http://pmse.scu.edu.cn

抗冷流剪切硬化复合胶的制备及性能

李 想，胡嘉炜，刘嘉婷，卢嘉威，李 朔，陈 一
（湖南工业大学 包装与材料工程学院，湖南 株洲 412007）

摘要：为了改善剪切硬化胶（SG）的冷流特性，拓展其应用领域，以硼-氧交联聚硅橡胶SG为基材，通过溶剂共混的方式加入有机高分子吸油材料聚甲基丙烯酸月桂酯（PLMA），制备得到一系列剪切增稠复合胶（P-SG）。研究了PLMA含量对复合胶蠕变性、剪切增稠性、抗冲击性及疏水性的影响。结果表明，随着PLMA含量的增加，P-SG抗蠕变性增强，并且显示出更佳的硬化性能；落锤冲击测试中，P-SG5耗散的能量较纯SG高出32.6%，表现出更优异的抗冲击性能；此外，PLMA的强疏水性使得P-SG的疏水性能进一步提升，有效地拓宽了材料的应用领域。

关键词：剪切硬化；抗蠕变性；抗冲击性能；疏水性
中图分类号：TQ333.93 **文献标识码：**A **文章编号：**1000-7555（2023）12-0045-07

随着人们对个体防护的重视，新材料朝着轻量化、柔性化、智能化的方向发展，剪切硬化凝胶（Shear stiffening gel，SG）是典型的案例。SG作为一种新型的非牛顿流体材料[1, 2]，是由动态“B—O”键构成的低交联度的聚硼硅氧烷，其力学性能可随所受剪切力的变化及时做出可逆的“软-硬”响应[3]，进而实现柔性物质的良好抗冲击抵抗，是一种集响应功能、自修复能力于一体的物理响应智能材料[4]。

尽管应用潜力巨大，但纯SG存在易冷流、自身模量低等不足，严重限制了其在防护领域的应用。为进一步拓宽其应用范围，研究人员通常通过填充其他无机颗粒，如二氧化硅[5, 6]、碳酸钙[7]、碳纳米管[8~11]、羰基铁[12~15]等对纯SG进行复合，以改善其冷流特性，增强整体的储能模量。但无机颗粒仅为简单的物理填充，增强其流变性能的效果有限，且容易出现颗粒沉积进而影响其性能，寻找其他改性物来改善SG的性能仍非常重要。采用与SG具有互溶能力的大分子将是一种新的尝试。

聚甲基丙烯酸月桂酯（Polylauryl methacrylate，PLMA）是一种新型的有机高分子树脂材料，分子链内部含有大量的酯基和疏水基团，因其良好的疏水性和稳定性被广泛应用于油脂吸收等领域[16, 17]。综合考虑其亲油度及分子结构特征，本文将其与SG复合制备复合硬化胶P-SG，除考虑相容性外，PLMA自身包含的大量酯基也将为体系提供新的硼-氧结合点，进而对其性能产生综合的影响。文中对PLMA加入量对于P-SG冷流特性、抗蠕变性、剪切增稠性、抗冲击性能及疏水性能的影响进行了详细分析。

1 实验部分

1.1 原料与设备

硼酸（99.8%）、羟基封端聚二甲硅氧烷（40 mm²/s）、甲基丙烯酸月桂酯（LMA，96%）、二乙烯基苯（DVB，80%）、偶氮二异丁腈（AIBN，98%）、N，N-二甲基甲酰胺（DMF，99.5%）、乙醇（98%）：购自麦克林化学试剂有限公司。所有化学药品均直接购买使用，无需进一步纯化。

电子天平：ME104E/02型，分度值为0.1 mg，梅特勒-托利多仪器（上海）有限公司；电热恒温鼓风干

doi:10.16865/j.cnki.1000-7555.2023.0242
收稿日期：2023-02-01
基金项目：国家自然科学基金资助项目（52073086）；湖南省重大专项（2021NK1050）；国家重点研发计划（2021YFE0191500）；湖南省自然科学基金资助项目（2023JJ60447，2022JJ50053）
通讯联系人：陈一，主要从事高分子材料与工程研究，E-mail: yiyue514@aliyun.com

燥箱（DHG-7090A型）、电热恒温水浴锅（DF-2型）：常州金坛良友仪器有限公司；数显恒温电热套：500 mL，上海荣惠仪器科技有限公司；冷冻干燥机：FD-A12N-80N，上海皓庄仪器有限公司；旋转流变仪：HR10，美国TA仪器公司；落锤冲击试验机：Instron 9400，美国Instron公司；接触角测试仪：CA100B型，上海盈诺精密仪器公司。

1.2 试样制备

1.2.1 SG的制备：按质量比20∶1分别称量羟基封端聚二甲硅氧烷与硼酸，将两者倒入圆底烧瓶中搅拌均匀，用电热套为加热源制备SG。物料于180 ℃反应2 h，每隔30 min以100 r/min转速搅拌5 min，反应结束后冷却至室温，从烧瓶中取出产物，得到SG。

1.2.2 PLMA的制备：称取10 mol DMF溶液倒入装有搅拌装置及通氮装置的三口圆底烧瓶中，再加入4 mL LMA与1 mL DVB溶液，开启搅拌使原料混合均匀。然后将0. 1 g AIBN溶于20 mL无水乙醇，再逐滴加入上述溶液中，80 ℃反应6 h，全程通氮。反应结束后，将样品冷却至室温，分别以无水乙醇和蒸馏水依次洗涤3次，产物经冷冻干燥后，得到PLMA，M_w=5.799×10^5，M_n=2.86×10^5。

1.2.3 SG/PLMA复合胶P-SG的制备：将制备好的SG与PLMA按不同的质量比溶解在盛有乙醇溶剂的烧杯中，搅拌均匀，然后将其放置60 ℃真空烘箱中去除溶剂，得到最终产物。PLMA为SG质量的50%，40%，30%，25%和20%，分别命名为P-SG5，P-SG4，P-SG3，P-SG2.5和P-SG2。

1.3 测试与表征

1.3.1 化学结构表征：采用美国塞默飞世尔公司iS5型红外光谱测试仪对样品进行表征。用KBr压片制样，波数扫描范围为400~4000 cm^{-1}，波数分辨率为0.4 cm^{-1}。

1.3.2 流变性分析：采用美国TA公司DHR-2型流变仪对样品进行频率扫描及蠕变性能的测试。测试时，使用20 mm的平行板夹具，测试温度为25 ℃，试样厚度为1 mm。蠕变性能测试时，将样品分别在50 Pa，500 Pa和1000 Pa压力作用下恒定施加压力300 s，随后释放压力保持600 s，记录过程中聚合物的性能变化；频率扫描测试的频率范围为0.1~100 rad/s，应变为0.5%。

1.3.3 抗冲击性能测试： 按国标GB/T 14153-1993《硬质塑料落锤冲击试验方法通则标准》，采用Instron 9400落锤冲击试验机对样品进行抗冲击性能测试。样品规格3 cm×3 cm×0.4 cm，仪器锤头质量为0.33 kg，试验过程中落锤从10~30 cm的不同高度跌落，仪器电脑端可以实时记录相应的力信号数据。

1.3.4 亲疏水性分析：采用接触角测试仪对样品进行亲疏水性测试。将样品裁剪成10 mm×8 mm的矩形，用1 mL的注射器，控制针头在样品表面滴加1滴去离子水，测量水滴与样品表面的接触角，每个样品测试3次取平均值。

2 结果与讨论

2.1 SG和P-SG的基本性能

剪切硬化胶作为一种类非牛顿流体固体，具有一定的可塑性、拉伸性能及抗冲击性能。Fig.1(a)为所制备SG的储能模量（G'）与损耗模量（G''）随剪切频率变化的曲线图。由图可见，在全频率扫描区域内，储能模量快速提高并超过损耗模量实现相态的转变，其数值提高约2个数量级，表现出明显的剪切硬化特性。其作用机理如Fig.1(b)所示，系硼酸与硅油之间形成了动态的“B—O”键。当剪切频率较小时，动态“B—O”键的松弛时间短于外力作用的加载时间，物质有充分的时间解缠，从而表现出塑性和流动性；当剪切频率增大，动态键的松弛时间长于外力加载时间时，分子链之间无法及时解缠，物质表现出固体的弹性状态[18, 19]。

由于SG内没有稳定的强交联网络，导致其在自重作用下会产生黏性流动，即冷流现象[20]。为了改善此性能，本文将PLMA通过溶剂共混的方式引入胶体中制备得到了P-SG。如Fig.1(c)所示，P-SG呈现出和SG类似的非牛顿性，具有抗冲击性、可拉伸性能以及良好的自愈能力，高速冲击下变形较小，高速拉伸下脆性断裂，而在低速冲击（挤压）和拉伸下产生塑性形变，断裂后接触可快速自愈。Fig.1(d)是SG，PLMA及P-SG复合胶的红外光谱图，1376 cm^{-1}和882 cm^{-1}分别对应SG中B—O键的伸缩振动吸收峰与Si—O—B键的特征吸收峰[20]；PLMA曲线符合标准谱图，其酯基上C=O的特征吸收峰出现在1727 cm^{-1}处[21]。两者复合后，PLMA原1727 cm^{-1}处的特征峰往低频移动，这是由于PLMA酯基上的O原子与SG中的B原子之间形成了部分动态“B—O”键，C=O双键的特征性降低，键的力学常数减小，从而导致特征峰向低波数方向移动。

2.2 P-SG的冷流特性及蠕变性能

PLMA含量对P-SG冷流、蠕变性能的影响如

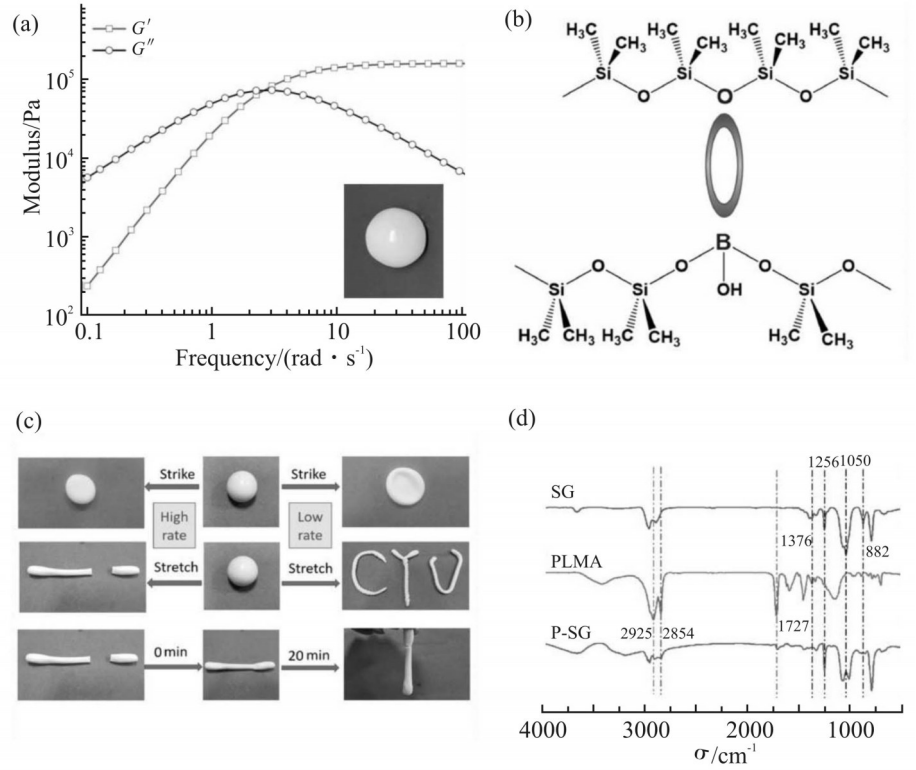


Fig. 1 (a) Curves of SG storage modulus and loss modulus changing with shear frequency; (b) mechanism of "B-O" bond inside SG molecular chain; (c) deformation and self-healing diagram of P-SG under different pressure conditions; (d) FT-IR spectra of SG, PLMA and P-SG

Fig.2 所示。由 Fig.2(a)可见，随着 PLMA 含量的增加，样品在室温的冷流趋势逐渐减弱，其中，P-SG3，P-SG4 和 P-SG5 复合凝胶在 48 h 后仍能保持一定的形态，其高度较原始高度分别下降了约 26%，25%和 15%。这是由于 PLMA 大分子链在 SG 中良好分散并缠绕聚硅烷链段所致，PLMA 含量越高，其固化效果越明显，胶体冷流现象相应减弱。

蠕变是固体材料在外界冲击载荷下缓慢变形的一种行为，被广泛用于研究高分子聚合物的力学行为随时间的变化情况。通过蠕变回复测试，可进一步验证 PLMA 含量对复合凝胶冷流性的影响。Fig.2 (b~e)为 SG，P-SG3，P-SG4 及 P-SG5 这 4 种凝胶在不同应力作用下的蠕变恢复曲线图，由图可见，所有样品在应力加载过程中，其应变随加载应力的增加呈现出线性增长的趋势，并随加载时间的延长最终达到应变峰值；在应力卸载过程中，由于聚合物内部发生了黏性流动，其形变不可恢复。Tab.1 是 4 种凝胶在加载过程中的应变峰值。由表可知，在同一应力作用下，由于 PLMA 对 SG 的固化作用，随 PLMA 含量的增加 P-SG 的蠕变形变逐渐减少。在不同应力作用下，所有 P-SG 复合胶的应变峰值较纯 SG 而言均减少了 40%以上，抗蠕变性能得到显著提升。显然，PLMA 大分子链的引入，增加了原 SG 分子链之间的缠结作用，导致复合胶的强度与刚性增加，蠕变性减小。

Tab. 1 Peak creep strain of SG, P-SG3, P-SG4 and P-SG5 at different stress

Samples	50 Pa/%	500 Pa/%	1000 Pa/%
SG	7	138	231
P-SG3	5	66	127
P-SG4	2.5	35	66
P-SG5	0.6	7.4	15.4

2.3　P-SG 的流变性

为了更深入地了解 P-SG 的剪切硬化特性，采用动态频率扫描测试了不同 PLMA 含量 P-SG 的流变行为，如 Fig.3 所示。Fig.3(a,b)为 SG 与 P-SG 的储能模量与损耗模量曲线图。由图可见，在整个频率扫描范围内，随着 PLMA 含量的增加，复合胶体的最小储能模量（G'_{min}）和最大储能模量（G'_{max}）均迅速增大，表现出优异的硬化性能。其中，P-SG5，P-SG4 和 P-SG3 复合胶体的 G'_{max} 较纯 SG 分别增加了 350%，236%和 225%，其原因是，PLMA 的引入显著增强了

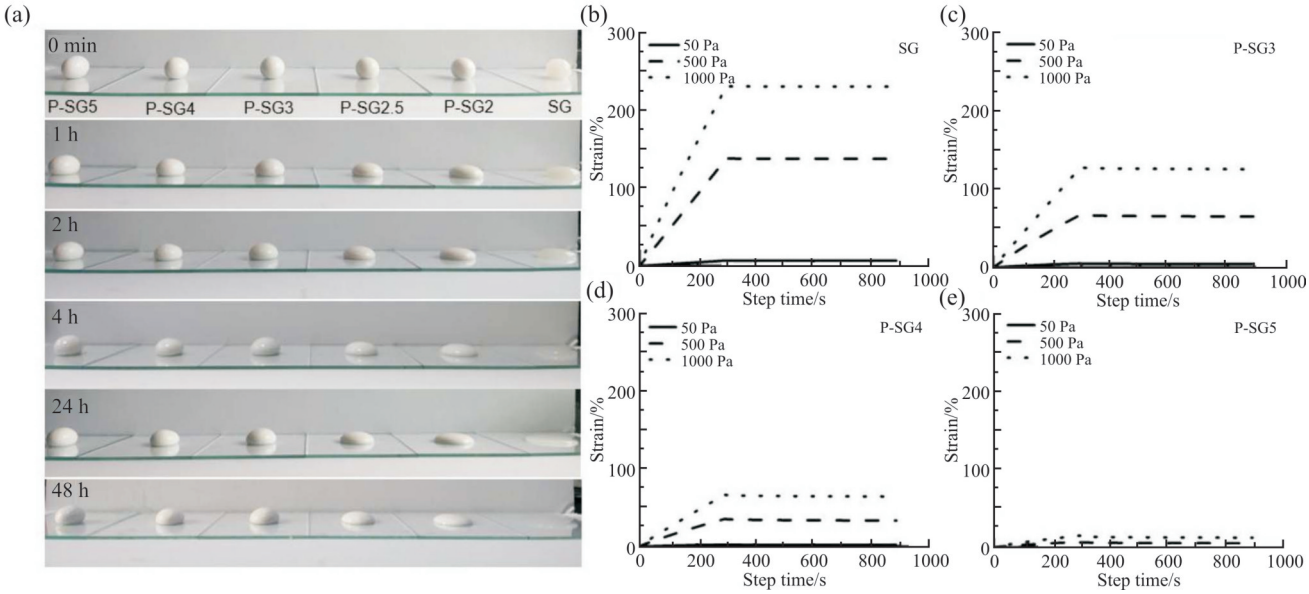


Fig. 2 (a) Cold flow characteristics of P-SG and SG at different time periods; (b~e) creep curves of SG, P-SG3, P-SG4 and P-SG5 at different stresses

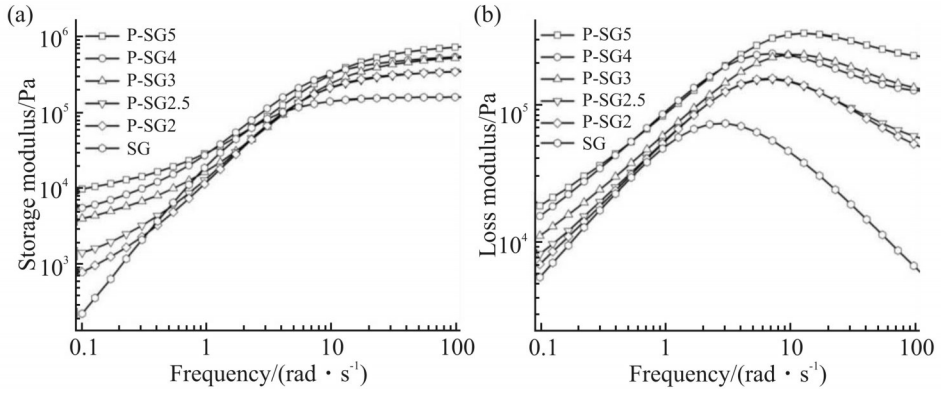


Fig. 3 (a) Storage and (b) loss modulus curves of P-SG and SG versus shear frequency

复合胶体分子链间的内摩擦作用，在高剪切速率下分子链刚性增加。同时，P-SG的损耗模量峰值也随PLMA含量的增加而提高。损耗模量反映的是材料因黏性形变而损耗的能量大小，引入PLMA使得P-SG聚合物分子链之间的缠绕更加明显，增大了复合胶体分子链间的移动难度，从而导致损耗模量峰值增加，表明复合胶的能量耗散能力增强。同时，在整个频率扫描范围内，复合胶的损耗模量随剪切速率的增加呈现出先增加后下降的趋势，当剪切速率达到某一临界值时，储能模量高于损耗模量，物质表现出剪切硬化的特性。

2.4 P-SG的抗冲击性能

剪切硬化胶最大的优势即为其抗冲击性，文中采用落锤冲击机分别对未垫胶的纯基座、垫SG和P-SG的基座进行冲击测试。Fig.4(b~e)分别为落锤从10 cm，15 cm，20 cm和30 cm高度跌落时，纯基座、垫SG和P-SG基座所承受的冲击力与时间的曲线图，Fig.4(f)为整体冲击耗能行为对比图。由图可知，在落锤冲击测试过程中，随跌落高度的不同，所有样品都表现出不同的能量耗散行为。在同一跌落高度时，垫有P-SG的基座所承受的冲击力随P-SG中PLMA含量的增加而逐渐减小，但当PLMA比例达到一定含量如40%后基本不再变化。以P-SG5为例，落锤以10 cm，15 cm，20 cm和30 cm高度分别跌落时，基座所承受的最大冲击力较垫纯SG显著降低，从160 N，231 N，314 N和461 N分别降至114 N，164 N，230 N和311 N，最大冲击力减小幅度可达32.6%。显然，PLMA的加入进一步强化了材料

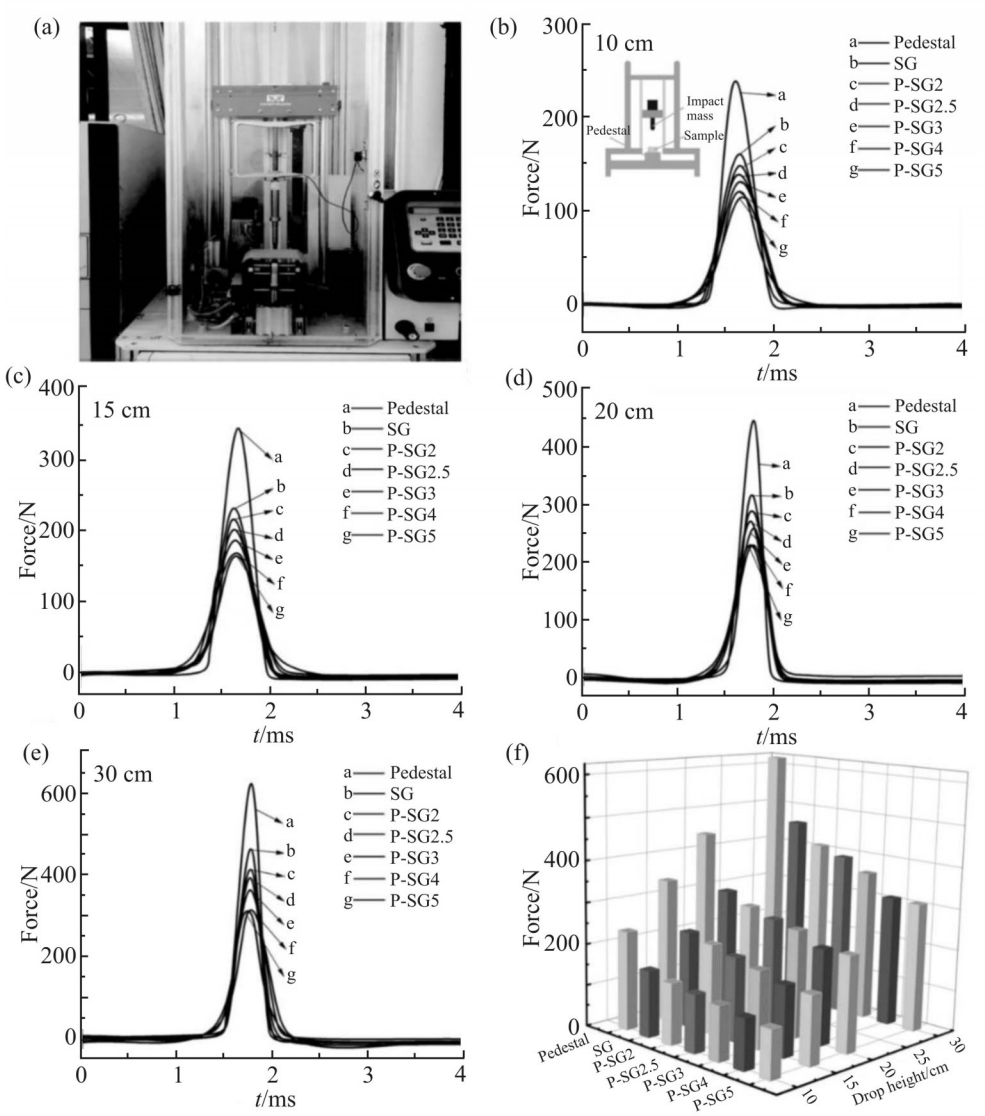


Fig. 4 (a) Digital photo of the drop hammer impact testing machine; (b~e) force-time curves recorded at the height of drop hammer falling at 10 cm, 15 cm, 20 cm and 30 cm, respectively; (f) comparison of the overall impact energy dissipation behavior of the sample at the drop height of 10~30 cm

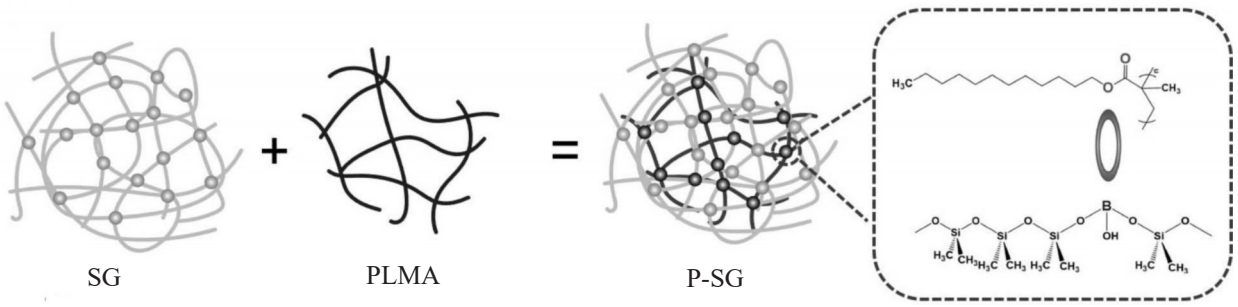


Fig. 5 Shear thickening mechanism of P-SG composite gel

的冲击抵抗性。其中“B—O”键的结合和聚合物在体系中的稳定作用是关键。“B—O”键拥有低键能（515 kJ/mol）和动态性，在SG中已被证明其打开速率显著低于大分子的整体运动，进而成为剪切硬化特性的关键，在加入PLMA后，一方面增加了新的“B—O”键键合点，另一方面，大分子量的PLMA进一步强化了大分子整体运动的难度，进而产生了更强的剪切硬化效果和能量耗散特性。

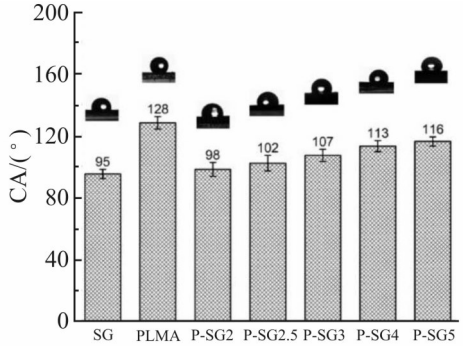


Fig. 6 Contact angle of PLMA, SG and P-SG

2.5 P-SG的疏水性能

Fig.6分别为PLMA，SG和P-SG的水接触角示意图。由图可见，SG的水接触角为95°，属于中性。随着疏水性PLMA含量的增加，P-SG的接触角逐渐增大，P-SG5达到了116°，显示出明显的疏水特性，这说明PLMA在胶体中均匀分布进而提升了凝胶整体的疏水性，这也为此复合胶体在疏水防护材料领域的应用提供了依据。

3 结论

以聚甲基丙烯酸月桂酯（PLMA）为添加物改性硼-氧交联聚硅橡胶SG，制备得到了一系列复合凝胶P-SG，通过对加入不同比例PLMA的胶体样品性能进行测试，得到以下结论：

（1）在具有剪切增稠特性的SG中适度引入长链大分子并实现其均匀分散，可有效改善胶体的冷流性和抗蠕变性，有利于其在应用中保持形态稳定性；同时，复合胶体的储能模量随剪切频率增大的现象更加显著，最大储能模量与损耗模量较纯SG也有所提升，表明这种改性方式可使得胶体剪切增稠特性更加明显，有利于材料对冲击能量的耗散，其抗冲击性也明显提升。

（2）疏水性大分子的加入提高了胶体的整体疏水性，拓展了此类材料的功能性应用。

参考文献：

[1] Brown E, Jaeger H M. Shear thickening in concentrated suspensions: phenomenology, mechanisms and relations to jamming [J]. Reports on Progress in Physics, 2014, 77: 046602.

[2] Mari R, Seto R, Morris J F, *et al*. Shear thickening, frictionless and frictional rheologies in non- Brownian suspensions [J]. Journal of Rheology, 2014, 58: 1693-1724.

[3] Liu K, Cheng L, Zhang N, *et al*. Biomimetic impact protective supramolecular polymeric materials enabled by quadruple H- bonding [J]. Journal of the American Chemical Society, 2021, 143: 1162-1170.

[4] Zhao C, Gong X, Wang S, *et al*. Shear stiffening gels for intelligent anti- impact applications [J]. Cell Reports Physical Science, 2020, 1:100266

[5] Fan T, Xue S S, Zhu W B, *et al*. Multifunctional polyurethane composite foam with outstanding anti-impact capacity for soft body armors [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2022, 14: 13778-13789.

[6] Lin H, Shao J, Cai L, *et al*. The shape effect and mechanism of particle - reinforced shear thickening gel composites [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2022, 139: e52506.

[7] 宗昊, 魏汝斌, 甄建军, 等. 剪切增稠胶/碳酸钙复合材料的制备及其抗冲击性能研究[J]. 化工新型材料, 2021, 49(3): 99-103.
Zong H, Wei R B, Zhen J J, *et al*. Preparation and impact resistance of shear thickener/calcium carbonate composites [J]. New Chemical Materials, 2021, 49 (3): 99-103.

[8] Fan X, Wang S, Zhang S, *et al*. Magnetically sensitive nanocomposites based on the conductive shear-stiffening gel [J]. Journal of Materials Science, 2019, 54: 6971-6981.

[9] Zhou J, Wang S, Yuan F, *et al*. Functional Kevlar-based triboelectric nanogenerator with impact energy-harvesting property for power source and personal safeguard [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2021, 13: 6575-6584.

[10] Chen Y, Pu X, Liu M, *et al*. Shape-adaptive, self-healable triboelectric nanogenerator with enhanced performances by soft solid-solid contact electrification [J]. ACS Nano, 2019, 13: 8936-8945.

[11] Zhou J, Wang S, Zhang J, *et al*. Intelligent body armor: advanced Kevlar based integrated energy devices for personal safeguarding [J]. Composites Part A: Applied

Science and Manufacturing, 2022, 161: 107083.

[12] Zhao C, Wang Y, Cao S, *et al*. Conductive shear thickening gel/Kevlar wearable fabrics: a flexible body armor with mechano- electric coupling ballistic performance [J]. Composites Science and Technology, 2019, 182: 107782.

[13] Lin X G, Guo F, Du C B, *et al*. The mechanical properties of a novel STMR damper based on magnetorheological silly putty [J]. Advances in Materials Science and Engineering, 2018, 2018: 1-15.

[14] Pang H, Gao Y, Xuan S, *et al*. Effect of secondary particles on the microstructure and mechanical properties of magnetorheological plastomers [J]. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2022, 153: 106747.

[15] Liu S, Yuan F, Sang M, *et al*. Functional sponge-based triboelectric nanogenerators with energy harvesting, oil–water separating and multi-mode sensing performance [J]. Journal of Materials Chemistry A, 2021, 9: 6913-6923.

[16] Wu M, Wu M, Pan M, *et al*. Synthesization and characterization of lignin- graft- poly (lauryl methacrylate) via ARGET ATRP [J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2022, 207: 522-530.

[17] Chen H, Wen G, Chrysostomou V, *et al.* Effects of ionic strength and ion specificity on the interface behavior of poly(dimethylaminoethyl methacrylate)- Poly(lauryl methacrylate) [J]. Langmuir, 2021, 37: 2419-2425.

[18] Zhang D, Jiang N, Chen X, *et al*. Rheology of crosslinked entangled polymers: shear stiffening in oscillatory shear [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2019, 137: 48421.

[19] Sang M, Zhang J, Liu S, *et al*. Advanced MXene/shear stiffening composite- based sensor with high-performance electromagnetic interference shielding and anti- impacting bi- protection properties for smart wearable device [J]. Chemical Engineering Journal, 2022, 440: 135869.

[20] Liu S, Wang S, Sang M, *et al*. Nacre-mimetic hierarchical architecture in polyborosiloxane composites for synergistically enhanced impact resistance and ultra-efficient electromagnetic interference shielding [J]. ACS Nano, 2022, 16: 19067-19086.

[21] 武元鹏, 张海燕, 曾凯悦,等. 聚甲基丙烯酸月桂酯吸油材料的研究[J]. 化学研究与应用, 2018, 30(2):285-289.
Wu Y P, Zhang H Y, Zeng K Y, *et al* Research progress on polylauryl methacrylate oil absorbing material [J]. Chemical Research and Application, 2018, 30(2): 285-289.

Preparation and Properties of Cold Flow Shear Stiffening Composite Gel

Xiang Li, Jiawei Hu, Jiating Liu, Jiawei Lu, Shuo Li, Yi Chen

(*College of Packaging and Materials Engineering, Hunan University of Technology, Zhuzhou 412007, China*)

ABSTRACT: In order to improve the cold flow characteristics of shear stiffening gel (SG) and expand its application field, a series of shear stiffening composite gels（P- SG）were prepared by adding the organic macromolecular oil absorbent poly (lauryl methacrylate) (PLMA) into the boron-siloxane polymer silicone rubber with a low crosslinking degree through solvent blending. The effects of PLMA content on the creep resistance, shear stiffening, impact resistance and hydrophobic properties of P-SG were investigated. The results show that with the increase of PLMA content, the creep resistance of P-SG is enhanced and the hardening property is better. In the drop hammer impact test, the energy dissipated by P-SG5 is 32.6% higher than that of pure SG, reflecting better impact resistance. In addition, due to the strong hydrophobicity of PLMA, the hydrophobic property of P- SG is further improved, thus effectively broadening the application field of materials.

Keywords: shear stiffening; creep resistance; impact resistance; hydrophobic property