校自然科学基金项目(16KJA430009、16KJB540001); 南通市应用基础研究项目-工业(GY12015018、GY12016026); 南通大学引进人才科研启动费项目(15R08)

作者简介: 范佳慧(1993—),男,硕士研究生,研究方向为功能纺织品的开发与应用。通信作者: 徐山青,教授, xu\_sq@ntu.edu.cn。

## 1 实验

### 1.1 材料

纳米 SiO<sub>2</sub> 粒子: 直径 12 nm, 纯度 ≥ 99.5% (赢创德固赛公司), PEG200 化学纯(平均相对分子质量 200)、无水乙醇分析纯(国药化学试剂有限公司)。

织物: 白色涤棉织物(方格大小为 0.5 cm), 经纬线密度为 27.8 tex × 27.8 tex, 经纬密 299 根/10 cm × 177 根/10 cm, 其中涤纶纤维质量分数 80%, 棉纤维质量分数 20%。

### 1.2 仪器设备

JM · B10002 型电子天平(诸暨市超泽横器设备有限公司), AM200S-H 型无级恒速搅拌器(常州杰博森仪器有限公司), KH5200DB 型超声波振荡仪(昆山禾创超声仪器有限公司), 90 Plus Zeta 型 Zeta 电位及粒度分析仪(美国布鲁克海文仪器公司), JEM-2100(HR) 型透射电镜(日本电子株式会社公司), MCR 型旋转流变仪(奥地利安东帕公司), YT040 型土工布动态穿孔试验机(温州大荣纺织仪器有限公司)。

### 1.3 STF 的制备

为了得到稳定的 STF, 必须使纳米 SiO<sub>2</sub> 粉末均匀分散在 PEG 200 中。

具体制备工艺: 1) 将三口烧瓶放入超声波清洗器中, 并夹在恒速搅拌器上, 调节好位置, 保证超声清洗的同时还能机械搅拌; 2) 将烧杯放置于电子天平上, 称取一定量的 SiO<sub>2</sub> 粉末、PEG 200, 备用; 3) 将 PEG 200 倒入三口烧瓶, 打开恒速搅拌器和超声波振荡仪, 搅拌仪速度设定为 600 r/min; 4) 在搅拌和超声振荡过程中, 逐渐加入纳米 SiO<sub>2</sub> 粉末, 使其尽量均匀分散在 PEG 200 中; 5) 待全部纳米 SiO<sub>2</sub> 粉末加入后, 继续搅拌 1 h, 保证 SiO<sub>2</sub> 粉末充分分散在 PEG 中; 6) 将制得的样品置于真空干燥箱 24 h, 温度为 20 °C, 以除去 STF 中的气泡, 得到稳定的 STF 体系。

### 1.4 STF/涤纶织物复合材料的制备

为了测试 STF 对涤纶织物防刺性能的影响规律, 制备了 STF/涤纶织物复合材料。具体工艺: 1) 将涤纶织物剪成 18 cm × 18 cm 的试样, 备用; 2) 使用超声波振荡仪, 将不同质量分数的 STF 用乙醇进行稀释, 稀释体积比为 1:3; 3) 将涤纶织物放入混合液中, 用超声波振荡仪振荡 5 min, 使之充分浸透; 4) 将浸渍 STF 的涤纶织物放入 80 °C 的烘箱内, 干燥 2 h 后取出, 即得 STF/涤纶织物复合材料。

## 2 测试内容

### 2.1 纳米 SiO<sub>2</sub> 粒子的外观形貌

采用 JEM-2100 (HR) 型透射电子显微镜观察纳米 SiO<sub>2</sub> 粒子的外观形貌。测试方法: 加速电压为 20 kV, 取少量粉末样品分散在有机溶剂无水乙醇中, 经超声振荡均匀后用滴管吸取部分滴液到铜网上, 在红外灯下烘烤, 待乙醇挥发后放入仪器样品室进行观察。

### 2.2 STF 的流变性能

采用安东帕 MCR 流变仪, 在室温 25 °C 的条件下测试 STF 的流变性能, 使用的夹具为同轴圆筒, 测试间隙为 0 间隙。

稳态流变性能: 剪切速率扫描范围 0.1 ~ 100 s<sup>-1</sup>, 测定流体黏度随剪切速率的变化曲线。

### 2.3 STF/涤纶织物复合材料防刺性能

使用 YT040 型土工布动态穿孔试验机, 将涤纶织物裁成 18 cm × 18 cm 试样并无折皱地铺在夹持环内夹紧, 钢锥上升至离试样 50 cm 高, 自由下落。随后取下试样, 用小角量锥测量最上层织物被刺穿的孔径大小, 每次同样的试样测试 3 次, 取平均值。

## 3 结果与分析

### 3.1 纳米 SiO<sub>2</sub> 粒子的外观形貌

纳米 SiO<sub>2</sub> 粒子的外观形貌及分布如图 1、图 2 所示。由图 1、图 2 可知, 1) 单个纳米 SiO<sub>2</sub> 粒子的粒径大概在 20 nm 左右; 2) 纳米 SiO<sub>2</sub> 粒子有明显的团聚效应, 部分集合体呈网状分布。这是因为纳米级 SiO<sub>2</sub> 粒子的粒径小、表面积大, 因而具有很高的表面能, 使得纳米 SiO<sub>2</sub> 粒子不能单独存在, 而是以一种网状结构团聚体形式存在, 且这种团聚具有不可逆性<sup>[11]</sup>。

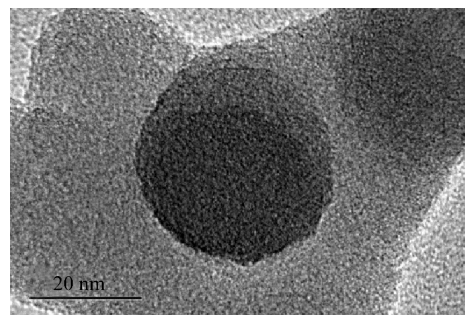


图 1 单个纳米 SiO<sub>2</sub> 粒子的 TEM 照

Fig. 1 TEM photo of single nano-SiO<sub>2</sub> particle

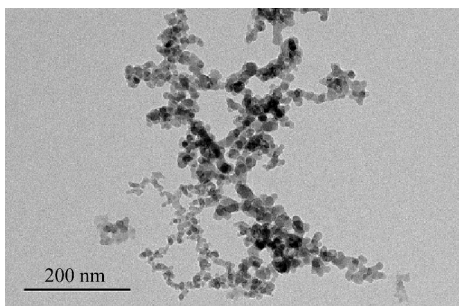


图2 纳米 SiO<sub>2</sub> 粉末的 TEM 照

Fig.2 TEM photo of nano-SiO<sub>2</sub> powders

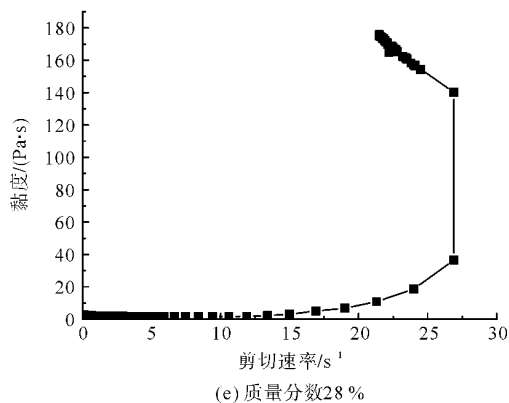
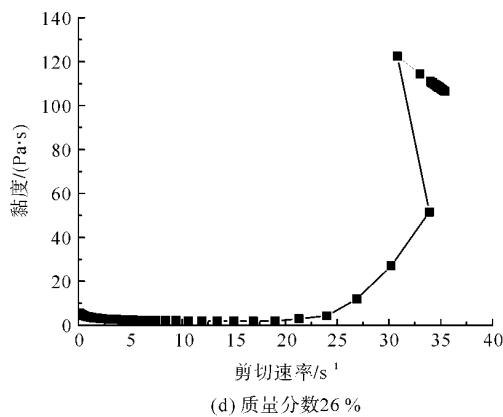
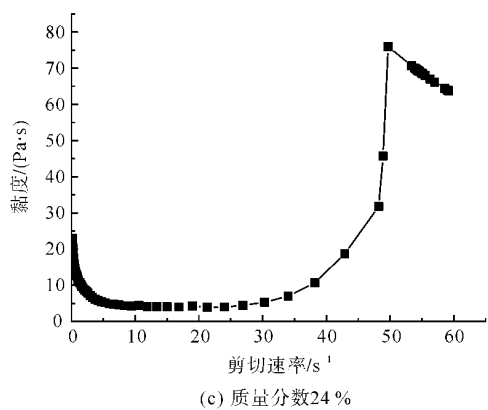
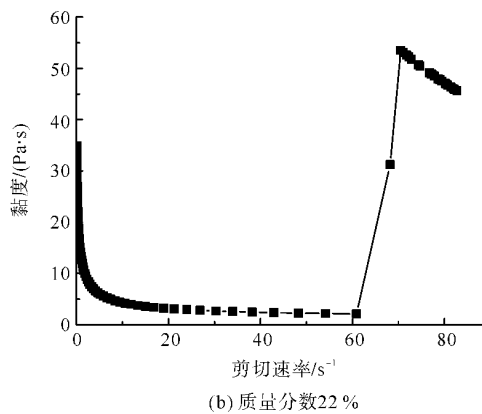
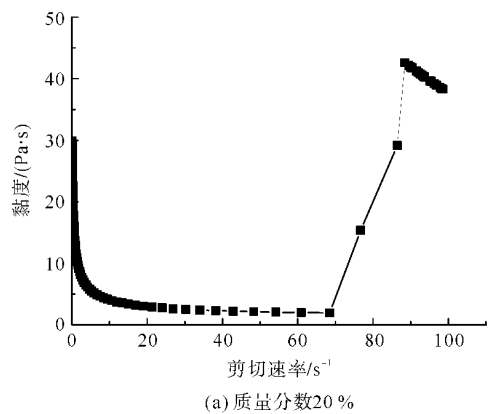


图3 不同质量分数 SiO<sub>2</sub> 粒子的稳态流变曲线

Fig.3 Steady state rheological curve of SiO<sub>2</sub> particles with different mass fraction

### 3.2 STF 的流变性能

#### 3.2.1 稳态流变性能

选取图 3(c) 为例,图 3(c) 是纳米 SiO<sub>2</sub> 粒子质量分数为 24% 时 STF 体系的稳态流变曲线。由图 5 可知 STF 体系的黏度随着剪切速率的变化呈现先变稀再增稠的行为。在 0.1 s<sup>-1</sup> 的起始剪切速率下 STF 体系黏度为 21.20 Pa·s,此时体系表现为分散胶体形式;随着剪切速率的增加,体系黏度开始逐渐下降,出现一段剪切变稀区,在剪切速率为 21.3 s<sup>-1</sup> 时,STF 体系黏度为 3.93 Pa·s;随后 STF 体系黏度随着

剪切速率的增加迅速增大,表现为明显的剪切增稠行为,在剪切速率为  $49.7 \text{ s}^{-1}$  时,STF 体系黏度为  $75.91 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 。

原因分析:可以由“粒子簇”理论来解释这一现象<sup>[12]</sup>。当纳米  $\text{SiO}_2$  粒子分散在 PEG 200 中时,纳米  $\text{SiO}_2$  粒子表面的硅烷醇基 ( $\text{Si}-\text{OH}-\text{Si}$ ) 会与 PEG 200 中的一OH 作用形成氢键。当剪切速率较低时,分散介质中纳米  $\text{SiO}_2$  粒子之间的作用力远小于剪切力,所以氢键形成的网状结构遭到破坏,导致表观黏度下降;当剪切速率继续增大,超过临界剪切速率后,粒子之间相互碰撞,形成团聚体(“粒子簇”),此时体系的阻碍作用成为主要作用力,导致 STF 体系黏度迅速上升,即表现为剪切增稠效应<sup>[13]</sup>。

### 3.2.2 纳米 $\text{SiO}_2$ 粒子质量分数对稳态流变性能的影响

纳米  $\text{SiO}_2$  粒子质量分数对稳态流变性能的影响如图 3 所示。由图 3 可知,1) STF 体系的临界黏度(最大值)随着纳米  $\text{SiO}_2$  粒子质量分数的增加而增加。当纳米  $\text{SiO}_2$  粒子质量分数为 20% 时,临界黏度为  $42 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ ;质量分数为 22% 时,临界黏度为  $53 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ ;质量分数为 24% 时,临界黏度为  $75 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ ;质量分数为 26% 时,临界黏度为  $122 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ ;质量分数为 28% 时,临界黏度为  $175 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 。这是因为随着纳米  $\text{SiO}_2$  粒子质量分数的增加,STF 体系内纳米粒子碰撞团聚的机会就增加,形成的“粒子簇”也会越大,这样体系阻碍液体流动的作用力就越大,宏观表现为临界剪切黏度随之增加<sup>[14]</sup>。

2) STF 体系临界剪切速率随着纳米  $\text{SiO}_2$  粒子质量分数的增加而下降。说明纳米  $\text{SiO}_2$  粒子质量分数越高,STF 体系的剪切增稠响应越快速。当纳米  $\text{SiO}_2$  粒子质量分数为 20% 时,临界剪切速率为  $69 \text{ s}^{-1}$ ;质量分数为 24% 时,临界剪切速率为  $21.3 \text{ s}^{-1}$ ;质量分数为 28% 时,临界剪切速率为  $8.5 \text{ s}^{-1}$ 。这是因为,随着纳米  $\text{SiO}_2$  粒子质量分数的增加,STF 体系内纳米粒子数量会增加,因此即使在低剪切速率,粒子与粒子之间碰撞的机会也会很多,形成“粒子簇”的响应也会缩短,宏观表现为临界剪切速率随之下降<sup>[15]</sup>。

### 3.3 STF/涤纶织物复合材料的防刺性能

随机选取三块布样,三块布的质量分别从 20.81、20.71、20.54 g 增加到 138.24、137.96、135.33 g,基本涂层量控制在  $140 \text{ g/m}^2$ 。

#### 3.3.1 复合前后涤纶织物防刺性能

图 4(a) 是涤纶织物穿刺后第一层的破坏形貌

(织物层数分别为 1 层、2 层、3 层、4 层)。图 4(b) 是质量分数为 24% 的 STF 与涤纶织物复合后的复合材料穿刺后破坏形貌(织物层数同上)。由图 4 结合实验可知,1) 涤纶织物复合前手感柔软,复合后织物手感变硬,且颜色偏黄;2) 复合后的涤纶织物穿刺后第一层破坏孔径明显小于复合前的涤纶织物,说明 STF 有利于提高涤纶织物的防刺性能。

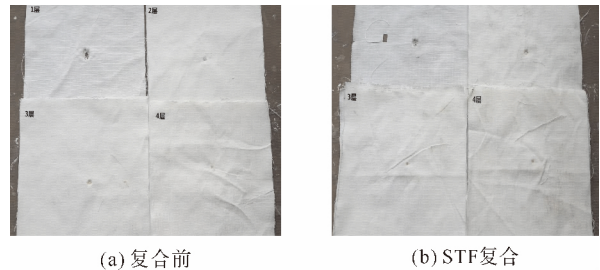


图 4 涤纶织物复合前后的穿刺后破坏形貌比较

Fig. 4 Damage to the morphology of polyester fabric before and after puncturing

#### 3.3.2 纳米 $\text{SiO}_2$ 粒子质量分数对 STF/涤纶织物复合材料防刺性能的影响

表 1 与表 2 分别为原布、原布与质量分数 26% STF 复合后各层穿孔直径大小。由表 1、表 2 可知,1) 随着织物层数的增加,下层织物的损伤均出现减小的趋势;2) 同样层数织物,复合前后同样层数的穿孔直径均存在减小的趋势,当复合织物层数四层时,最后的一层布已经没有损伤,呈现出一定的防刺效果;3) 复合后二层织物的防刺效果与三层原布的防刺效果相当,复合后三层织物的防刺效果与四层原布的防刺效果相当,说明 STF 与织物复合后能提高织物的防刺效果。

表 1 原布各层穿孔直径大小

Tab. 1 The perforation diameter size of the original fabric

原布	直径大小/mm			
1 层	16.0	0.0	0.0	0.0
2 层	11.3	6.0	0.0	0.0
3 层	7.7	4.5	4.0	0.0
4 层	3.5	1.5	0.5	0.3

表 2 原布与质量分数 26% STF 复合后穿孔直径大小

Tab. 2 The perforation diameter size of composite of original fabric and STF with mass fraction of 26%

复合布	直径大小/mm			
1 层	8.0	0.0	0.0	0.0
2 层	6.0	4.5	0.0	0.0
3 层	1.5	1.0	0.3	0.0
4 层	1.0	0.8	0.2	0.0

表3 是不同质量分数的纳米 SiO<sub>2</sub> 粒子对 STF/涤纶织物复合材料防刺性能的影响,表4 是表3 的均值与标准差。由表3 可知,1) 质量分数越高,STF/涤纶织物复合材料防刺性能越好;2) 层数越多,材料的防刺性能越好。这是因为 STF 的加入使得涤纶织物在受到穿刺等作用力时,分散相粒子会发生团聚现象,从而吸收较多的穿刺能量,减少了穿刺作用对涤纶织物的损伤。而纳米 SiO<sub>2</sub> 粒子质量分数的增加,导致分散相粒子团聚现象更加明显,进一步增大了材料对穿刺能量的吸收<sup>[12]</sup>。由表4 可知,随着 STF 质量分数的增大,标准差越小,说明数据越趋于稳定。

表3 不同质量分数 STF 复合后第一层穿孔直径大小

Tab.3 The perforation diameter size in the first layer after compounding with STF with different mass fraction

STF 的质量分数/%	不同层数穿孔直径大小/mm			
	1 层	2 层	3 层	4 层
原布	16.0	11.3	7.7	3.5
22	15.0	10.0	6.0	2.5
24	14.0	8.5	4.5	1.5
26	8.0	6.0	1.5	1.0
28	5.0	3.0	1.0	0.5

表4 均值与标准差

Tab.4 Mean and standard deviation

STF 的质量分数/%	均值	标准差
原布	9.625	4.600
22	8.375	4.660
24	7.125	4.680
26	4.125	2.970
28	2.375	1.780

## 4 结 论

1) 纳米级 SiO<sub>2</sub> 粒子的团聚现象明显,部分团聚体呈现网状结构。STF 的黏度随着剪切速率的增加呈现先变稀、再增稠的现象,表现为非牛顿流体特性。

2) STF 的黏度随着剪切速率的增加呈现先变稀、再增稠的现象,表现为非牛顿流体特性。STF 的临界黏度随着纳米 SiO<sub>2</sub> 粒子质量分数的增加而增加;STF 的临界剪切速率随着纳米 SiO<sub>2</sub> 粒子质量分数的增加而下降。

3) STF 有利于提高涤纶织物的防刺性能,且 STF/涤纶织物复合材料的防刺性能随着纳米 SiO<sub>2</sub> 粒子质量分数的增加而增强。

## 参考文献:

- [1] HASSAN T A, RANGARI V K, JCLANI S. Sonochemical synthesis and rheological properties of shear thickening silica dispersions [J]. *Ultrasonics Sonochemistry*, 2010, 17(5): 917-952.
- [2] LEE Y S, WAGNER N J. Dynamic properties of shear thickening colloidal [J]. *Rheologica Acta*, 2003, 42(3): 199-208.
- [3] LEE Y S, WEITZEL E D, WAGNER N J. The ballistic impact characteristic of kevlar (R) woven fabrics impregnated with a colloidal shear thickening fluid [J]. *Journal of Materials Science*, 2003, 38(13): 2825-2833.
- [4] MARANZANO B J, WAGNER N J. The effects of particle size on reversible shear thickening of concentrated colloidal dispersions [J]. *Journal of Chemical Physics*, 2001, 114(23): 10514-10527.
- [5] MARANZANO B J, WAGNER N J. The effects of interparticle interactions and particle size on reversible shear thickening: hard sphere colloidal dispersions [J]. *Journal of Rheology*, 2001, 45(5): 1205-1222.
- [6] EGRES R G, WAGNER N J. The rheology and microstructure of acicular precipitated calcium carbonate colloidal suspensions through the shear thickening transition [J]. *Journal of Rheology*, 2005, 49(3): 719-746.
- [7] MARANZANO B J, WAGNER N J. Flow small angle neutron scattering measurements of colloidal dispersion microstructure evolution through the shear thickening transition [J]. *Journal of Chemical Physics*, 2002, 117(22): 10291-10302.
- [8] 蒋玲玲, 钱坤, 俞科静, 等. 剪切增稠液体在防刺材料中的应用研究 [J]. *化工新型材料*, 2011, 39(6): 121-124. JIANG Lingling, QIAN Kun, YU Kejing, et al. The application of shear thickening fluids on stab-resistant body armor [J]. *New Chemical Materials*, 2011, 39(6): 121-124.
- [9] 伍秋美. SiO<sub>2</sub> 分散体系流变学研究及其在防护材料方面的应用 [D]. 长沙: 中南大学, 2007: 88-98. WU Qiumei. *Rheology of the SiO<sub>2</sub> Suspensions and the It's Application the Defensive Materials* [D]. Changsha: Central South University, 2007: 88-98.
- [10] 沙晓菲, 俞科静, 曹海建, 等. STF/UHMWPE 柔性防刺复合材料制备工艺的研究 [J]. *材料科学与工程学报*, 2013, 31(2): 282-286. SHA Xiaofei, YU Kejing, CAO Haijian, et al. Preparation technology of flexible anti-stab composites STF/UHMWPE [J]. *Journal of Materials Science and Engineering*, 2013, 31(2): 282-286.
- [11] 伍秋美, 阮建明, 黄伯云, 等. 低固相含量 SiO<sub>2</sub> 分散体系流变性研究 [J]. *化学学报*, 2006, 64(15): 1543-1547. WU Qiumei, RUAN Jianming, HUANG Boyun, et al.

- Study on the rheological behavior of SiO<sub>2</sub> dispersions with low volume fraction [J]. *Acta Chimica Sinica* ,2006 ,64 ( 15) : 1543-1547.
- [12] 马勇,陈宏书,王结良,等. 基于剪切增稠液体防护装甲的研究[J]. *高分子通报* ,2012( 6) : 49-53.  
MA Yong , CHENG Hongshu , WANG Jieliang , et al. The application in body armor based on shear thickening fluid [J]. *Polymer Bulletin* ,2012( 6) : 49-53.
- [13] FALCON C , BRUGGEMAN J , PASQUALI M , et al. Localized structures in vibrated emulsions [ J ]. *Europhysics Letters* ,2012 ,98( 2) : 24002.
- [14] 俞科静,沙晓菲,曹海建,等. 表面改性二氧化硅粒子对剪切增稠液的影响[J]. *玻璃钢/复合材料* ,2012( 4) : 23-27.  
YU Kejing , SHA Xiaofei , CAO Haijian , et al. The effect of modified silica nanoparticles on shear thickening fluid [J]. *Fiber Reinforced Plastics/Composites* ,2012( 4) : 23-27.
- [15] FEMANDEZ N , MANI R , RINALDI D , et al. Microscopic mechanism for shear thickening of non-brownian suspensions [J]. *Physical Review Letters* ,2013 ,111( 10) : 108301.