

磁性剪切增稠复合材料的制备及其磁力耦合特性研究

袁芳, 王胜, 桑敏, 刘梅, 白林凤, 江万权 and 龚兴龙

Citation: 中国科学: 物理学 力学 天文学 **48**, 094612 (2018); doi: 10.1360/SSPMA2018-00111

View online: <http://engine.scichina.com/doi/10.1360/SSPMA2018-00111>

View Table of Contents: <http://engine.scichina.com/publisher/scp/journal/SSPMA/48/9>

Published by the [《中国科学》杂志社](#)

Articles you may be interested in

[硬磁性Nd₆₀Al₁₀Fe₂₀Co₁₀大块金属玻璃的磁畴结构](#)

科学通报 **46**, 1158 (2001);

[磁性相变微胶囊的制备与表征](#)

科学通报 **53**, 2526 (2008);

[一种非离子表面活性剂水溶液的管流减阻与流变特性](#)

中国科学: 技术科学 **42**, 388 (2012);

[多铁性磁电复合薄膜](#)

科学通报 **53**, 1136 (2008);

[轴对称磁力线管的静力学平衡](#)

中国科学 **11**, 593 (1981);



磁性剪切增稠复合材料的制备及其磁力耦合特性研究

袁芳^{1†}, 王胜^{1†}, 桑敏², 刘梅², 白林凤², 江万权², 龚兴龙^{1*}

1. 中国科学技术大学近代力学系, 中国科学院材料力学行为和设计重点实验室, 合肥 230027;

2. 中国科学技术大学化学系, 合肥 230026

†同等贡献

*联系人, E-mail: gongxl@ustc.edu.cn

收稿日期: 2018-04-08; 接受日期: 2018-05-17; 网络出版日期: 2018-07-31

国家自然科学基金(批准号: 11772320)资助项目

摘要 通过将钕铁硼(NdFeB)颗粒分散到剪切增稠胶(S-ST)中, 研发出具有优异的预磁化增强(Pre-Magnetized Enhanced, PME)和剪切增稠效应的双重刺激响应剪切增稠复合材料(Dual-Stimuli-Responsive Shear Stiffening Polymer Composite, DSR-SST). 当外界剪切频率从0.1 Hz增加到100 Hz时, DSR-SST的储能模量(G')从 10^2 Pa增加到 10^6 Pa, 显示明显的剪切增稠效应. 同时, 该多功能DSR-SST材料的力学性能也可通过剪切频率和外界磁场进行调控. 更重要的是, 具有高剩磁特性的DSR-SST表现出优异的PME效应, 材料在经1200 mT磁场短暂预磁化处理后, 其 G' 可从1.64 MPa定向增大到2.34 MPa. DSR-SST还表现出理想的循环稳定性能. 研究表明, NdFeB颗粒的高剩磁性以及颗粒链的形成是导致该多功能材料特殊力学性能的主要原因, DSR-SST材料具有良好的循环稳定性、可塑性和黏弹性, 因而在人体防护和阻尼减震等领域具有重要的应用前景.

关键词 双重刺激响应, 剪切增稠, 预磁化增强效应, 黏附性

PACS: 83.60.Fg, 83.85.Vb, 87.16.dm, 75.60.Lr, 73.61.Ph

1 引言

智能材料由于具有感知外部刺激并做出响应的特点, 在诸多领域具有重要应用前景^[1-3]. 在过去数十年中, 众多新型智能材料发展迅速^[4-7]. 其中剪切增稠(ST)材料是一种备受关注的智能材料, 它主要包括剪切增稠液(STF)和剪切增稠胶(S-ST)^[8-11]. 剪切增稠

(ST)材料的特征是其力学性能依赖于应变率. 通常, 剪切增稠材料呈现液态或软黏弹态. 然而, 其黏度或储能模量会随着外界冲击速率的增加而急剧增大, 这表明材料在极短时间内完成“液-固”转换. 由于其力学性能具有独特的应变率相关性, 剪切增稠材料在智能防弹衣和阻尼等领域显示出潜在的应用前景^[12-16]. 特别地, 剪切增稠胶作为一种硼硅氧烷衍生物, 具有无需密

引用格式: 袁芳, 王胜, 桑敏, 等. 磁性剪切增稠复合材料的制备及其磁力耦合特性研究. 中国科学: 物理学 力学 天文学, 2018, 48: 094612
Yuan F, Wang S, Sang M, et al. Preparation of dual-stimuli-responsive shear stiffening polymer composite and study on its mechanic-magnetic coupling performance (in Chinese). Sci Sin-Phys Mech Astron, 2018, 48: 094612, doi: [10.1360/SSPMA2018-00111](https://doi.org/10.1360/SSPMA2018-00111)

封、稳定性优良等优点, 成为下一代可实用性智能材料的首选.

最近, 研发多功能型剪切增稠材料成为研究热点, 因为这不仅丰富了材料本身的性能, 还赋予了其更广泛的应用前景. 由于具有“液态-固态”相互转换的能力, 剪切增稠胶可用作一种智能保护层, 保证锂电极的沉积/剥离反应均匀稳定地进行^[17]. Boland等人^[18]基于石墨烯和剪切增稠胶, 研制出一种高灵敏度的应变传感器, 并提出了相关力-电模型. Wang等人^[19]也通过将多壁碳纳米管分散到剪切增稠胶体中, 研制出一种具有优异率相关性和力传感性能的新型多功能复合材料. 然而, 这些复合材料的力学性能仍然有限, 且其性能也无法定向调控, 因此不能满足新型智能材料的发展要求. 为此, 优化剪切增稠胶的综合性能仍然是一项重要而迫切的工作.

磁性智能材料可以感知外部环境变化并能适时作出响应^[20,21], 其力学性能可通过磁场调控, 因此有望运用于智能柔性器件等领域^[22-24]. 通常, 这些材料是通过将磁性微纳米粒子分散于聚合物基体中制备而成的. 钕铁硼(NdFeB)是一种稀土永磁材料, 常用于制备磁控复合材料^[25-27]. 这种硬磁材料在无外磁场下, 其磁矩接近于0; 然而, 在磁场刺激下可以被磁化, 且高剩余磁矩(M_r)保证了永磁行为长期存在, 这与传统的软磁颗粒极为不同. 由于具有对磁场响应迅速、剩余磁化强度高、矫顽力大等特点, NdFeB基复合材料在过去数年也被广泛研究^[28,29]. 因此, 将NdFeB与剪切增稠胶相结合, 为研制性能可控的多功能智能材料提供了新思路. 经低强度磁场预磁化的NdFeB具有的较高剩磁也可进一步提高复合材料的力学性能. 然而, 由剪切增稠胶和NdFeB颗粒复合而成的智能材料尚未见报道.

本文将NdFeB引入到剪切增稠胶中, 成功研制出一种具有优良预磁增强效应和剪切增稠性能的双重刺激响应剪切增稠复合材料(Dual-Stimuli-Responsive Shear Stiffening Polymer Composite, DSR-SST). DSR-SST材料表现出理想的剪切增稠效应, 其储能模量可以通过改变剪切速率而提高4个数量级, 且最大模量高达1.61 MPa. 同时, DSR-SST材料也表现出优异的磁流变性能, 其储能模量可以通过磁场加以调控. 更为重要的是, 由于NdFeB较高的剩磁性能, 复合材料只需经过较低磁场预结构化处理, 即可维持其较高模量. 最后, DSR-SST材料稳定的预磁化增强效应和塑

性/黏附性能赋予其更广的应用空间和更长的使用寿命.

2 材料与方法

2.1 材料

用于制备剪切增稠胶的二甲基硅氧烷(CAS号: 9016-00-6)和硼酸(CAS号: 10043-35-3)购自中国上海国药集团化学试剂有限公司. 硫化剂过氧化苯甲酰(Benzoyl Peroxide, BPO)(CAS号: 25155-30-0)也购自上述公司. 粒径分布在20–100 μm的NdFeB颗粒(型号: LW-Q-200目)由中国广州诺德传动部件有限公司提供. 这些试剂都是分析纯且未经过特殊处理.

2.2 实验方法

本文中的剪切增稠胶是一种聚硼硅氧烷(Polydimethylsiloxane, PBDMS)衍生物, 其制备手段已有报道^[22]. 首先将剪切增稠胶基体、过氧化苯甲酰和不同含量的NdFeB颗粒(质量分数分别为0, 20%, 40%, 60%和80%)在室温下用开炼机(中国太湖橡胶机械公司, 型号XK-160)混合均匀, 其中剪切增稠胶与过氧化苯甲酰的质量比为25:1. 再将所有混合样品置于烧杯中, 经70°C硫化处理即可. 为方便起见, 含不同质量分数NdFeB颗粒的DSR-SST被定义为DSR-SST-X%, 其中X是粒子含量. 例如, 包含60%NdFeB的复合材料被定义为DSR-SST-60%.

2.3 形貌表征

运用场发射扫描式电子显微镜(JEOL JSM-6700F SEM)观察NdFeB颗粒形貌. 采用光学显微镜(型号TK-C921EC)研究样品的微观结构. 此外, 通过磁滞回线仪(VSM)(SQUID, Quantum Design Co., America)表征NdFeB和DSR-SST样品的磁滞回线. DSR-SSTs的流变学特性通过流变仪(Physica MCR 301, Anton Paar Co., Austria)进行测量. 测试过程中, 保持材料直径20 mm, 厚度1 mm, 流变性能表征包括频率扫描测试和磁流变测试. 在频率扫描测试中, 应变设定为0.1%, 剪切频率变化范围为0.1–100 Hz. 材料磁响应性能测试过程中, 磁场由外部线圈产生, 且强度变化范围为0–1200 mT, 剪切频率设定为1 Hz. 所有流变测试前都设有预剪切过程.

3 结果与讨论

3.1 NdFeB和DSR-SST的微观表征

图1(a)是NdFeB粒子的SEM图片. 粒子呈现多面体结构, 尺寸分布为20–100 μm . 图1(b)是DSR-SST-60%样品的光学图像. 显然, 微米级磁性粉末均匀分布于剪切增稠胶中, 形成各向同性结构. 该种结构保证了DSR-SST材料具有理想而稳定的力学性能.

3.2 DSR-SST材料的剪切增稠性能表征

图2所示DSR-SST材料的储能模量-剪切频率变化曲线(本节测试过程中无外加磁场). 显然, 随着剪切频率的增加, 所有样品的储能模量均显著增加, 表现出典型的剪切增稠效应. 以DSR-SST-40%为例, 当剪切频率为0.1 Hz时, 其最小储能模量(G'_{\min})为1.22 kPa, 随着剪切频率的增加, 储能模量急剧增加, 当频率为100 Hz时, 最大模量达到1.23 MPa. 该现象表明, 在受高频剪切应力加载时DSR-SST硬度显著增加. 另外, NdFeB颗粒质量分数越高, 复合材料的剪切增稠效应也越显著. 如当NdFeB颗粒含量增加到60%时, 其最大储能模量(G'_{\max})高达1.61 MPa.

定义相对剪切增稠效应(Relative Shear Stiffening Effect, RSTe)来量化剪切增稠效应:

$$\text{RSTe} (\%) = \frac{G'_{\max} - G'_{\min}}{G'_{\min}} \times 100\%. \quad (1)$$

表1列举了文中所有DSR-SST材料的模量和剪切增稠效应.

如表1所示, 本文所研制的DSR-SST材料均呈现典型的剪切增稠行为. 虽然纯剪切增稠胶(不含NdFeB)的相对剪切增稠效应远高于DSR-SST样品, 但其最大储能模量太小(仅为0.50 MPa), 远低于DSR-SST-80%的

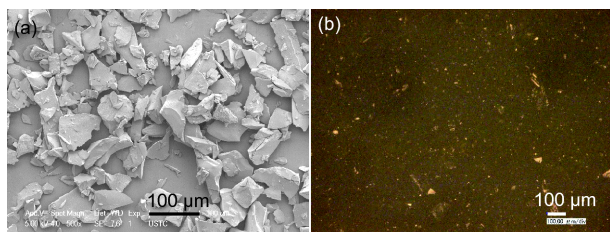


图1 (网络版彩图)NdFeB颗粒(a)和DSR-SST-60%(b)的微观结构图像

Figure 1 (Color online) SEM image of NdFeB particles (a) and optical microscopy image of DSR-SST-60% sample (b).

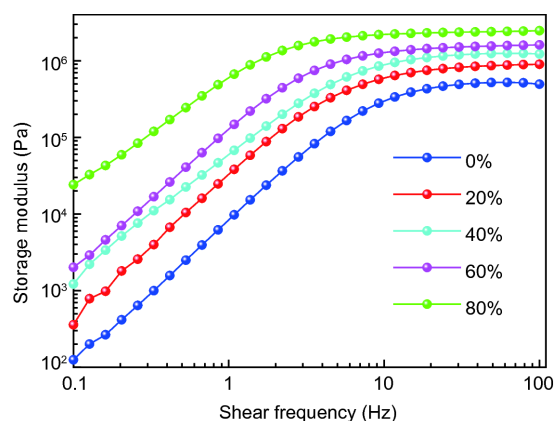


图2 (网络版彩图)不同NdFeB含量DSR-SST样品的频率扫描测试结果

Figure 2 (Color online) Shear frequency-dependent G' of as-prepared DSR-SST samples with different NdFeB contents in shear tests.

表1 剪切测试中DSR-SST样品的 G'_{\min} , G'_{\max} 和RSTe

Table 1 The G'_{\min} , G'_{\max} and RSTe of DSR-SST samples in shear frequency tests

NdFeB含量(%)	G'_{\min} (MPa)	G'_{\max} (MPa)	RSTe (%)
0	1.25×10^{-4}	0.50	404529.63
20	3.60×10^{-4}	0.90	250000.00
40	1.22×10^{-3}	1.23	100800.20
60	2.02×10^{-3}	1.61	79702.97
80	2.42×10^{-2}	2.47	10206.61

2.47 MPa. 即DSR-SST样品的力学性能由于引入了NdFeB粒子而显著增强, 故而更加适合于工程应用领域.

3.3 DSR-SST的磁控性能分析

图3是通过磁滞回线仪测得的DSR-SST磁滞回线图. 所有样品的矫顽力和剩磁随着磁场的增加而增加, 表现出典型的硬磁行为. 其中, DSR-SST-40%, DSR-SST-60%, DSR-SST-80%和NdFeB颗粒的饱和磁化强度分别为40.1, 61.4, 87.4和101.8 emu/g, 较高的饱和磁化强度赋予上述材料优异的磁驱动性能. 更重要的是, NdFeB, DSR-SST-40%, DSR-SST-60%和DSR-SST-80%的剩磁分别为73, 30, 46和61 emu/g. 这种现象与传统软磁颗粒(剩磁为0)不同. 基于上述研究表明, 更高的饱和磁化强度和剩磁确保了DSR-SST更易于磁化并能在较长时间内维持较高的模量, 这为改善材料力

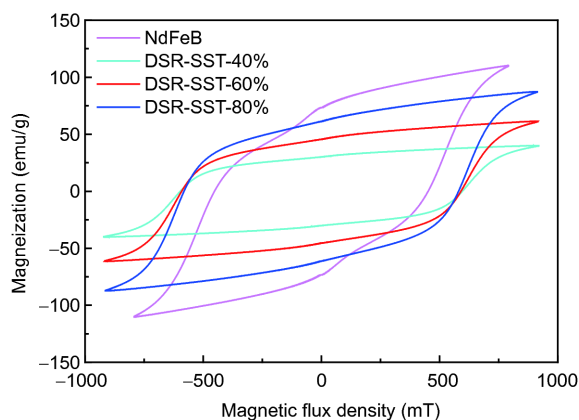


图3 (网络版彩图)NdFeB颗粒和制备的DSR-SST的磁滞回线图

Figure 3 (Color online) Magnetic hysteresis loops of NdFeB particles and the prepared DSR-SST samples.

学性能提供了一种新的方法.

图4研究了DSR-SST样品的对磁场的响应特性. DSR-SST-60%具有良好的可塑性, 在磁场作用下, 从图4(a)到图4(d), 由样品组成的“郁闷的脸”慢慢变成“笑脸”, 这表明DSR-SST-60%具有理想的磁控效应. 为了进一步研究其磁流变性能, 对样品进行了磁场扫描测试. 如图4(e)所示, 材料储能模量随着磁场强度的增加而增加, 表明其具有显著的磁流变(Magnetorheological, MR)效应^[30]. 另一方面, NdFeB含量与材料储能模量也呈正相关特性. 例如DSR-SST-80%在1200 mT磁场激励下的 G'_{\max} 高达1.11 MPa, 而DSR-SST-20%的 G'_{\max} 仅为0.041 MPa, 这表明复合材料的磁流变效应随着NdFeB含量增高而增大. 而DSR-SST-0%

(纯剪切增稠胶)对磁场没有响应. 对比结果表明, DSR-SST样品的磁驱动效应主要是由于DSR-SST在磁场作用下内部NdFeB粒子定向移动形成粒子链, 同时提高了粒子间相互作用, 从而导致储能模量的增加^[31].

磁场激励下DSR-SST样品的储能模量变化可通过相对磁流变效应(Relative Magnetorheological Effect, RMe)来进行定量分析:

$$\text{RMe} (\%) = \frac{G'_{\max} - G'_{\min}}{G'_{\min}} \times 100\%. \quad (2)$$

表2给出了DSR-SST磁流变性能的相关参数. 可以看出, DSR-SST的最大相对磁流变效应可以达到262.5%, 这比以前报道的磁流变弹性体高^[32,33]. 基于以上结果, DSR-SST-60%不仅显示出理想的剪切增稠效应(RSTe为79702.97%), 其磁流变效应(RMe为200%)也较为优良, 因此选择DSR-SST-60%进行深入研究.

3.4 DSR-SST磁场增强剪切增稠效应研究

为了进一步阐述DSR-SST-60%的流变性能, 本文进一步研究了剪切和磁场对材料的耦合增强效应. 图5展示了DSR-SST-60%在同时受到剪切场和磁场激励下的力学性能. 显然, DSR-SST-60%受到双重刺激时, 其储能模量显著增大, 并且储能模量随着磁场增强以及剪切频率的增大而增大, 表现出耦合增强效应. 例如, 保持剪切频率为100 Hz, 当磁场强度由0 mT增加到1200 mT时, 材料模量从1.52 MPa增大到2.23 MPa; 而保持磁场为1200 mT, 当剪切频率由0.1 Hz增大到100 Hz时, 材料的模量会由0.022 MPa增加到2.23 MPa. 基于上述结果, 复合材料的力学性能可以通过改变剪

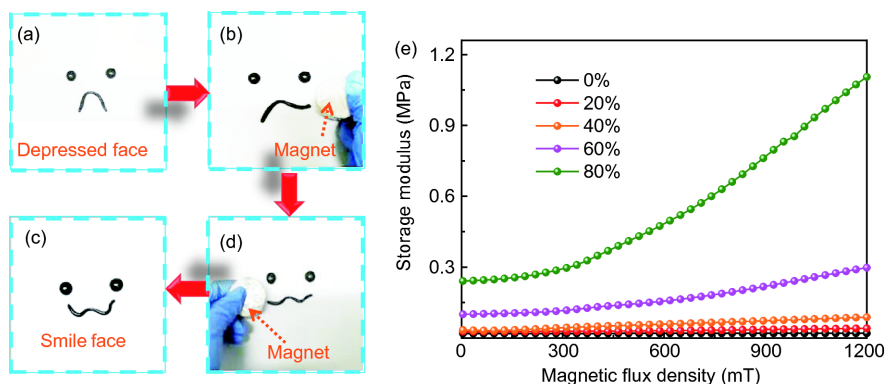
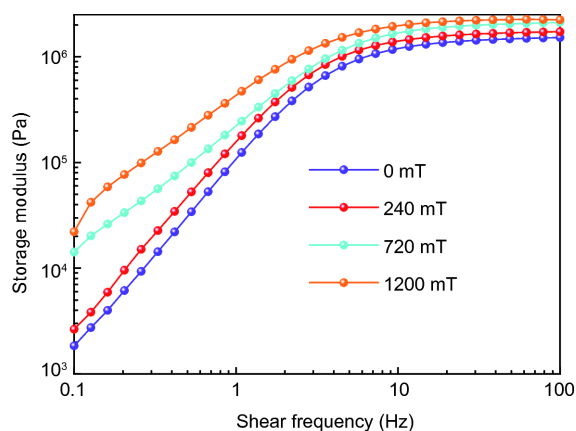


图4 (网络版彩图)DSR-SST-60%磁场响应示意图((a)–(d))和不同NdFeB含量的DSR-SST样品磁流变效应(e)

Figure 4 (Color online) The responsive properties of DSR-SST-60% actuated by magnetic field ((a)–(d)), and G' of DSR-SST samples simulated by different magnetic field flux densities (e).

表 2 在磁场作用下的DSR-SST样品的 G'_{\min} , G'_{\max} 和RMe**Table 2** The G'_{\min} , G'_{\max} and RMe of DSR-SST samples induced by magnetic field

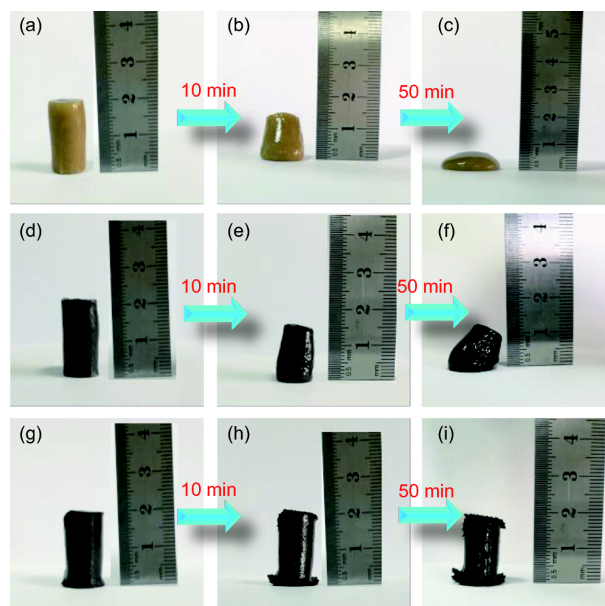
NdFeB含量 (%)	G'_{\min} (MPa)	G'_{\max} (MPa)	RMe (%)
0	0.019	0.020	5.26
20	0.027	0.041	51.85
40	0.034	0.088	158.82
60	0.100	0.300	200.00
80	0.240	1.110	262.50

**图 5** (网络版彩图)磁场和剪切力协同作用下的DSR-SST-60%流变性能**Figure 5** (Color online) The synergistic effect of DSR-SST-60% sample under the stimulation of shear frequency and magnetic field.

切频率和磁场实现增强和定向控制。

3.5 DSR-SST预磁增强(PME)效应研究

由于具有磁场响应快速和高剩磁等特点, DSR-SST-60%在预磁化前后的力学性能也有必要深入研究. 首先探索了材料的蠕变行为. 图6(a)和(d)分别是剪切增稠胶和DSR-SST-60%圆柱体, 相关尺寸均为高20 mm, 直径10 mm. 图6(g)为经750 mT磁场预磁化处理6 min的DSR-SST-60%. 图6(b)和(e)中的蠕变较明显, 50 min后, 纯剪切增稠胶和DSR-SST-60%最终高度分别降至5和10 mm. 然而, 经预磁化处理的DSR-SST-60%的高度几乎不变(图6(g)-(i)), 表现出高抗蠕变性能. 该增强效应主要是由于DSR-SST-60%经预磁化处理形成了大量粒子链, 且高剩磁导致粒子间强相互吸引所引起的. 因此, 预磁化处理手段能显著改变DSR-SST材料的力学性能.

**图 6** (网络版彩图)剪切增稠胶((a)-(c)), DSR-SST-60%在没有受到((d)-(f))和受到((g)-(i))预磁化处理后的蠕变性能**Figure 6** (Color online) The photographs of creep behaviors of the S-ST polymer matrix ((a)-(c)), DSR-SST-60% sample without ((d)-(f)) and with ((g)-(i)) pre-magnetization treatment.

同时对剪切增稠胶和DSR-SST-60%在不同剪切应力和预磁场加载下的蠕变-松弛性能也进行了系统表征. 如图7(a)和(b)所示, 在第一阶段, 材料应变正比于蠕变时间, 且剪切增稠胶和DSR-SST-60%的最大应变随加载应力的增加而增加. 在相同激励下, DSR-SST-60%的最大应变远小于剪切增稠胶, 这表明DSR-SST-60%的抗蠕变性在引入NdFeB颗粒后明显提高. 第二阶段, 当卸载应力后, 两种材料的应变均保持不变, 没有回复, 这意味着剪切增稠胶和DSR-SST-60%产生了塑性变形, 材料处于黏流态. 图7(c)显示DSR-SST-60%经720 mT磁场预磁化处理后在不同剪切应力下的蠕变行为. 可见该DSR-SST-60%最大应变显著降低. 例如在500 Pa应力加载下DSR-SST-60%的最大应变为520%, 而经预磁化处理后的最大应变则减小到223%, 这与图6中的结果类似. 此外, 卸载应力后, 材料的恢复行为也表现出了黏弹特性. 同样, 保持剪切应力为300 Pa, 当磁场从240 mT增加到1200 mT时, DSR-SST-60%的最大应变从230%降至90%, 这也证明了DSR-SST-60%在经预磁化后抗蠕变性能显著增强.

基于上述结果, 有必要系统性研究预磁化处理对DSR-SST-60%流变性能的影响. 在剪切测试之前对样

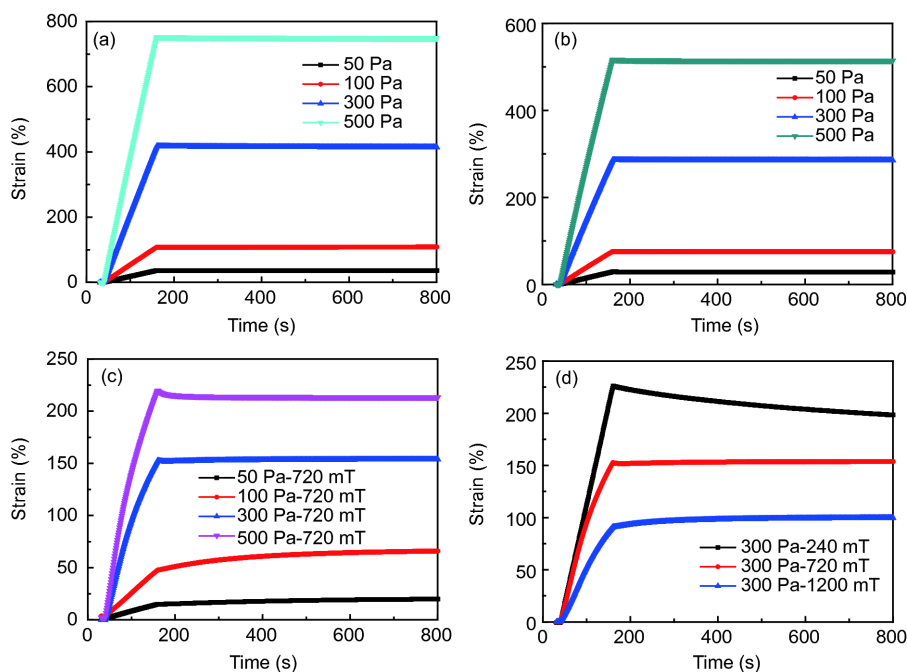


图7 (网络版彩图)不同刺激下剪切增稠胶和DSR-SST-60%的蠕变-松弛行为。(a), (b) 剪切增稠胶(a)和DSR-SST-60%(b)受不同剪切应力作用; (c) DSR-SST-60%经720 mT磁场预磁化后受不同剪切应力作用; (d) DSR-SST-60%在300 Pa剪切力和不同磁场预磁化加载下的行为

Figure 7 (Color online) Creep-recovery behaviors of S-ST polymer and DSR-SST-60% under different excitations. (a), (b) S-ST polymer (a) and DSR-SST-60% (b) under shear stress; (c) DSR-SST-60% under 720 mT pre-magnetic field and different stress; (d) DSR-SST-60% under 300 Pa and different pre-magnetic fields.

品进行预磁化处理。材料的流变性能如图8所示。与原始DSR-SST-60%相比, 经过预磁化处理的材料的储能模量显著提高, 将这种现象定义为预磁化增强(Pre-Magnetization Enhanced, PME)效应。此外, 通过提高预磁化磁场的强度也可以提高材料储能模量。未经预磁化处理的DSR-SST-60%的 G'_{\min} 和 G'_{\max} 分别为2561和1.64 MPa。然而, 经240 mT磁场预磁化后, 其 G'_{\min} 和 G'_{\max} 分别增加到5150和1.84 MPa。另外, 当预磁化强度增加到1200 mT时, G'_{\max} 高达2.34 MPa, 这表现出明显的PME效应。具有高PME效应的DSR-SST的优点是无需长时间提供高磁场, 仅通过短时间的预磁化处理即可维持材料较高的力学性能。以上结果表明, 通过控制预磁化过程即可定向控制并增强DSR-SST的力学性能。

在制备过程中, 非磁性NdFeB颗粒均匀分散在剪切增稠胶中, 形成各向同性结构(图1(b)和9(a))。据报道, 磁性颗粒在磁场作用下能定向移动并形成粒子链结构^[34]。因此, 在预磁化过程中, NdFeB颗粒也形成了颗粒链, 故宏观力学性能显著提高。然而, 卸载磁场后,

复合材料仍具有较高的剩磁(如图3所示)。较高的剩磁使得粒子之间形成强相互作用, 粒子链在外力作用下不易变形(图9(c))。复合材料即可保持较高的力学性能。因此经预磁化处理的DSR-SST-60%不易塌陷变形(图6(i))。基于这些微观的相互作用, NdFeB基复合材料表现出了独特的PME特性和理想的可控性。

由于循环稳定性对实际应用非常重要, 进一步研究了预磁化DSR-SST-60%在循环激励下的稳定性。图10为对经不同磁场预磁化后的样品加载不同剪切频率的循环测试图。材料的剪切模量随加载频率的增加而显著增加, 表现出较快的响应特性。另一方面, 预磁化处理对材料的模量也有明显的增强作用。保持剪切频率为1 Hz, 当磁场强度从0 mT增加到1200 mT时, DSR-SST-60%的储能模量从142.7 kPa增加到686.7 kPa。另外, 当剪切频率为100 Hz时, 储能模量随着磁场增加即可从1.59 MPa提高至2.32 MPa, 预磁化增强效果为46%。此外, 预磁化后的DSR-SST-60%也表现出了良好循环稳定性。总之, 无需持续加载磁场, 短时间的预磁化处理即可提高DSR-SST-60%的力学

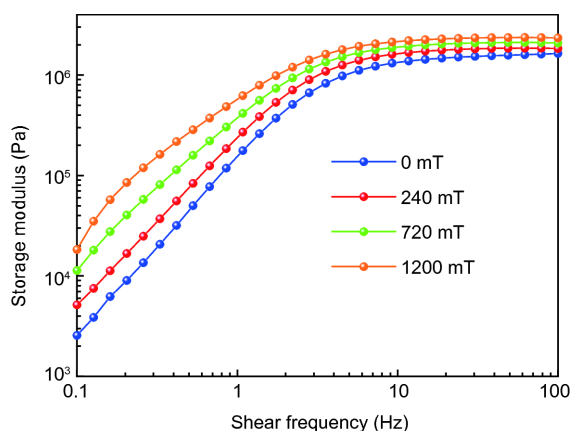


图8 (网络版彩图)不同预磁化下的DSR-SST-60%样品的频率扫描测试结果

Figure 8 (Color online) G' of DSR-SST-60% sample under different pre-magnetization before the shear frequency tests.

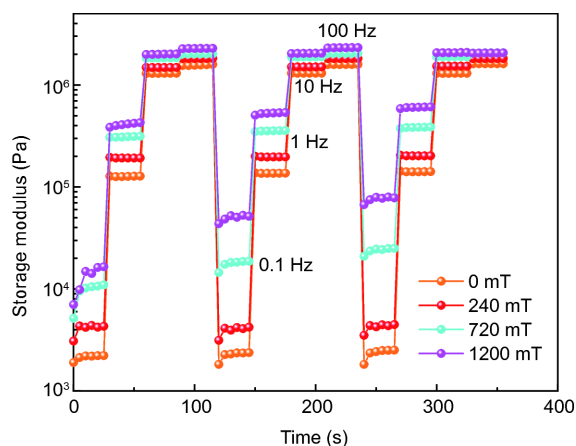


图10 (网络版彩图)频率为0.1, 1, 10和100 Hz的剪切应力加载下, 预磁化DSR-SST-60%的循环稳定性

Figure 10 (Color online) Cycle stability of pre-magnetized DSR-SST-60% sample under the excitation of 0.1, 1, 10 and 100 Hz.

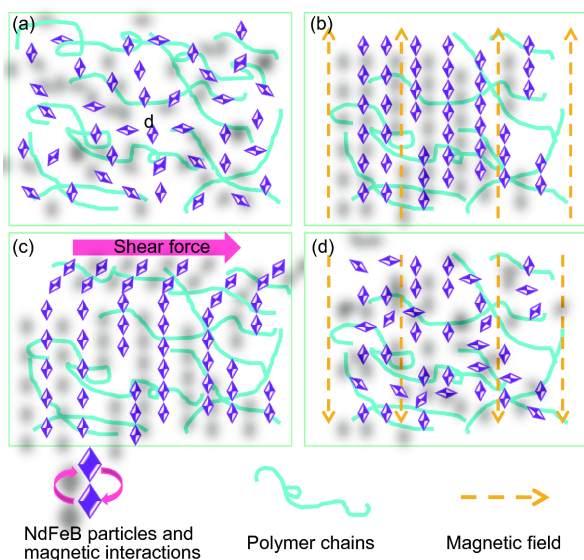


图9 (网络版彩图)DSR-SST-60%磁场相关力学性质的机理: 原始样品(a), 磁场加载(b), 卸载磁场并加载剪切力(c), 卸载剪切力(d)

Figure 9 (Color online) The mechanism of the magnetic field dependent mechanical properties of DSR-SST-60%: pristine sample (a), under magnetic field (b), removing magnetic field and loading shear force (c), removing shear force (d).

性能, 且优异的循环稳定性和力学性能赋予其更广泛的应用和更长的使用寿命。

如上所述, 具有理想的可控性和优异的预磁化增强效应的DSR-SST-60%在诸多领域拥有重要的应用前景。更为重要的是, 较低的初始模量、理想的可塑性

和愈合性能保证了材料的可重复利用。如图11(a)所示, DSR-SST-60%被压缩成圆柱体。其可以被折叠(图11(b)和(c))、压缩(图11(d))、切成片状(图11(e)), 但最终均可愈合如初(图11(f))。

如图11(g)所示, 原始DSR-SST-60%具有优异的剪切增稠性能。而预磁化后其储能模量显著增强, 表现出理想的预磁化增强效应。再经图11(a)–(f)处理, 材料的模量仍可恢复至初始数值。在重塑过程中, NdFeB粒子链及相邻颗粒之间的磁相互作用受到严重破坏, 材料由各向异性再次演变为各向同性。因此, 预磁化增强效应消失, 材料的储能模量恢复到初始值。同样, 材料的力学性能在1 Hz剪切力激励下也表现出理想的恢复特性(图11(h))。总之, DSR-SST-60%的力学性能可通过预磁化处理定向调控, 并经过重塑处理恢复到初始状态, 可以重复利用, 从而确保了其在防护和阻尼等领域的应用。

4 结论

将NdFeB颗粒与剪切增稠胶相结合制备出具有预磁化增强效应的新型智能DSR-SST复合材料。其表现出优异的剪切增稠性能, 且可通过磁场对其力学性能进行定向调控。更重要的是, DSR-SST的储能模量可以通过预磁化手段进行控制和增强(1.64 MPa增加到2.34 MPa), 这在保持其高力学性能的同时节省了大量

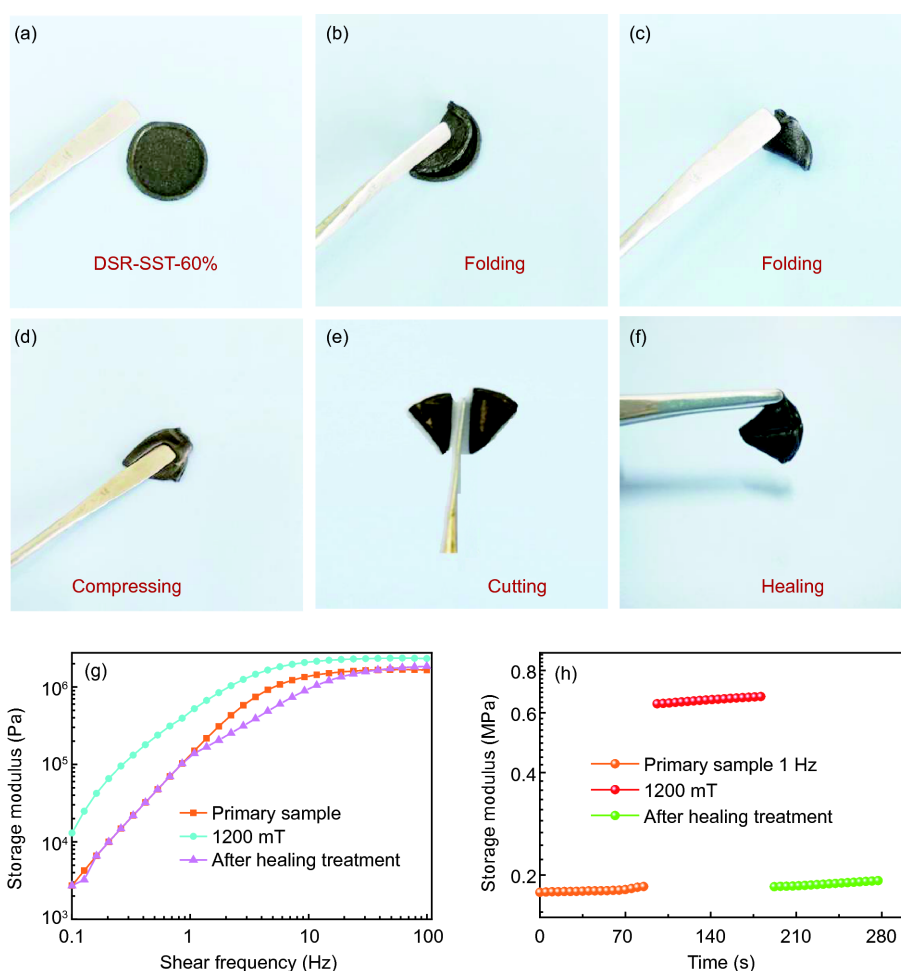


图 11 (网络版彩图)DSR-SST-60%折叠((a)–(c))、压缩(d)、切成片状(e)和理想的愈合黏附特性(f). DSR-SST-60%在剪切频率测试中的力学性能((g), (h))

Figure 11 (Color online) Plastic and adhesion characteristics of DSR-SST-60% by folded ((a)–(c)), compressed (d), cut into pieces (e) and healing ideally (f). The recovery behavior in mechanical properties of DSR-SST-60% sample in shear frequency tests ((g), (h)).

电能. NdFeB的高剩磁和颗粒链的形成是导致DSR-SST材料独特性能的主要原因, 良好的循环稳定性、

塑性和黏性赋予了DSR-SST材料在人体防护和阻尼减震等领域广阔的应用前景.

参考文献

- 1 Dohmen E, Borin D, Zubarev A. Magnetic field angle dependent hysteresis of a magnetorheological suspension. *J Magn Magn Mater*, 2017, 443: 275–280
- 2 Capadona J R, Shanmuganathan K, Tyler D J, et al. Stimuli-responsive polymer nanocomposites inspired by the sea cucumber dermis. *Science*, 2008, 319: 1370–1374
- 3 Wang M S, Yin Y D. Magnetically responsive nanostructures with tunable optical properties. *J Am Chem Soc*, 2016, 138: 6315–6323
- 4 Nucara L, Greco F, Mattoli V. Electrically responsive photonic crystals: A review. *J Mater Chem C*, 2015, 3: 8449–8467
- 5 Volkova T I, Böhm V, Kaufhold T, et al. Motion behaviour of magneto-sensitive elastomers controlled by an external magnetic field for sensor applications. *J Magn Magn Mater*, 2017, 431: 262–265
- 6 Armstrong J P K, Holme M N, Stevens M M. Re-engineering extracellular vesicles as smart nanoscale therapeutics. *ACS Nano*, 2017, 11: 69–83

- 7 Wei M L, Gao Y F, Li X, et al. Stimuli-responsive polymers and their applications. *Polym Chem*, 2017, 8: 127–143
- 8 Cheng X, McCoy J H, Israelachvili J N, et al. Imaging the microscopic structure of shear thinning and thickening colloidal suspensions. *Science*, 2011, 333: 1276–1279
- 9 Guo F, Du C B, Yu G J, et al. The static and dynamic mechanical properties of magnetorheological silly putty. *Adv Mater Sci Eng*, 2016, 2016: 1–11
- 10 Gurnon A K, Wagner N J. Microstructure and rheology relationships for shear thickening colloidal dispersions. *J Fluid Mech*, 2015, 769: 242–276
- 11 Wang S, Xuan S H, Wang Y P, et al. Stretchable polyurethane sponge scaffold strengthened shear stiffening polymer and its enhanced safeguarding performance. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2016, 8: 4946–4954
- 12 Pinto F, Meo M. Design and manufacturing of a novel shear thickening fluid composite (STFC) with enhanced out-of-plane properties and damage suppression. *Appl Compos Mater*, 2017, 24: 643–660
- 13 Gürgen S, Kuşhan M C. The stab resistance of fabrics impregnated with shear thickening fluids including various particle size of additives. *Compos Part A-Appl Sci Manuf*, 2017, 94: 50–60
- 14 Xu C H, Wang Y, Wu J, et al. Anti-impact response of Kevlar sandwich structure with silly putty core. *Compos Sci Tech*, 2017, 153: 168–177
- 15 Fowler J N, Pallanta A A, Swanik C B, et al. The use of shear thickening nanocomposites in impact resistant materials. *J Biomech Eng*, 2015, 137: 054504
- 16 Zhang X Z, Li W H, Gong X L. Study on magnetorheological shear thickening fluid. *Smart Mater Struct*, 2008, 17: 015051
- 17 Liu K, Pei A, Lee H R, et al. Lithium metal anodes with an adaptive “solid-liquid” interfacial protective layer. *J Am Chem Soc*, 2017, 139: 4815–4820
- 18 Boland C S, Khan U, Ryan G, et al. Sensitive electromechanical sensors using viscoelastic graphene-polymer nanocomposites. *Science*, 2016, 354: 1257–1260
- 19 Wang S, Xuan S H, Jiang W Q, et al. Rate-dependent and self-healing conductive shear stiffening nanocomposite: A novel safe-guarding material with force sensitivity. *J Mater Chem A*, 2015, 3: 19790–19799
- 20 Ruan X H, Pei L, Xuan S H, et al. The rheological responds of the superparamagnetic fluid based on Fe₃O₄ hollow nanospheres. *J Magn Magn Mater*, 2017, 429: 1–10
- 21 Cheng B C, Xiong L, Cai Q S, et al. Enhanced giant piezoresistance performance of sandwiched ZnS/Si/SiO₂ radial heterostructure nanotubes for nonvolatile stress memory with repeatable writing and erasing. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2016, 8: 34648–34658
- 22 Wang S, Jiang W Q, Jiang W F, et al. Multifunctional polymer composite with excellent shear stiffening performance and magnetorheological effect. *J Mater Chem C*, 2014, 2: 7133–7140
- 23 Gao W, Wang L L, Wang X Z, et al. Magnetic driving flowerlike soft platform: Biomimetic fabrication and external regulation. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2016, 8: 14182–14189
- 24 Krautz M, Werner D, Schrödner M, et al. Hysteretic behavior of soft magnetic elastomer composites. *J Magn Magn Mater*, 2017, 426: 60–63
- 25 Liu W Q, Hu R J, Yue M, et al. Preparation and properties of isotropic Nd-Fe-B bonded magnets with sodium silicate binder. *J Magn Magn Mater*, 2017, 435: 187–193
- 26 Semisalova A S, Perov N S, Stepanov G V, et al. Strong magnetodielectric effects in magnetorheological elastomers. *Soft Matter*, 2013, 9: 11318–11325
- 27 Yu M, Qi S, Fu J, et al. A high-damping magnetorheological elastomer with bi-directional magnetic-control modulus for potential application in seismology. *Appl Phys Lett*, 2015, 107: 111901–111906
- 28 Jackson N, Pedrosa F J, Bollero A, et al. Integration of thick-film permanent magnets for MEMS applications. *J Microelectromech Syst*, 2016, 25: 716–724
- 29 Said M M, Yunus J, Pawinanto R E, et al. PDMS based electromagnetic actuator membrane with embedded magnetic particles in polymer composite. *Sensor Actuat A-Phys*, 2016, 245: 85–96
- 30 Li W H, Nakano M. Fabrication and characterization of PDMS based magnetorheological elastomers. *Smart Mater Struct*, 2013, 22: 055035
- 31 Xu Y G, Gong X L, Xuan S H, et al. Creep and recovery behaviors of magnetorheological elastomer and its magnetic-dependent properties. *Soft Matter*, 2012, 8: 8483–8492
- 32 Jung H S, Kwon S H, Choi H J, et al. Magnetic carbonyl iron/natural rubber composite elastomer and its magnetorheology. *Compos Struct*, 2016, 136: 106–112

- 33 Yunus N A, Mazlan S A, Choi S B, et al. Rheological properties of isotropic magnetorheological elastomers featuring an epoxidized natural rubber. *Smart Mater Struct*, 2016, 25: 107001–107012
- 34 Kramarenko E Y, Chertovich A V, Stepanov G V, et al. Magnetic and viscoelastic response of elastomers with hard magnetic filler. *Smart Mater Struct*, 2015, 24: 035002

Preparation of dual-stimuli-responsive shear stiffening polymer composite and study on its mechanic-magnetic coupling performance

YUAN Fang^{1†}, WANG Sheng^{1†}, SANG Min², LIU Mei², BAI LinFeng²,
JIANG WanQuan² & GONG XingLong^{1*}

¹ CAS Key Laboratory of Mechanical Behavior and Design of Materials, Department of Modern Mechanics, University of Science and Technology of China, Hefei 230027, China;

² Department of Chemistry, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China

A kind of innovative dual-stimuli-responsive shear stiffening polymer composite (DSR-SST) with excellent pre-magnetized enhanced (PME) effect and ideal adhesion properties was developed by dispersing NdFeB particles into shear stiffening (S-ST) polymer matrix. Owing to its S-ST characteristic, the storage modulus (G') of DSR-SST can increase from 10^2 Pa to 10^6 Pa when the shear frequency of applied stress varies from 0.1 to 100 Hz. Meanwhile, the stiffness of the multi-functional DSR-SST can also be precisely tunable by shear frequency and magnetic field. More importantly, DSR-SST with high remanence exhibits excellent PME effect in which the G' can be directionally increased from 1.64 MPa to 2.34 MPa through 1200 mT of pre-magnetization process in short time. Additionally, the mechanism of high residual magnetization and the movement of NdFeB particle chains are proposed and discussed. Finally, the ideal cyclic stability, plastic and adhesive characteristics guarantee the composite with reliable mechanical performance and longer lifespan in safeguarding and damping.

dual-stimuli-responsive, shear stiffening, pre-magnetization enhanced effect, adhesion

PACS: 83.60.Fg, 83.85.Vb, 87.16.dm, 75.60.Lr, 73.61.Ph

doi: [10.1360/SSPMA2018-00111](https://doi.org/10.1360/SSPMA2018-00111)