

剪切增稠奈米漿料應用於液體裝甲機制研究

林宏文* 宋鈺** 陳幼良*** 胡文華**** 葛明德****

*國防大學理工學院國防科學研究所應用化學組

**中山科學研究院第四研究所

***國防大學理工學院動力及系統工程系

****國防大學理工學院應用化學及材料科學系

摘 要

剪切增稠液體(STF)已證實可應用於防衝擊護具，一般的防衝擊護具如防彈衣，是以 20-50 層的克維拉(Kevlar)纖維布組合而成，也因太多層纖維布而使得防彈衣不僅笨重且無法彎曲，將 STF 塗佈於 Kevlar 創造出柔軟與可彎曲的防彈衣，此方法亦可應用於其他防衝擊護具；惟此 STF 對防衝擊的作用機制至今仍不是很清楚，文獻中有不同的解釋方式，本研究則發現顆粒與溶劑間存在著大量的氫鍵即易形成 STF 現象，且經實驗證實氫鍵作用力確實會影響 STF 的形成。

關鍵詞：剪切增稠液體、防彈衣、氫鍵

The Mechanism of Shear Thickening Fluid With Nanoparticles Applied to Liquid Armor

Hung-Wen Lin*, Yuh Sung**, Yu-Liang Chen***,
Wen-Hwa Hwu****, and Ming-Der Ger ****

**Department of Applied Chemistry, Chung Cheng Institute of Technology
National Defense University*

***Chung Shan Institute of Science and Technology*

****Department of Weapon System Engineer, Chung Cheng Institute of Technology,
National Defense University,*

*****Department of Applied Chemistry, Chung Cheng Institute of Technology,
National Defense University*

ABSTRACT

Shear thickening fluid (STF) has been reported that it can be applied in defensive and protective equipment. However, to meet the protection requirements for typical ballistic threats, approximately 20–50 layers of Kevlar fabrics are required. The resulting bulk and stiffness of the armor limits its comfort, and has restricted its application primarily to torso protection. Utilization of this shear thickening characteristic, the ballistic protection capability afforded by fabricated, flexible body armor can be enhanced tremendously. The ballistic protection properties of this complex system can be predicted or controlled only if the mechanism is fully understood. But the mechanism of shear thickening is still a matter of debate. It has been ascribed either to an order-disorder transition or to the formation of hydro-clusters. However, our research verifies that the hydrogen bond might play an important role on the forming of STF.

Keyword: Shear thickening fluid, armor, hydrogen bond

文稿收件日期 97.1.10.;文稿修正後接受日期 97.5.30。
Manuscript received January 10, 2008; revised May 30, 2008.

一、前言

美國陸軍研究中心一直研究以剪切增稠液體(Shear thickening fluid, STF)製造的新型防彈衣[1-10]，平時柔軟舒適，一旦遭到刀等利物砍、刺，或高速子彈、彈片衝擊，就在受到衝擊的瞬間變得堅韌無比，而且能將衝擊力沿織物迅速分散開來，大大降低單位面積的壓力強度。當衝擊力消失之後，剪切增稠液體又恢復液體狀態，織物也重新變軟。剪切增稠液體其實是一種處在固液混合狀態的粒子懸浮液，藉由固體粒子與溶劑間產生的作用，形成剪切增稠的流體效果。剪切增稠液體可滲入織物中，正常狀態下是以液態形式存在，但是，織物一旦受到衝擊、緊壓，剪切增稠液體就變成如固體般堅硬，使織物更強韌，難以被穿透。目前國外相似研究如美國陸軍研究實驗室，與 Delaware 大學合作，發展能保護整個身體而且輕便的盔甲與產品，做成之產品稱為液體盔甲(Liquid Armor)，此液體是一種奈米粒子和液態高分子的混合物。在一般環境狀況下為流體，但是經攪拌或撞擊時，呈現變硬像固體一樣。此暫時變化是發生在衝撞影響後不到 10^{-6} 秒，形成極小的固體群。該校人員針對發展特殊用途的彈道織品一種方法為將液體披覆在 Kevlar 織物的四周，經撞擊或針刺時，可以使他們有更佳抵抗性能，能有效降低創傷的機率。

此種剪切增稠的現象，其形成的原因至今仍未被清楚了解，Hoffman[11]認為此種剪切增稠現象的發生是在臨界剪切速率下固體粒子由規則有序的層狀排列轉變為不規則的狀態，致流動阻力即黏度的增加，此機構被稱為 Order-disorder transition。另一派說法則認為剪切增稠的發生是在臨界剪切速率作用下，固體粒子受到的水動力(Hydrodynamic force)超過粒子間的排斥力，故粒子可以彼此接觸而結合成簇(cluster)，部份流體會進入粒子簇的孔隙中，因而造成粒子外具流動性的液體減少，黏度上升[12-15]，美國德拉瓦大學 Wagner 教授的研究中，更利用流變儀配合小角度中子散射來觀察粒子在高速剪切下的運動情形[10,12]，驗證此一理論。然上述兩種機構都必須在固體顆粒含量極高之情形下才有可能出現，且所有之懸浮液只要固含量夠高，均會出現剪切增稠現象。但我們的實驗中發現，以奈米 SiO_2 粒子均勻的分散於乙二醇溶劑中，在低固含量(20wt.%)即出現剪切增稠現象，且固含量越高則剪切增稠現象

越顯著，惟並非每種粒子均具有此現象，例如以相同固含量 Al_2O_3 粒子加入乙二醇溶劑中，即未見剪切增稠現象，因此，剪切增稠現象形成的機構，尚待進一步釐清，本研究針對此現象進一步加以探討其可能形成的原因，並設計實驗加以求證。

二、實驗

2.1 材料

本實驗所採用的奈米粒子分別為二氧化矽(Silicon Dioxide, SiO_2)及三氧化二鋁(Aluminum Oxide, Al_2O_3)， SiO_2 為中山科學研究院以 sol/gel 方法生產，粒徑為 10~20nm，如圖 1； Al_2O_3 為華立企業股份有限公司生產，粒徑為 40~80 nm，如圖 2。使用之溶劑為乙二醇(Ethylene glycol, EG)，聚乙二醇(Polyethylene glycol, PEG)及丙三醇(Glycerine, GL)，TEDIA 公司產品；添加劑為尿素(Urea)，SHIMAKYUS PURE CHEMICALS 公司產品。

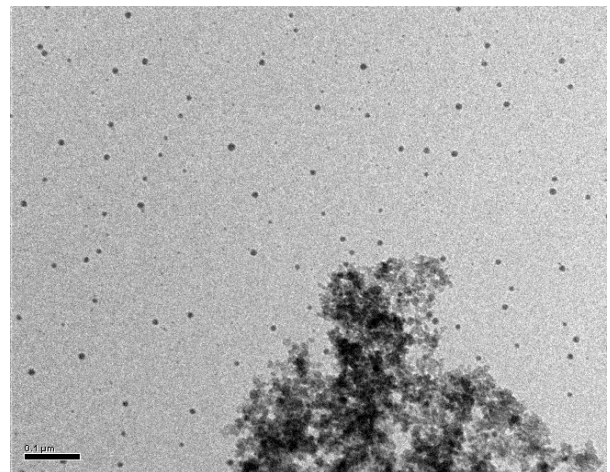


圖 1. SiO_2 奈米粒子之 SEM 圖

2.2 樣品製備

將不同固含量之 SiO_2 及 Al_2O_3 粒子(以 90°C 烘乾 24 小時)加入溶劑中以三滾軸攪拌機(仁億工業股份有限公司)進行分散，每個樣品在室溫(25°C)下進行三滾軸攪拌均須達五遍，間隙控制為將其調整至最小，再慢慢放大至可出料之間隙，以獲得良好之分散體系；分散完成之漿料即進行流變儀(HAAKE RS600)之檢測，量測夾具為 C20/20Ti，在室溫(25°C)下進行，每個測試樣品置於夾具上需至穩定始進行量測，且均進行兩次測試，以確保其再現性；尿素之添加需先與溶劑攪拌至充分溶解，再加入固體粒子

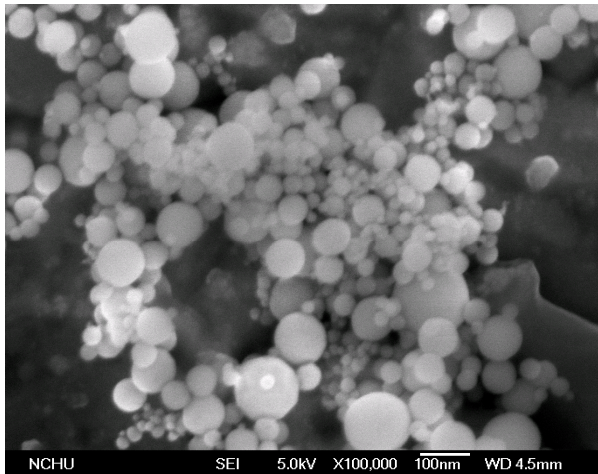


圖 2. Al_2O_3 奈米粒子之 SEM 圖

進行三滾軸攪拌；紅外線光譜檢測則以 PEKINEIMER 公司之光譜儀進行檢測，奈米粒子型態分析則分別以穿透式電子顯微鏡(S4700, HITACHI X4800)及掃描式電子顯微鏡(JEOL 2000 EX-II)進行檢測。

三、結果與討論

為探討剪切增稠液體形成的原因，本研究進行相關實驗加以證實。圖3為 SiO_2 及 Al_2O_3 (20wt.%)添加至聚乙二醇(PEG)之黏度圖，其結果發現 SiO_2 系統在剪切速率 50 S^{-1} 時，其黏度值即已開始反轉，具有剪切增稠現象，而 Al_2O_3 系統則僅有單純之剪切致稀，並無剪切增稠現象，其可能原因為 SiO_2 之結構相較於 Al_2O_3 較容易與PEG之O-H產生氫鍵。

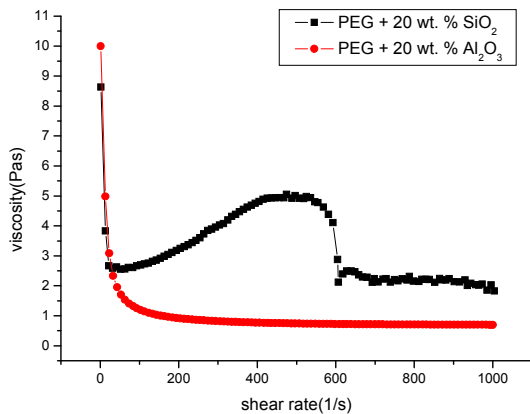


圖 3. PEG 添加不同粒子之黏度圖

圖4為 SiO_2 (25wt.%)添加至乙二醇(EG)靜置30日後之黏度圖，發現其剪切增稠效果已消失，探討其原因有可能因原本經過均勻分散之奈米 SiO_2 粒子在靜置期間會逐漸聚集而使粒子與溶劑間之氫鍵減少，使得漿料失去剪切增稠能力，而經過再次分散，如圖5，在剪切速率達 100 S^{-1} 之後，黏度值即開始反轉，其剪切增稠之現象立即回復，因在此系統中溶劑(O-H基)與顆粒(S-O)間甚易形成氫鍵，經過均勻分散之奈米粒子因聚集被打開來，使得粒子變小，相對粒子數目增加，漿料中的氫鍵易於形成，氫鍵的作用在經過一個臨界剪切速率時，即形成有如固體般堅硬的漿料系統，造成剪切增稠的現象，反之，當粒子聚集時，系統中的氫鍵減少，漿料則呈現典型剪切致稀的流變行為；而從低剪切速率時的黏度來觀察，亦可發現靜置後之漿料系統，因奈米粒子聚集的關係，黏度變的很高，約為分散黏度的五倍，此聚集情形讓漿料系統失去了剪切增稠現象。

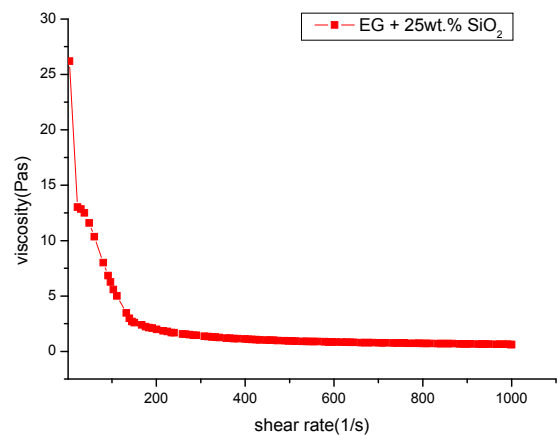


圖 4. EG 添加 25 wt. % SiO_2 靜置 30 日後之黏度圖

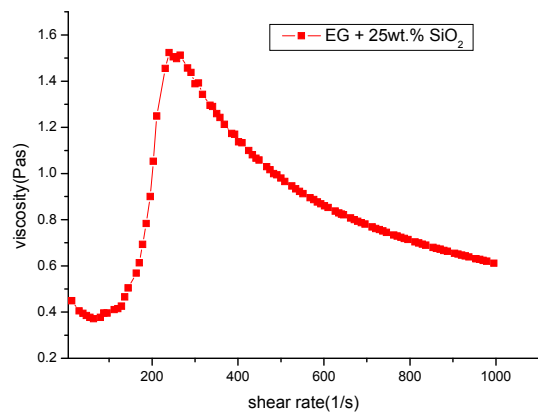


圖 5. EG 添加 SiO_2 靜置30日後再次分散之黏度圖

圖6即為經過三滾軸均勻分散後之SEM圖，由圖可明顯看出經過均勻分散的奈米粒子，其顆粒分明，甚至達到初始粒子的狀態，經流變儀檢測具有明顯的剪切增稠現象，而圖7為僅經過行星式攪拌器分散的SEM圖，因剪切力較小而未能將奈米粒子分散開來，聚集嚴重，經流變測試結果，並無剪切增稠之效果，此結果亦說明了粒子分散的重要性。而粒子固含量亦須達一定量以上始有剪切增稠的情形，在本實驗中，乙二醇系統之粒子固含量須達20 wt. %始具有剪切增稠現象，因粒子固含量未達其足夠量時，縱然經過均勻分散，其氫鍵力仍未達足以克服阻礙剪切速率的作用，此時剪切增稠效果不會發生，因此，須達一定固含量以上始能形成剪切增稠效果，此外，不同粒徑大小的粒子其所需的固含量亦不同，粒徑較小的粒子，相對粒子數目較多，所需的固含量相對較低，即可達剪切增稠效果，也因此，使用奈米顆粒在較低的固含量即可達到剪切增稠的效果，惟仍須將奈米顆粒均勻分散。

為進一步驗證氫鍵形成對剪切增稠的影響，本實驗乃選擇容易形成氫鍵且O-H基更多的溶劑-丙三醇，進行漿料的混拌，因丙三醇具有三個O-H基，預期可提供更多的O-H基與SiO₂顆粒間形成氫鍵，其實驗結果顯示，在丙三醇的系統中，其SiO₂固含量僅需10 wt. %即可獲剪切增稠效果，如圖8所示，且發生剪切增稠的臨界剪切速率更低，均未達100 S⁻¹，即發生剪切增稠現象，當固含量達15 wt. %時，其剪切效果更為顯著，此結果證實了本實驗的預期，丙三醇確實可提供更多的O-H基型成氫鍵，且分散完成的漿料經過一週的靜置，不需再次分散仍具有

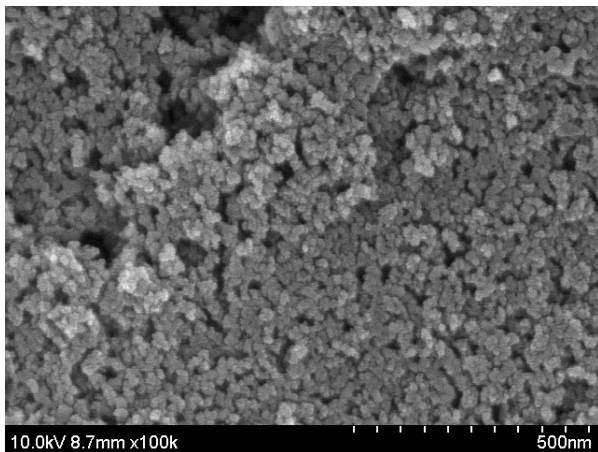


圖 6. SiO₂ 奈米粒子經均勻分散後之 SEM 圖

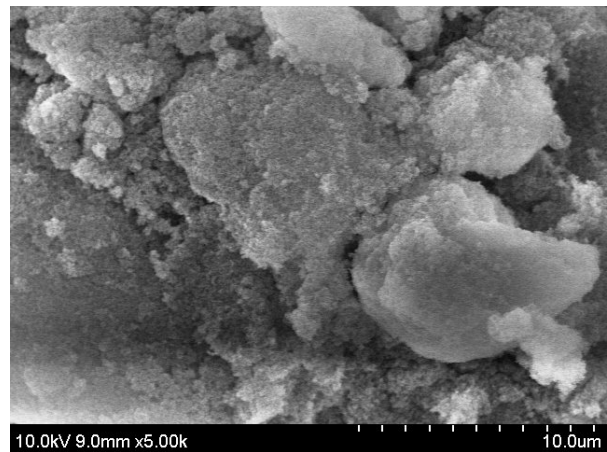


圖 7. SiO₂ 奈米粒子未均勻分散之 SEM 圖

剪切增稠的效果，如圖9所示，只是其剪切增稠效果不若分散均勻的漿料來的明顯，此種情形除了氫鍵作用的因素外，又因丙三醇的黏度較高，奈米顆粒經過均勻分散後較不易立即形成聚集，因此經過長時間靜置仍具剪切增稠效果。

氫鍵的存在亦可利用FT-IR分析其特定官能基(O-H基)之特徵峰是否位移以為鑑定，一般溶劑之O-H官能基之IR光譜頻率為3200-3600 cm⁻¹，當產生氫鍵作用時，其光譜會往低頻位移，且位移愈多則顯示氫鍵的作用愈強，圖10為經不同分散方式及純EG的FT-IR圖譜，由圖譜中可明顯看出經過三滾軸均勻分散的漿料系統中，其O-H基具有最顯著的位移，從3401.97 cm⁻¹位移至3390.79 cm⁻¹，而經行星式攪拌之漿料系統，則僅位移至3393.63 cm⁻¹，此即說明了經均勻分散的漿料系統，粒子與溶劑間形成大量的氫鍵，使得O-H特徵峰產生了明顯的位移，而未均勻分散的系統，雖也會產生O-H特徵峰位移，但不若分散體系來的明顯，經此證實漿料系統

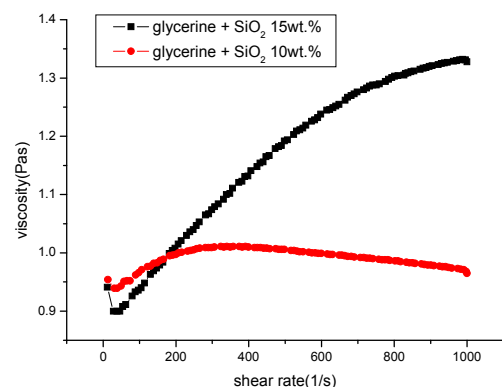


圖8. 丙三醇系統之黏度曲線圖

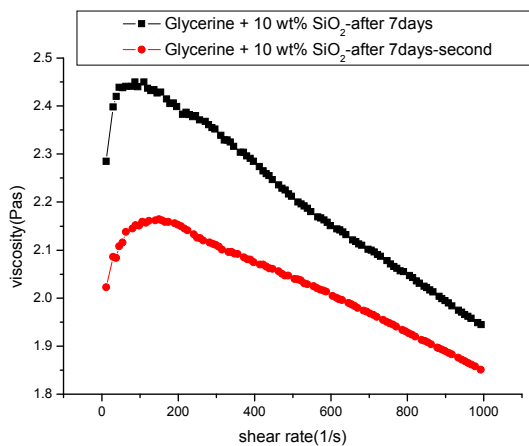


圖9. 丙三醇添加SiO₂ 靜置7日後之黏度曲線圖

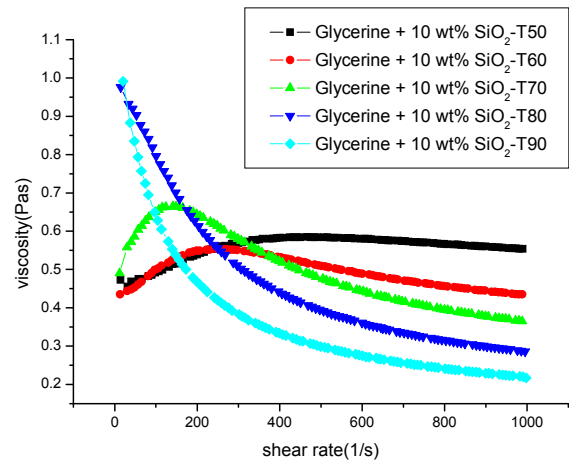


圖 11. 丙三醇系統隨溫度變化之黏度圖

中確實有氫鍵的存在，且不同分散方式亦影響了氫鍵作用的多寡。

此外，溫度亦會造成氫鍵的改變，溫度的上升會使分子的能量增加，進而破壞了分子間氫鍵，因此，為證實氫鍵造成剪切增稠的作用，特以升溫方式進行流變量測，如圖11，丙三醇的系統在一般室溫下，固含量10 wt. %的漿料即有顯著的剪切增稠效果，由圖中可看出當升溫達70℃時，漿料仍具有剪切增稠特性，達80℃甚或更高溫時，漿料很明顯的因氫鍵的破壞而失去剪切增稠特性，呈現一般漿料的剪切致稀特性。由升溫的實驗證實，剪切增稠現象確實是與氫鍵有關。

另尿素已被證實可破壞分子間氫鍵之形成[16,17]，本研究亦在漿料中添加尿素進行實驗，結果如圖12所示，當尿素添加量為10 wt. %時，可發現剪切增稠效果已失去，且黏度值降的很低，甚至比純丙三醇液體黏度還低，可見尿素不僅抑制了液體與顆粒間之氫鍵形成，且

抑制了丙三醇液體本身之分子間氫鍵，因此黏度大為降低，當尿素添加量再增大時其黏度值則降至更低，其抑制氫鍵形成之效果更顯著，此實驗不僅說明了尿素對氫鍵的抑制效果，更重要的是證明STF的確是因氫鍵作用而形成。

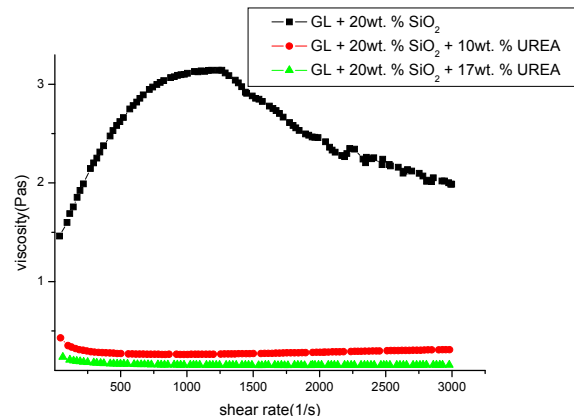


圖 12. 添加不同比例 UREA 之黏度曲線圖

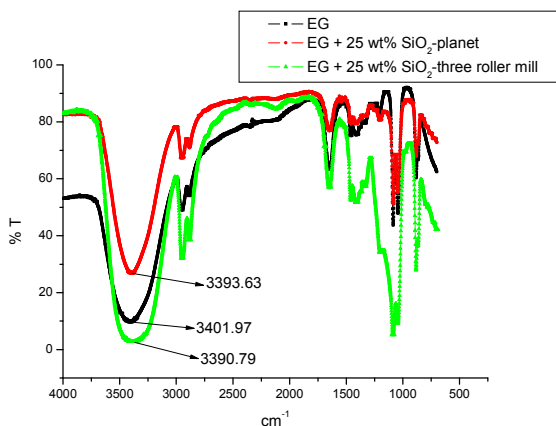


圖10. EG系統經不同分散方式之FT-IR圖

四、結論

經由我們相關實驗證明，SiO₂粒子在PEG、EG及GL系統中經過均勻分散，均會產生剪切增稠現象，而其中以含三個O-H基的GL具有最顯著的剪切增稠現象，且固含量僅需10 wt. %即可產生剪切增稠現象；在IR圖譜中O-H基吸收峰的位移，溫度達80℃以上，氫鍵即失去作用，加入尿素，漿料的剪切增稠現象即消失，這些鑑定方法均證實剪切增稠液體的形成原因應與氫鍵的作用力有關。

參考文獻

- [1] Lee, Y. S., Wetzel, E. D., Egres, R. G., and Wagner, N. J., "Advanced Body Armor Utilizing Shear Thickening Fluids," in Proceedings of the 23rd Army Science Conference, Orlando, FL, December, 2002.
- [2] Egres, R. G., Lee, Y. S., Kirkwood, J. E., Kirkwood, K. M., Wetzel, E. D., and Wagner, N. J., "Novel Flexible Body Armor Utilizing Shear Thickening Fluid (STF) Composites," in Proceedings of the 14th International Conference on Composite Materials, San Diego, CA, July, 2003.
- [3] Cheeseman, B. A., and Bogetti, T. A., "Ballistic impact into fabric and compliant composite laminates," *Comp. Struct.*, 61, pp. 161-173, 2003.
- [4] Lee, Y. S., Wetzel, E. D., and Wagner, N. J., "The ballistic impact characteristics of Kevlar woven fabrics impregnated with a colloidal shear thickening fluid," *J. Mat. Sci.*, 38, pp. 2825-2833, 2003.
- [5] Egres, R. G., Decker, M. J., Halbach, C. J., Lee, Y. S., Kirkwood, J. E., Kirkwood, K. M., Wetzel, E. D., and Wagner, N. J., "Stab Resistance of Shear Thickening Fluid (STF)-Kevlar Composites for Body Armor Applications," in Proceedings of the 24th Army Science Conference, Orlando, FL, November 29-December 2, 2004.
- [6] Egres, R. G., Lee, Y. S., Kirkwood, J. E., Kirkwood, K. M., Wetzel, E. D., and Wagner, N. J., "Liquid Armor: Protective Fabrics Utilizing Shear Thickening Fluids," in Proceedings of the 4th International Conference on Safety and Protective Fabrics, Pittsburgh, PA, October, 2004.
- [7] Egres, R. G., and Wagner, N. J., "The Rheology and Rheo-SANS Microstructure Analysis of Shear Thickening Acicular Precipitated Calcium Carbonate Dispersions," in Proceedings of the XIVth International Congress on Rheology, (Seoul, South Korea, August 22-27, 2004).
- [8] Wetzel, E. D., Lee, Y. S., Egres, R. G., Kirkwood, K. M., Kirkwood, J. E., and Wagner, N. J., "The Effect of Rheological Parameters on the Ballistic Properties of Shear Thickening Fluid (STF)-Kevlar Composites," in Proceedings of the 8th International Conference on Numerical Methods in Industrial Forming Processes, Columbus, OH, June 13-17, 2004.
- [9] Decker, M. J., Halbach, J., Nam, C. H., Wagner, N. J., and Wetzel, E. D., "Stab resistance of shear thickening fluid (STF)-treated fabrics," *Composites Science and Technology*, August, 2006.
- [10] Lee, Y. S., and Wagner, N. J., "Rheological Properties and Small Angle Neutron Scattering of a Shear Thickening, Nanoparticle Dispersion at High Shear Rates," *I&EC Research*, Nov. 2006.
- [11] Hoffman, R. L., "Explanations for the Cause of Shear Thickening in Concentrated Colloidal Suspensions," *J. Rheol.*, 42, pp.111-123, 1998.
- [12] Egres, R. G., Nettekheim, F., and Wagner, N. J., "Rheo-SANS investigation of acicular-precipitated calcium carbonate colloidal suspensions through the shear thickening transition," *J. Rheol.* 50, 5, pp. 685-709, 2006.
- [13] Lee, J. D., So, J. H., and Yang, S. M., "Rheological behavior and stability of concentrated silica suspensions," *J. Rheol.* 45, pp. 1117-1140, 1999.
- [14] Haene, P. D., Mewis, J., and Fuller, G. G., "Scattering Dichroism Measurements of Flow-Induced Structure of a Shear Thickening suspension," *J. Colloids Interface Sci.*, 156, pp. 350-358, 1993.
- [15] Chadwick, M. D., Goodwin, J. W., Vincent, B., Lawson, E. J., and Mills, P. D. A., "Rheological behaviour of titanium dioxide (uncoated anatase) in ethylene glycol," *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 196, pp. 235-245, 2002.
- [16] Kokufuta, E., Suzuki, H., Yoshida, R., Yamada, K., Hirata, M., and Kaneko, F., "Role of Hydrogen Bonding and Hydrophobic Interaction in the Volume Collapse of a Poly(ethylenimine) Gel," *Langmuir*, 14, pp. 788-795, 1998.
- [17] Kjoniksen, A. L., Hiorth, M., and Nystrom, B., "Association under shear flow in aqueous solutions of pectin," *European Polymer Journal*, 41, pp. 761-770, 2005.