

综述·专论

剪切增稠液及其复合材料的研究进展

陈柏宇¹, 管登高¹, 彭燕², 刘涛²

(1. 成都理工大学 材料与化学化工学院, 四川 成都 610000; 2. 中国工程物理研究院 化工材料研究所, 四川 绵阳 621000)

摘要: 剪切增稠液 (STF) 作为新一代智能耗能材料广泛应用于抗刺扎、抗冲击和阻尼减振等领域。介绍 STF 的特性和剪切增稠机理, 综述 STF 复合材料的制备方式, 包括浸渍或喷涂、夹层或填充、共混以及胶囊化; 分析 STF 复合材料的抗刺扎性能、抗冲击性能、阻尼减振性能与应用。建议进一步探索 STF 的剪切增稠机理, 研发对环境不敏感、长使用寿命、可在高冲击速率下应用、磁流变性或电流变性的 STF 复合材料。

关键词: 剪切增稠液; 复合材料; 抗刺扎性能; 抗冲击性能; 阻尼减振性能; 共混; 胶囊化

中图分类号: TQ336.4⁺2

文献标志码: A

文章编号: 1000-890X (2024) 04-0312-08

DOI: 10.12136/j.issn.1000-890X.2024.04.0312



OSID 开放科学标识码
(扫码与作者交流)

1931年R. V. WILLIAMSON^[1]在胶体分散体系发现了异常流变行为, 当剪切力到达一定阈值时, 硬球分散液的黏度会出现急剧增大现象。之后H. FREUNDLICH等^[2]也验证了这一现象, 该现象被描述为剪切增稠 (由T. GILLESPIE^[3]于1966年提出)。由于突然增大的黏度会破坏仪器设备、阻塞输送流体的管道、使涂料涂覆不均匀, 当时多被视为工业生产中的不利现象。后来随着研究的不断深入, 该现象在防护和阻尼减振等领域潜在的应用价值被发现, 剪切增稠材料的制备也受到关注。

剪切增稠液 (STF) 是一种典型的剪切增稠材料, 通常是由极性溶剂以及纳米或微米颗粒组成的颗粒悬浮液。这种悬浮液在正常情况下呈液态, 具有较好的流动性, 但当所受的剪切力到达一定阈值时, 悬浮液黏度急剧增大, 甚至出现类固态的转变, 而当剪切力加载取消后, 悬浮液又快速恢复到初始状态, 变为可流动的液体。这种同时兼具软与硬性能的智能材料一经问世便受到广泛关注, 但由于其自身为液态, 不适于直接进行应用, 所以通常需要

与其他材料复合, 制备出各种复合材料以满足不同工程环境的需要。目前常见的复合方式包括浸渍^[4-6]、填充^[7-9]和共混^[10-11]等。其中浸渍是目前应用最广的复合方式。STF复合材料具有抗刺扎、抗冲击和阻尼减振等多种特性, 被广泛用于个人防护、医疗器械、体育用品和阻尼器等领域。

本文介绍 STF 的特性以及剪切增稠效应的机理, 综述 STF 复合材料的制备方式, 分析 STF 复合材料的性能, 为 STF 的开发和应用提供参考。

1 STF的特性和剪切增稠机理

在流体力学中, 黏度被定义为剪切应力与剪切速率的比值, 是用来描述剪切过程中流体抵抗流动的能力。对于牛顿流体, 黏度与剪切速率的变化无关, 是材料的固有参数, 但工程应用中经常使用的流体材料一般为非牛顿流体, 其黏度随着剪切速率的变化而变化。STF是典型的非牛顿流体^[12], 在最初状态下, 剪切速率相对较小, STF呈现牛顿流体的性质, 黏度基本恒定; 随着剪切速率增大, STF黏度

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (51803197, 52003260)

作者简介: 陈柏宇 (1996—), 男, 四川平昌人, 成都理工大学硕士研究生, 主要从事高分子材料的研究。

E-mail: 842304957@qq.com

引用本文: 陈柏宇, 管登高, 彭燕, 等. 剪切增稠液及其复合材料的研究进展[J]. 橡胶工业, 2024, 71 (4): 312-319.

Citation: CHEN Baiyu, GUAN Denggao, PENG Yan, et al. Research progress in shear thickening fluids and their composites[J]. China Rubber Industry, 2024, 71 (4): 312-319.

开始减小,出现剪切变稀现象;但当剪切速率增大到一个临界值后,STF的黏度开始随剪切力增大而增大,出现剪切增稠现象;当剪切速率超过最大值时,STF再次表现为剪切变稀行为。根据剪切增稠区域的不同,STF的剪切增稠效应可分为连续性剪切增稠(CST)和非连续性剪切增稠(DST)。CST表示STF在剪切增稠区域黏度增大较缓慢,而DST表示STF在剪切增稠区域黏度呈爆炸式增长^[13]。

关于STF的剪切增稠机理,目前仍然没有完全明确的定论。但在科研工作者的不懈努力下,目前提出了如下机理。1974年R. L. HOFFMAN^[14]首次提出了有序-无序转换理论,该理论认为STF的宏观黏度变化与微观粒子有序-无序状态相对应。当剪切速率较低时,粒子呈二维层状结构排布,液体载体易于流动,体系黏度呈减小趋势,随着剪切速率的增大并超过临界剪切速率时,层状结构被破坏,粒子发生了从有序到无序的转变,宏观表现为剪切增稠现象^[15]。1985年J. F. BRADY等^[16]提出粒子簇理论解释剪切增稠现象,他们认为剪切力的增大使得粒子聚集,粒子间距的减小挤压了间隙中的液体,使流体润滑偶应力迅速增大而导致宏观黏度增大。近年来,N. FERNANDEZ等^[17]将接触摩擦力引入流变模型,认为粒子团簇后相互接触所产生的接触摩擦力是体系出现剪切增稠的主要原因,随着接触摩擦力的快速增大,STF的黏度急剧增大。

2 STF复合材料的复合方式

STF的剪切增稠行为具有反应快、无消耗、恢复快的特点,然而其自身的流动性限制了直接使用,因此需要与其他固体材料复合。在所有固体材料中,聚合物的分子间隙较大,利于复合。目前国内对STF的应用研究也主要集中在聚合物复合体系中。不同载体的特点决定了与STF不同的复合方式,目前主要的复合方式有浸渍或喷涂、夹层或填充、共混以及胶囊化。

2.1 浸渍或喷涂

纺织材料柔软多孔,纱线间存在大量微小间隙,可作为STF的载体,是目前STF应用最广的复合骨架。然而STF的表面张力大于一般液体,如果直接对纺织物进行浸渍,存在渗透缓慢、均匀性较差的问题,对成品性能造成负面影响。2003年

Y. S. LEE等^[18]首先将STF(450 nm粒径的二氧化硅和乙二醇组成)与乙醇等比例混合,稀释后的STF能自发地浸渍芳纶织物,之后将织物置于80℃对流烘箱中加热20 min以去除乙醇,最后用聚乙烯(PE)薄膜对复合材料进行热封以防止STF的泄漏,可以观测到二氧化硅颗粒均匀地分布于纱线之间。弹道试验表明,这种由STF浸渍芳纶织物制成的复合材料可以提供更好的弹道保护。这种液体盔甲充分利用了STF的智能特性,在低剪切速率下(日常生活),穿戴者活动自由,在高剪切速率下(遭受冲击)又能起到保护作用。随后不少研究学者沿用浸渍的复合方式将各类STF与各类纤维织物成功复合,制备出不同种类的STF复合材料^[19-21]。此外,不同于自然浸渍,A. SRIVASTAVA等^[22]在STF稀释液浸渍芳纶织物时加压,随着浸渍压力增大,STF能更好地穿透织物,使二氧化硅颗粒在织物中的分布更加均匀,复合材料的能量吸收性能相应提高。与在浸渍压力0.05 MPa下相比,在浸渍压力0.2 MPa下二氧化硅含量为50%的STF浸渍200 g·m⁻²芳纶织物所吸收的冲击能量提高了36.69%。之后,大量研究者使用加压浸渍的方式制备STF/织物复合材料,如单滚筒挤压^[23]、双辊加压^[24-26]和加压雾化喷涂^[27]等复合方式。

通过浸渍方式制备出的织物复合材料仍保留了织物柔软舒适的特点,但由于STF仅与织物表面物理粘合,随着使用时间延长和不断弯曲摩擦,织物复合材料出现STF脱落现象,抗冲击性能等急剧降低甚至消失。如何使STF与织物纱线更紧密结合是STF浸渍织物体系急需解决的问题。为了尽量避免STF的脱落,研究者从原材料入手做了大量工作。H. MAHFUZ等^[28]利用硅烷偶联剂对STF中的二氧化硅分散相进行表面改性,提高了STF与织物的结合强度,试验结果表明,在经历72次弯曲和震动后所制备的STF复合材料的面密度损失率仅为5%。J. L. HAO等^[29]选择静电纺丝超细纤维非织造布代替机织超细纤维织物,利用其高比表面积、小孔径和大毛细管力的优势,提高STF/纤维复合材料中的STF保留率。

2.2 夹层或填充

织物纤维的结构空隙提供了STF渗入的可能性,然而并不是所有聚合物都有类似织物纤维的结

构空隙。为此,研究者们发明了夹层或填充的方式制备STF复合材料,即将STF以更大体积的形式加入复合体系中。C. FISCHER等^[30]将STF注入聚氯乙烯(PVC)夹层间,发现PVC的相对位移足以引发STF的剪切增稠行为,而剪切增稠行为导致了复合体系阻尼性能显著提高。S. GÜRGEN等^[31]将STF应用于软木夹层中,与未添加STF的软木层板相比,在低速冲击能量载荷下,添加STF的软木层板所受的最大冲击应力减小^[32]。

除了直接将STF注入夹层之中,还可将STF注入夹层的核心结构之中。其中聚氨酯(PU)泡沫塑料具有优良的弹性和化学稳定性,常被用作缓冲材料。将STF注入其中,可在完成STF封装的同时实现能量吸收,增强缓冲性能。L. W. WU等^[32]将STF用PU网格密封,制备出的复合材料不仅最大冲击应力减小,且冲击位移减小。F. ZHAO等^[33]在此研究的基础上,揭示了STF增强PU网格泡沫的机理,即受冲击时STF除了自身发生剪切增稠吸收能量之外,二氧化硅颗粒会迅速形成力链将能量沿着垂直于冲击力的方向传递,将填充空心设计成固液间隔的结构,这将进一步促进冲击过程中流体与固体材料之间的能量交换,提高抗冲击性能,因此适当对STF进行间隔而非完整注入对复合材料的缓冲性能更有利。J. WARREN等^[34]采用六边形蜂窝结构铝芯作为STF的填充结构来减轻超高速冲击的损伤:由聚乙二醇(PEG)填充的样品在受高速冲击后发生大量泄漏,形成了明显的结构空腔,而STF填充样品结构损伤相对较小,体现出了更好的冲击缓解。蜂窝结构面对面外力(轴向力)虽然具有良好的抗压强度和吸能能力,但是对面内力(垂直于轴向力)的冲击力却容易使蜂窝壁发生剪切破坏。J. CLARK和Q. HU等^[35-36]分别从冲击行为和动态压缩行为证实了STF同样有利于提升蜂窝结构面内力学性能。

2.3 共混

无论是浸渍体系还是填充体系,都需要对STF进行封装处理。将STF应用于材料的制备过程中,采用共混技术可以解决STF的封装问题。T. T. LI等^[37]在PU泡沫材料加工过程中加入STF,制备了力学性能、吸声性能、隔热性能和热稳定性都良好的硬质STF/PU泡沫复合材料。P. WANG等^[38]分别研究了STF/PU泡沫复合材料加工过程中直接加入

STF(二氧化硅/PEG-400)和分步加入二氧化硅和PEG-400对材料力学性能和泡孔结构的影响。结果发现,STF的增强作用与其结构密切相关,虽然STF中的PEG本身起消极影响,但是PEG吸附在二氧化硅颗粒表面,形成溶剂化层,避免了二氧化硅的团聚,提升了其分布均匀性。C. CAGLAYAN等^[39]将添加了STF的PU泡沫复合材料置于碳纤维织物夹层之中,随即进行压缩试验和落锤冲击试验,泡沫复合材料的抗压性能提升;但当STF的质量分数大于1%时,由于发泡过程中STF液体载体过量,泡沫复合材料的抗压性能开始降低。然而添加了STF后,泡沫复合材料的抗冲击性能部分提高,对冲击能量的吸收率比纯泡沫材料高。可以看出,STF与聚合物的共混虽然将STF成功密封,但由于STF过于分散,剪切增稠效应不明显,复合材料的性能提高主要依赖于刚性颗粒的补强作用,而其中的液体载体在性能方面却起负面作用。目前,STF与聚合物之间的相互作用机理尚不清晰,共混STF的复合材料比另外两种复合方式制备的STF复合材料的能量耗散效应更低。

2.4 胶囊化

STF的封装问题一直是STF复合材料的难点所在。用PE薄膜^[40]或硅橡胶^[41]密封浸渍STF的织物复合材料虽然隔离了STF与环境的接触问题,但不能解决STF与基体的黏附问题,复合材料的使用性能仍会随着STF的流动而降低。近年来,研究者们尝试将STF包覆以制备成STF微胶囊,这一方面解决了STF的密封问题,尽量避免STF受环境的影响;另一方面解决了STF的流动问题,减缓STF在使用过程中流动而导致的分布不均,延长了STF复合材料的使用寿命。然而对STF这种高黏度的液体进行胶囊包覆仍有较大难度。

2017年H. ZHANG等^[42]选用黏度较小的乙二醇代替PEG作为STF的液体载体,将稀释后的STF通过针管滴入包覆反应溶液中,通过聚乙烯亚胺与二异氰酸酯预聚体反应,在STF表面形成双壳层,完成了STF的包覆。该方法为STF的封装应用提供了新的途径与思路。随后该课题组对试验进行优化,对3种不同胶囊制作方式进行了探索和比较,通过STF与硅橡胶的复合证实了STF胶囊有利于提高硅橡胶的抗冲击性能^[43],添加STF胶囊的

硅橡胶相比纯硅橡胶在冲击载荷下的单位密度应变能提高了71.3%。X. LIU等^[44]将STF/液体石蜡/海藻酸钠三重乳液通过注射器滴入氯化钙溶液来制备STF胶囊,利用了海藻酸钠与氯化钙的交联形成硬壳。但是由于滴管孔径有限,这两种方法制备的STF胶囊孔径都较大,分别为0.2~2.7 mm和1.93 mm,不利于STF胶囊后续的复合与应用。W. Y. CHEN等^[45]摒弃滴管,直接将STF、油酸山梨坦和液体石蜡混合,STF中的PEG与乳液表面的碳二亚胺改性的4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯缩聚形成初步的PU壳层,PU壳层表面未反应的异氰酸酯与二亚乙基三胺反应形成致密的聚脲壳层,制备的STF胶囊平均尺寸仅为0.1 mm。而S. S. CHEN等^[46]摒弃传统的乙二醇或PEG等有机载体,选用离子液作为STF的载体,并对溶剂进行蒸发,即随着丙酮逐渐蒸发,丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物(ABS)逐渐分离出来在液芯周围固化形成壳层,这种利用流变行为形成的STF胶囊平均尺寸为66~260 μm 。

3 STF复合材料的性能与应用

3.1 抗刺扎性能与应用

传统的防护材料由金属板和陶瓷制成,质量大、体积大、刚性强,通常用于保护躯干。由于机动性和灵活性的限制,它们很难用于手、臂和腿的保护。而近年来开发的高性能纤维织物具有低密度、高强度、高能量吸收的特点,实现了个人防护材料由硬质向软质的转变。然而,为了适应防弹要求,防弹衣一般需要20—50层织物,这大幅降低了防弹衣的舒适性。而STF/芳纶织物复合材料制成的“液体铠甲”^[18]与同等质量的芳纶织物提供了几乎相同的弹道保护,但更薄、更灵活。研究者们对STF与织物复合材料的抗刺扎性能和弹道性能进行了大量研究^[47-51],对STF颗粒浓度^[52]、颗粒尺寸^[50]、分散介质^[40]以及织物结构^[53]等一系列影响因素进行了系统评估,证实了STF对高性能纤维织物的抗刺扎性能提高的有效性。

目前对STF/织物复合材料的防弹和抗刺扎性能机理缺乏充分的理论模型支撑,研究者们试图通过试验与仿真模拟寻求合理的解释。R. WEI等^[54]通过分析织物断裂的光学照片和扫描电子显微镜

照片,认为STF的加入有效限制了刀具穿入织物时纤维束的位移,对保持织物结构的紧密性和完整性起到了积极作用。A. MAJUMDAR等^[55]发现STF引起的剪切增稠使纱线之间形成力链,有利于应力在织物间的传递。S. ARORA等^[56]同样认为STF限制了纤维的挤压与断裂,使更多的纤维参与能量吸收。STF的加入可以有效地阻止纱线的运动,从而增大织物的响应面积,这主要归因于STF提高了纱线间的摩擦力,而STF流体中的摩擦力越大,织物的抗刺扎性能越好。

3.2 抗冲击性能与应用

抗冲击性能是指物体抵抗冲击的能力,各种工程结构在日常使用过程中不仅要承受静载荷,同时也会承受冲击载荷,因此有必要对结构的某些部位进行加固以应对冲击载荷,保证安全。STF的液固转化过程中会消耗大量能量,这种即时反应、无消耗和可恢复的能量吸收机制使STF在抗冲击领域大放异彩。尽管低速冲击与高速冲击的破坏机制不同,STF均能以不同的能量吸收方式进行缓解。

目前STF在抗低速冲击方面的应用主要集中在夹层结构复合材料和纤维增强塑料或聚合物(FRP)复合材料中。夹层结构复合材料和FRP复合材料因其质量小、强度高而被广泛应用于航空航天、造船、汽车工程等领域。K. K. FU等^[7]将STF填充到夹层结构复合材料中,该夹层结构复合材料在冲击速率2和4 $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ 下的能量吸收率相对于未添加STF的夹层结构复合材料增大了近1倍。然而,能量吸收率并不随着冲击速度的增大而增大,在冲击速率4.5 $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ 下添加STF的夹层结构复合材料的能量吸收率仅比未添加STF的夹层结构复合材料大37%,相对于冲击速率4 $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ 下的夹层结构复合材料甚至减小了26%。这是因为不同于抗刺扎性能,低速冲击能量的吸收主要依赖于STF的剪切增稠效应而非摩擦力^[57],核心层的强度不足使得STF以更大的冲击速度被推开,从而无法形成剪切增稠效应,因此在高速冲击下,夹层结构复合材料容易发生内部损伤。除此之外,STF夹层厚度对低速冲击时的复合材料能量吸收也有显著影响,而在高速冲击时STF夹层厚度的影响并不明显^[58]。由此可见,STF复合材料应对低速冲击和高速冲击表现出不同的能量吸收效果。Z. Q. LU等^[59]发现冲击速率

大于一定值时,STF浸渍芳纶织物复合材料的抗弹道冲击性能不增反降。这是因为浸渍STF后,织物的主要受力纱线的整体运动受限,弹丸在织物中的穿透速率降低,这使得纱线的断裂模式由拉伸主导变为剪切主导,提高了主要受力纱线损伤和断裂的可能性,纱线拉出距离减小,导致能量吸收减小。

在夹层结构复合材料中,核心层强度越高,STF越能改善复合材料的能量吸收性能。因此,在高速冲击领域,通常选择强度更大的高性能纤维或金属结构作为基体。Y. H. KIM等^[60]研究了用STF浸渍的芳纶织物层在冲击速率 $3.2\sim 4.0\text{ km}\cdot\text{s}^{-1}$ 下的抗冲击行为。在面密度相等、冲击条件基本相同的情况下,所有STF浸渍织物层在冲击速率 $3.8\text{ km}\cdot\text{s}^{-1}$ 左右下都能更有效地阻挡超高速破片,这扩展了STF在航空领域抵御微流星体和轨道碎片方面的应用。J. WARREN等^[34]用STF填充铝蜂窝板抵御 4.8 或 $6.8\text{ km}\cdot\text{s}^{-1}$ 的高速冲击,证明了STF填充夹层板可提高航天器抵抗微流星体/轨道碎片超高速穿透的能力。然而不同于低速冲击,在高速冲击下复合材料虽然能降低冲击损伤,但仍有破坏,不具备反复使用的价值。因此,STF在高速冲击领域的应用远不如低速冲击领域广泛,STF在高速冲击载荷下的应用研究仍是难点课题。

3.3 阻尼减振性能与应用

阻尼是指任何振动系统在振动中,由于外界作用(如流体阻力和摩擦力等)和/或系统本身固有的原因引起的振动幅度逐渐减小的特性,以及此特性的量化表征,也是复合材料振动控制、降噪、抗疲劳的重要参数。STF剪切增稠效应带来的能量耗散机制具有反应快、可恢复、减振系统结构简单的特点,且其阻尼特性不需要磁或电等外部刺激,已被广泛应用于阻尼减振领域。

R. HELBER等^[61]首次将STF集成于支架中以减小振动系统的振动幅度,随后H. M. LAUN等^[62]提出了基于STF的非线性流动特性制备出非线性阻尼器,证明了STF在阻尼减振领域应用的可行性。X. Z. ZHANG等^[63]首次制备出基于STF的单杆阻尼器,并对其动态性能进行了研究。试验表明,这种基于STF的阻尼器可以随着加载频率的变化而改变自身的刚度以及阻尼性能,该阻尼器在高加载速率下拥有更大的刚度和阻尼,吸收更多的能量。

H. ZHOU等^[64]设计了STF双杆阻尼器,并研究了STF颗粒浓度与阻尼器的阻尼性能关系。随着STF颗粒浓度增大到67%,STF的最大黏度持续增大,阻尼器的阻尼增大至 2.7 kN ,比STF单杆阻尼器的阻尼大了几个数量级。近年来P. URDA等^[65]用STF代替油作为摩托车转向阻尼器的工作液,该阻尼器的性能与高性能赛车转向阻尼器相当,且结构更加简单,制作成本和维护成本更低。S. GÜRGEN等^[66]将STF集成到铝板夹层聚苯乙烯泡沫芯中,STF显著改善了夹层结构复合材料的阻尼减振性能,但同时又发现随温度升高,STF中颗粒运动加剧,STF的剪切增稠效应逐渐消失,导致阻尼减振性能降低,因此限制了STF在高温环境下的应用。S. LIU等^[67]将自制的仿生STF集成到聚酰胺蜂窝芯中作为阻尼层,该复合材料表现出明显的温度依赖性。不同于常规STF随温度升高黏性降低、剪切增稠效应减弱的行为,该复合材料的阻尼性能在 $25\sim 55\text{ }^{\circ}\text{C}$ 范围内随温度升高而提高,由此扩大了STF在智能控制减振系统中的应用。

4 结语

STF作为新一代智能耗能材料被广泛应用于个人防护、医疗器具、航天航空和减振降噪等领域。STF及其复合材料的研究已经取得显著成果,然而仍然面临一定问题,今后的研究建议如下。

(1)剪切增稠效应包括连续性剪切增稠和非连续性剪切增稠,而这两种现象由不同的机理解释,缺乏统一的理论模型将二者联系起来。因此,进一步探索STF的剪切增稠机理将是一个重要的研究方向。

(2)目前STF以浸渍或填充的方式与基体复合,存在STF中固相颗粒沉淀和复合材料中STF脱落的现象,复合材料的使用寿命大受影响,如何增加STF的稳定性、调节STF与基体的相容性、延长STF复合材料的使用寿命也是一个重要的研究方向。

(3)STF对环境十分敏感,易与空气中的水和氧气反应,目前采用PE或硅橡胶在复合材料外部进行密封不能避免内部STF流动导致的分布不均现象,而制备STF微胶囊工艺繁琐、成本较高。因此,可探索更方便快捷的STF胶囊制备方式或直接从STF自

身入手,力求制备出环境不敏感的新型STF材料。

(4) STF复合材料在高速冲击领域的表现远不如低速冲击领域,因此可从高冲击速率下STF的失效机制入手研究,通过调制不同的STF或选用不同的基体,扩展STF在高冲击速率下的应用。

(5) STF阻尼器在减振方面的应用主要是利用STF的剪切增稠效应,而剪切增稠效应仅在一定剪切速率下发生,低于或超过该剪切速率均会失效,这种阻尼器属于被动控制,因此制备具有磁流变性或电流变性的STF以实现阻尼器的主动控制与被动控制相结合,从而使阻尼器适应更复杂的服役环境是扩展STF应用的热点方向之一。

参考文献:

- [1] WILLIAMSON R V. Some unusual properties of colloidal dispersions[J]. The Journal of Physical Chemistry, 1931, 35(1): 354-359.
- [2] FREUNDLICH H, RÖDER H L. Dilatancy and its relation to thixotropy[J]. Transactions of the Faraday Society, 1938, 34(1): 308-316.
- [3] GILLESPIE T. Application of the hydrodynamic-structural theory of non-Newtonian flow to suspensions which exhibit moderate shear thickening with particular reference to "dilatant" vinyl plastisols[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 1966, 22(6): 554-562.
- [4] LI D Y, WANG R, GUAN F W, et al. Enhancement of the quasi-static stab resistance of Kevlar fabrics impregnated with shear thickening fluid[J]. Journal of Materials Research and Technology, 2022, 18: 3673-3683.
- [5] CAO S S, CHEN Q, WANG Y P, et al. High strain-rate dynamic mechanical properties of Kevlar fabrics impregnated with shear thickening fluid[J]. Composites, Part A. Applied Science and Manufacturing, 2017, 100A: 161-169.
- [6] HASSAN T A, RANGARI V K, JEELANI S. Synthesis, processing and characterization of shear thickening fluid (STF) impregnated fabric composites[J]. Materials Science and Engineering, A. Structural Materials: Properties, Microstructure and Processing, 2010, 527(12): 2892-2899.
- [7] FU K K, WANG H J, CHANG L, et al. Low-velocity impact behaviour of a shear thickening fluid (STF) and STF-filled sandwich composite panels[J]. Composites Science and Technology, 2018, 165(8): 74-83.
- [8] SERRA G F, FERNANDES F A O, ALVES DE SOUSA R J, et al. New hybrid cork-STF (Shear thickening fluid) polymeric composites to enhance head safety in micro-mobility accidents[J]. Composite Structures, 2022, 301(12): 116138.
- [9] GÜRGEN S. An investigation on composite laminates including shear thickening fluid under stab condition[J]. Journal of Composite Materials, 2019, 53(8): 1111-1122.
- [10] LIU X, HUO J, LI T T, et al. Mechanical properties of a STF capsule filled flexible polyurethane composite foam[J]. Materials Letters, 2020, 269: 127580.
- [11] WANG Y P, DING L, ZHAO C Y, et al. A novel magnetorheological shear-stiffening elastomer with self-healing ability[J]. Composites Science and Technology, 2018, 168: 303-311.
- [12] GALINDO-ROSALES F J, RUBIO-HERNÁNDEZ F J, SEVILLA A. An apparent viscosity function for shear thickening fluids[J]. Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics, 2011, 166(5/6): 321-325.
- [13] 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(6): 1693-1724.
- [14] HOFFMAN R L. Discontinuous and dilatant viscosity behavior in concentrated suspensions. II. Theory and experimental tests[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 1974, 46(3): 491-506.
- [15] HASANZADEH M, MOTTAGHITALAB V. The role of shear-thickening fluids (STFs) in ballistic and stab-resistance improvement of flexible armor[J]. Journal of Materials Engineering and Performance, 2014, 23(4): 1182-1196.
- [16] 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: 105-129.
- [17] FERNANDEZ N, MANI R, RINALDI D, et al. Microscopic mechanism for shear thickening of non-Brownian suspensions[J]. Physical Review Letters, 2013, 111(10): 108301.
- [18] LEE Y S, WETZEL E D, WAGNER N J. The ballistic impact characteristics of Kevlar® woven fabrics impregnated with a colloidal shear thickening fluid[J]. Journal of Materials Science, 2003, 38: 2825-2833.
- [19] ZHANG J S, WANG Y, ZHOU J Y, et al. Multi-functional STF-based yarn for human protection and wearable systems[J]. Chemical Engineering Journal, 2022, 453: 139869.
- [20] QIN J B, GUO B R, ZHANG L, et al. Soft armor materials constructed with Kevlar fabric and a novel shear thickening fluid[J]. Composites, Part B. Engineering, 2020, 183: 107686.
- [21] SHENG X Z, QIN J B, WANG T W, et al. Properties of Kevlar fabric composites reinforced by STF composed of monodisperse polystyrene microspheres[J]. Thin-Walled Structures, 2021, 167: 108238.
- [22] SRIVASTAVA A, MAJUMDAR A, BUTOLA B S. Improving the impact resistance performance of Kevlar fabrics using silica based shear thickening fluid[J]. Materials Science & Engineering, A. Structural Materials: Properties, Microstructure and Processing, 2011, 529C: 224-229.
- [23] WANG X W, ZHANG J B, BAO L Y, et al. Enhancement of the ballistic performance of aramid fabric with polyurethane and shear thickening fluid[J]. Materials & Design, 2020, 196: 109015.
- [24] MAWKHLIENG U, MAJUMDAR A. Deconstructing the role of

- shear thickening fluid in enhancing the impact resistance of high-performance fabrics[J]. *Composites, Part B. Engineering*, 2019, 175:107167.
- [25] FAHOOL M, SABET A R. Parametric study of energy absorption mechanism in Twaron fabric impregnated with a shear thickening fluid[J]. *International Journal of Impact Engineering*, 2016, 90: 61–71.
- [26] ARORA S, MAJUMDAR A, BUTOLA B S. Structure induced effectiveness of shear thickening fluid for modulating impact resistance of UHMWPE fabrics[J]. *Composite Structures*, 2019, 210:41–48.
- [27] ÁVILA A F, DE OLIVEIRA A M, LEÃO S G, et al. Aramid fabric/nano-size dual phase shear thickening fluid composites response to ballistic impact[J]. *Composites, Part A. Applied Science and Manufacturing*, 2018, 112A:468–474.
- [28] MAHFUZ H, CLEMENTS F, RANGARI V, et al. Enhanced stab resistance of armor composites with functionalized silica nanoparticles[J]. *Extremes*, 2009, 105 (6) :884–890.
- [29] HAO J L, DING J, RUTLEDGE G C. Shape-stable composites of electrospun nonwoven mats and shear-thickening fluids[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2022, 14 (6) :8373–8383.
- [30] FISCHER C, BRAUN S A, BOURBAN P, et al. Dynamic properties of sandwich structures with integrated shear-thickening fluids[J]. *Smart Materials and Structures*, 2006, 15 (5) :1467–1475.
- [31] GÜRGEN S, FERNANDES F A O, ALVES DE SOUSA R J, et al. Development of eco-friendly shock-absorbing cork composites enhanced by a non-newtonian fluid[J]. *Applied Composite Materials*, 2021, 28 (1) :165–179.
- [32] WU L W, WANG J, JIANG Q, et al. Low-velocity impact behavior of flexible sandwich composite with polyurethane grid sealing shear thickening fluid core[J]. *Journal of Sandwich Structures & Materials*, 2020, 22 (4) :1274–1291.
- [33] ZHAO F, WU L W, LU Z Q, et al. Design of shear thickening fluid/polyurethane foam skeleton sandwich composite based on non-Newtonian fluid solid interaction under low-velocity impact[J]. *Materials & Design*, 2022, 213:110375.
- [34] WARREN J, COLE M, OFFENBERGER S, et al. Hypervelocity impacts on honeycomb core sandwich panels filled with shear thickening fluid[J]. *International Journal of Impact Engineering*, 2021, 150:103803.
- [35] CLARK J, JENSON S, SCHULTZ J, et al. Study of impact properties of a fluid-filled honeycomb structure[C]. *ASME 2013 International Mechanical Engineering Congress and Exposition*. San Diego, California, USA, 2013.
- [36] HU Q, LU G, HAMEED N, et al. Dynamic compressive behaviour of shear thickening fluid-filled honeycomb[J]. *International Journal of Mechanical Sciences*, 2022, 229:107493.
- [37] LI T T, LING L, WANG X X, et al. Mechanical, acoustic, and thermal performances of shear thickening fluid-filled rigid polyurethane foam composites: Effects of content of shear thickening fluid and particle size of silica[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2019, 136 (18) :47359.
- [38] WANG P, JIANG Y, LIU X K, et al. Study on the mechanical properties of shear thickening fluid-filled polyurethane foam composites[J]. *Materials Research Express*, 2019, 6 (12) :125380.
- [39] CAGLAYAN C, OSKEN I, ATAALP A, et al. Impact response of shear thickening fluid filled polyurethane foam core sandwich composites[J]. *Composite Structures*, 2020, 243 (7) :112171.
- [40] LI W, XIONG D S, ZHAO X D, et al. Dynamic stab resistance of ultra-high molecular weight polyethylene fabric impregnated with shear thickening fluid[J]. *Materials & Design*, 2016, 102:162–167.
- [41] SOUTRENON M, MICHAUD V. Impact properties of shear thickening fluid impregnated foams[J]. *Smart Materials and Structures*, 2014, 23 (3) :035022.
- [42] ZHANG H, ZHANG X, CHEN Q, et al. Encapsulation of shear thickening fluid as an easy-to-apply impact-resistant material[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2017, 5 (43) :22472–22479.
- [43] ZHANG X, ZHANG H, WANG P F, et al. Optimization of shear thickening fluid encapsulation technique and dynamic response of encapsulated capsules and polymeric composite[J]. *Composites Science and Technology*, 2019, 170:165–173.
- [44] LIU X, HUO J, LI T, et al. Investigation of the shear thickening fluid encapsulation in an orifice coagulation bath[J]. *Polymers*, 2019, 11 (3) :519.
- [45] CHEN W Y, LIANG S E, PENG Y, et al. Preparation of STF-loaded micron scale polyurethane polyurea double layer microcapsules and study on the mechanical properties of composites[J]. *RSC Advances*, 2023 (13) :7385–7391.
- [46] CHEN S S, ZHAO Y, ZHANG H, et al. Direct microencapsulation of Ionic-Liquid-Based shear thickening fluid via rheological behavior transition for functional applications[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 455:140819.
- [47] GÜRGEN S, KUŞHAN M C. The ballistic performance of aramid based fabrics impregnated with multi-phase shear thickening fluids[J]. *Polymer Testing*, 2017, 64:296–306.
- [48] GONG X L, XU Y L, ZHU W, et al. Study of the knife stab and puncture-resistant performance for shear thickening fluid enhanced fabric[J]. *Journal of Composite Materials*, 2014, 48 (6) :641–657.
- [49] 张博, 王文才, 田明, 等. 基于植物多酚/多胺的芳纶帘线绿色环保浸胶体系及其界面粘合机理研究[J]. *橡胶工业*, 2022, 69 (9) :643–651.
- ZHANG B, WANG W C, TIAN M, et al. Study on environment-friendly dipping system of aramid cord based on plant polyphenols/polyamines and its interfacial adhesion mechanism[J]. *China Rubber Industry*, 2022, 69 (9) :643–651.
- [50] XU Y, CHEN X G, WANG Y, et al. Stabbing resistance of body armour panels impregnated with shear thickening fluid[J]. *Composite Structures*, 2017, 163:465–473.

- [51] LI D Y, WANG R, LIU X, et al. Shear-thickening fluid using oxygen-plasma-modified multi-walled carbon nanotubes to improve the quasi-static stab resistance of kevlar fabrics[J]. *Polymers*, 2018, 10(12):1356.
- [52] LI T T, DAI W N, WU L W, et al. Effects of STF and fiber characteristics on quasi-static stab resistant properties of shear thickening fluid (STF)-impregnated UHMWPE/Kevlar composite fabrics[J]. *Nature Reviews Neuroscience*, 2019, 20(2):328-336.
- [53] ARORA S, MAJUMDAR A, BUTOLA B S. Interplay of fabric structure and shear thickening fluid impregnation in moderating the impact response of high-performance woven fabrics[J]. *Journal of Composite Materials*, 2020, 54(28):4387-4395.
- [54] WEI R, DONG B, ZHAI W, et al. Stab-resistant performance of the well-engineered soft body armor materials using shear thickening fluid[J]. *Molecules*, 2022, 27(20):6799.
- [55] MAJUMDAR A, BUTOLA B S, SRIVASTAVA A. An analysis of deformation and energy absorption modes of shear thickening fluid treated Kevlar fabrics as soft body armour materials[J]. *Materials and Design*, 2013, 51:148-153.
- [56] ARORA S, MAJUMDAR A, BUTOLA B S. Soft armour design by angular stacking of shear thickening fluid impregnated high-performance fabrics for quasi-isotropic ballistic response[J]. *Composite Structures*, 2020, 233:111720.
- [57] MAWKHLIENG U, MAJUMDAR A. Deconstructing the role of shear thickening fluid in enhancing the impact resistance of high-performance fabrics[J]. *Composites, Part B. Engineering*, 2019, 175:107167.
- [58] TAN Z H, ZUO L, LI W H, et al. Dynamic response of symmetrical and asymmetrical sandwich plates with shear thickening fluid core subjected to penetration loading[J]. *Materials & Design*, 2016, 94:105-110.
- [59] LU Z Q, YUAN Z S, CHEN X G, et al. Evaluation of ballistic performance of STF impregnated fabrics under high velocity impact[J]. *Composite Structures*, 2019, 227:111208.
- [60] KIM Y H, PARK Y, CHA J H, et al. Behavior of shear thickening fluid (STF) impregnated fabric composite rear wall under hypervelocity impact[J]. *Composite Structures*, 2018, 204:52-62.
- [61] HELBER R, DONCKER F, BUNG R. Vibration attenuation by passive stiffness switching mounts[J]. *Journal of Sound and Vibration*, 1990, 138(1):47-57.
- [62] LAUN H M, BUNG R, SCHMIDT F. Rheology of extremely shear thickening polymer dispersions (passively viscosity switching fluids[J]. *Journal of Rheology*, 1991, 35(6):999-1034.
- [63] 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):35027.
- [64] ZHOU H, YAN L, JIANG W, et al. Shear thickening fluid-based energy-free damper: Design and dynamic characteristics[J]. *Journal of Intelligent Material Systems & Structures*, 2016, 27(2):238-247.
- [65] URDA P, PÉREZ J, CARABIAS E, et al. Design and testing of a steering damper for motorcycles based on a shear-thickening fluid[J]. *Smart Materials and Structures*, 2022, 31(9):95031.
- [66] GÜRGEN S, SOFUOĞLU M A. Vibration attenuation of sandwich structures filled with shear thickening fluids[J]. *Composites, Part B. Engineering*, 2020, 186:107831.
- [67] LIU S, FAN X, YUAN F, et al. Enabling thermally enhanced vibration attenuation via biomimetic Zr-fumarate MOF-based shear thickening fluid[J]. *Composites, Part B. Engineering*, 2022, 239:109964.

收稿日期:2023-11-16

Research Progress in Shear Thickening Fluids and Their Composites

CHEN Baiyu¹, GUAN Denggao¹, PENG Yan², LIU Tao²

(1. Chengdu University of Technology, Chengdu 610000, China; 2. China Academy of Engineering Physics, Mianyang 621000, China)

Abstract: Shear thickening fluid (STF), as a new generation of intelligent energy consuming materials, was widely used in fields such as puncture resistance, impact resistance and vibration damping. In this paper, the characteristics and shear thickening mechanism of STF were introduced, and the preparation methods, including impregnation or spraying, interlayer or filling, blending and encapsulation of STF composites were reviewed. The puncture resistance, impact resistance and vibration damping of STF composites and their application were analyzed. It was recommended to further explore the shear thickening mechanism of STF and develop STF composites that are environmentally insensitive, have a long service life, can be applied at high impact rates, and exhibit magnetorheological or electrorheological properties.

Key words: STF; composite; puncture resistance; impact resistance; vibration damping; blending; encapsulation