

巨电流变液研究进展

高欣, 胡林, 刘艳辉

贵州大学理学院; 贵州省光电子技术及应用重点实验室, 贵阳 550025

摘要 巨电流变液具有很好的流变性能, 其特性用传统电流变液模型无法解释, 要认识巨电流变液的物理机制并完善、提高其性能, 须提出新的物理模型。综述了尿素包覆 Ba-Ti-O 纳米颗粒电流变液、极性分子型电流变液、极性分子饱和取向极化模型等巨电流变液的发现过程和研究进展。分析表明, 现有理论模型都是在相对简单的物理模型上提出的, 尚不能很好解释巨电流变液中的所有现象, 在计算处理上也需做近似和假定参数, 因而具有一定局限性。这不仅仅是因为液相黏度、颗粒介电特性、包覆层特性、极性分子、表面改性、工作温度、浓度等多种因素共同作用而导致的复杂性, 还可能尚有尚未认识的因素在其中起关键作用。

关键词 巨电流变液; 极性分子模型; 饱和极化

中图分类号 O512

文献标识码 A

文章编号 1000-7857(2010)09-0108-04

Progress of Studies of Giant Electro-rheological Fluids

GAO Xin, HU Lin, LIU Yanhui

Key Laboratory for Photoelectric Technology and Application; College of Science, Guizhou University, Guiyang 550025, China

Abstract Giant Electro-Rheological (GER) fluids enjoy perfect rheological properties, which can not be fully explained by models of conventional electro-rheological fluids. In order to improve performance of GER fluids, it is necessary to establish new models for GER fluids based on their physical mechanism. In this paper, the progress of studies of different types of GER fluids is reviewed, including GER fluids developed by nanoparticles coated with urea, polar molecule type ER fluids and the model of saturated orientational polarization of polar molecule. Although great advancement is made in understanding the mechanisms of GER fluids by the current theoretical models, they are all based on respective simplified assumptions and can not explain all phenomena satisfactorily, which has limited their general applications. Besides the complexity induced by viscosity of liquids, dielectric properties of particles, characteristics of coating layer, polar molecules, surface modification, temperature, concentration and other unknown factors are likely to play some roles.

Keywords giant electrorheological fluids; polar molecule model; saturated polarization

0 引言

电流变液是一种在电场控制下其剪切强度连续可调的胶体体系, 一般由纳米或微米尺度的介电介质颗粒分散在绝缘油中形成。无电场情况下, 电流变液近似为牛顿流体; 施加外电场后, 转变为宾厄姆流体 (Bingham fluid)。其剪切强度为

$$\tau = \tau_y(E) + \eta \dot{\gamma} \quad (1)$$

其中, τ 为剪切强度, τ_y 为屈服强度, η 为零场黏度, $\dot{\gamma}$ 为剪切率, E 为电场强度。

为了解释电流变机制, 研究者提出了多种模型, 如水桥

模型、介电极化模型、电导模型、界面极化模型、双电层模型等, 目前普遍接受的是介电极化模型, 该模型能很好解释电流变液在电场作用下的成链、链结构、屈服强度随电场变化的关系等现象。传统的电流变液剪切强度只能达到几 kPa, 马红儒等^[1-2]基于介电理论, 从第一性原理出发, 给出了当颗粒半径 $r=20\mu\text{m}$ 、颗粒间隙 $\delta=0.1\text{nm}$ 、电场强度 $E=1\text{kV/mm}$ 时, 介电型电流变液剪切屈服强度的理论极限为 8kPa。由于实际应用中, 大多需要利用电流变液比较强的屈服强度或剪切强度的特性, 因此介电型电流变液比较低的屈服强度在很大程

收稿日期: 2010-03-01

基金项目: 贵州大学自然科学青年科研基金项目 (X092012); 《科技导报》博士生创新研究资助计划项目 (kjdb20090101-8); 贵州省科技计划项目 (黔科合 SY 字 [2009]3086)

作者简介: 高欣, 讲师, 研究方向为原子与分子物理、凝聚态物理, 电子邮箱: gaoxin0526@163.com

度上限制了其应用前景。

2003 年,温维佳等^[3]开发出屈服强度可达 100kPa 的电流变液,其屈服强度远远超过了介电模型所预测的理论上限。这种具有屈服强度远高于传统电流变液的新型电流变液,被称为巨电流变(GER)液。2004 年,赵晓鹏研究组^[4]利用铈元素掺杂多孔二氧化钛共聚物,得到的电流变液屈服强度在 70kPa 以上。2005 年,陆坤权研究组^[5]通过湿化学法合成以 Ca-Ti-O 纳米颗粒为基的电流变液,其屈服强度高达 200kPa。许高杰研究组^[6-8]合成了具有同样高性能的电流变液体系,并使其初步具备了规模生产能力。

出于应用的考虑,电流变液应具有高的屈服强度、剪切强度及较好的稳定性,这也是当前巨电流变液研究的热点。传统的介电模型不能解释巨电流变液高屈服强度的特性,而只有研究清楚巨电流变液的物理机制,才能更好地改进电流变液的制备工艺,开发出具有稳定性和高强度的电流变液。本文介绍近几年发展起来的巨电流变液的制备与研究情况,阐述相应的物理模型。

1 尿素包覆 Ba-Ti-O 纳米颗粒电流变液

尿素包覆 Ba-Ti-O 纳米颗粒电流变液由表面包裹尿素薄层的[Ba-Ti-O(C₂O₄)₂]纳米颗粒与硅油混合而成。纳米颗粒的尺寸为 30~70nm,由水热法制备得到,在制备过程中加入尿素,在颗粒表面形成一层非常薄的尿素薄层,以改变颗粒的表面特性,一般尿素薄层的厚度为 2~5nm^[3]。

GER 流体屈服强度随电场的变化不同于介电型电流变液的近似二次关系,而接近线性关系(图 1)^[3]。外加电场为 4kV/mm 时,屈服强度可达 100kPa。无论是屈服强度的量度还是其随电场强度的变化规律,都与传统电流变液有本质区

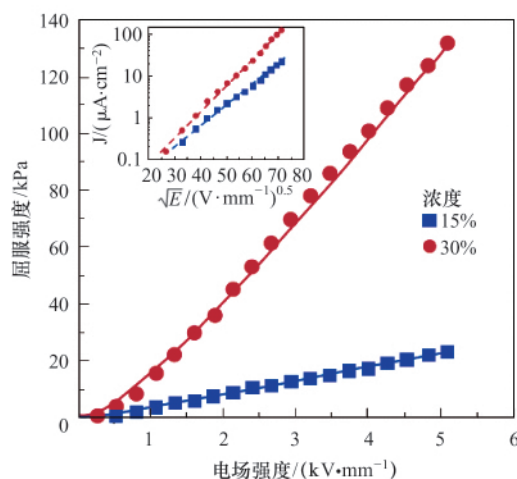


图 1 屈服强度随电场强度的变化关系,内插图为电流密度随电场强度平方根的变化曲线

Fig. 1 Yield stress versus intensity of electric field. The inserted chart shows electric current density versus square root of the intensity of electric field

别,说明必定有传统电流变模型未曾考虑到的因素在起作用。为了对实验结果给出合理解释,文献[3]、[9]提出了饱和极化理论,认为颗粒先是在极化作用下成链,当电场达到某个阈值时,在颗粒间的接触部分形成饱和极化层,高的屈服强度和剪切强度是源于饱和极化层之间的强相互作用,其模型如图 2 所示^[3]。

为了深入探索 GER 液体的物理机制,温维佳研究组^[10]通

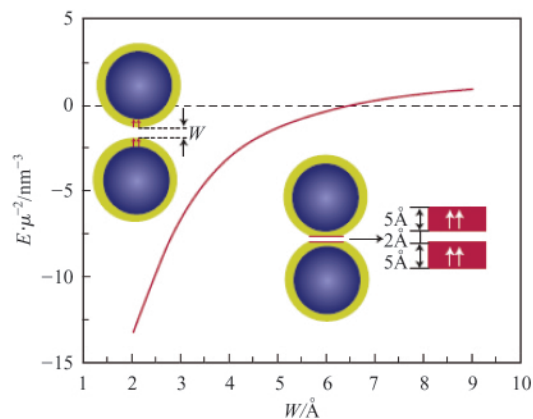


图 2 具有尿素包覆层的 GER 颗粒表面极化饱和模型
Fig. 2 Surface saturated polarization model of GER particles covered with urea

过掺杂铷(Rb)元素改变纳米颗粒的尺寸,实验探讨颗粒尺寸对 GER 液体流变性能的影响,掺杂后的颗粒尺寸约为不掺杂时的一半。实验发现,掺杂 Rb 的电流变液在 5kV/mm 时,屈服强度高达 250kPa,远远高于不掺杂时同样电场强度下的 150kPa。可见,颗粒尺寸小的电流变液能达到更高的屈服强度。但在电场强度较低时,其屈服强度比大颗粒的低。根据饱和极化模型,能量密度与 $1/R$ 呈正比,这可解释半径小的颗粒配成的电流变液屈服强度大的实验结果。

温维佳研究组^[11]又从液相介质角度,讨论了不同链长、不同黏滞系数及具有不同官能团改性的硅油对 GER 液体的流变性能的影响。实验中采用黏度分别为 1、5、10、20、100、200cSt 的甲基硅油配置不同的电流变液样品,以研究不同硅油分子链长的电流变效应。硅油的黏度取决于聚合度 n ,因此与链长直接相关。其实实验采用的硅油聚合度介于 3~400 之间。分散相采用尿素包覆 Ba-Ti-O(C₂O₄)₂ 球形颗粒,粒径在 80~100nm 之间。实验发现,不同黏度的硅油配成的 GER 液体在电场作用下,其流变性能有非常大的区别。黏度大的硅油配成的 GER 液,在外加电场中,其屈服强度明显增加,硅油黏度越小则屈服强度越小。结合颗粒浓度对电流变特性的影响,可以推断,长链分子能有效促使纳米颗粒的团聚,可以解释长链分子硅油具有高的零场黏度和强的电流变屈服强度、而短链分子则相反的现象。

通过 GER 液的红外光谱分析,文献[11]认为硅油分子能被尿素包覆的 Ba-Ti-O(C₂O₄)₂ 颗粒吸附。文献[12]证明硅基表

面的硅烷醇基 (silanol groups) 可以通过氢键作用吸附硅油链, 所以很可能是尿素分子与硅油链中的氧之间形成氢键导致吸附发生。文献[13]明确提出氢键的结合图像, 认为在电场作用下, 尿素分子在电场方向上产生饱和极化, 硅油分子链中的氧与尿素分子中的氢形成强氢键, 将 2 个相邻颗粒的尿素极化层连接起来, 从而增加颗粒间相互作用, 提高电流变性能, 其氢键结构如图 3 所示^[13]。另外, 硅油具有低的表面张力和柔软的硅氧链, 这使其能很好地润湿固体表面, 并使硅油分子很好地吸附在颗粒表面。

从以上 2 个实验可看出, GER 液体的流变特性不仅与分

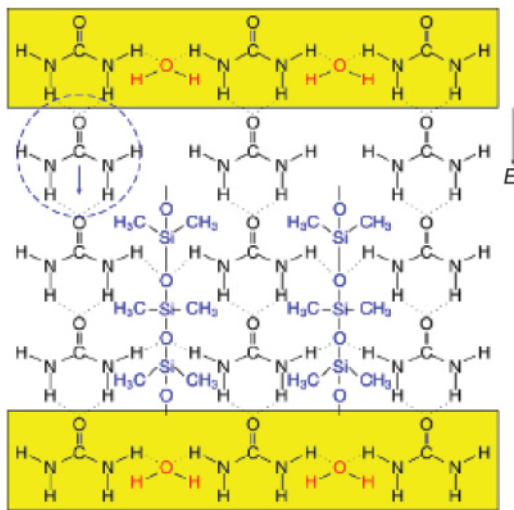


图 3 硅油链与尿素分子间氢键的空间结构

Fig. 3 Structure of bonds between silicone oil molecular chains and urea molecules

散相材料特性有关, 还取决于颗粒的尺寸和液相介质的黏度、链长等。可以断定, 硅油分子链长、硅油黏度、颗粒浓度、颗粒聚合度及颗粒尺寸等共同决定 GER 液体的流变特性。

2 极性分子型电流变液

2005 年, 陆坤权研究组^[5]通过湿化学法合成以 Ca-Ti-O 纳米颗粒为基的电流变液, 其屈服强度高达 200kPa。与尿素包覆 Ca-Ti-O 纳米颗粒不同, 这种电流变液的颗粒介质无包覆层, 无法用饱和极化模型来解释。红外光谱分析发现, 在制备纳米颗粒时, 不可避免地会引入 $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ 、 $\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}$ 、 $\text{C}=\text{O}$ 、 $\text{O}-\text{H}$ 等极性分子或极性基团, 甚至会有痕量水存在。分别在 120℃、500℃ 下处理样品颗粒, 测试其配成的电流变液的流变特性, 发现经过 500℃ 处理的样品的流变特性非常差, 而红外光谱显示, 经过 120℃ 处理的样品中含有的各种极性基团已消失, 这说明极性基团或极性分子在其中起着关键作用^[14-16]。文献[14]、[15]提出极性分子取向和成键模型, 认为颗粒之间的强局域电场足以使极性分子取向, 并与颗粒的界面电荷产生非常强的相互作用其模型见 (图 4)^[16]。取向的极性分子与相邻颗粒上极化电荷的作用力为

$$f_{m-e} = \frac{e\mu}{2\pi\epsilon_0\epsilon_f d_{m-e}^3} \quad (2)$$

其中, e 为电子电量, μ 为分子固有偶极矩, ϵ_0 为真空介电常数, ϵ_f 为液体的相对介电常数, d_{m-e} 为极性分子与电荷中心距, 约为极性分子尺寸的一半。当然, 也存在极性分子与极性分子之间的相互作用。通过计算对比, 发现极性分子与极化电荷之间相互作用远远大于极性分子之间的相互作用。但这种理论也不完善, 因为基于该模型得到的屈服强度远远大于实验能实现的强度。

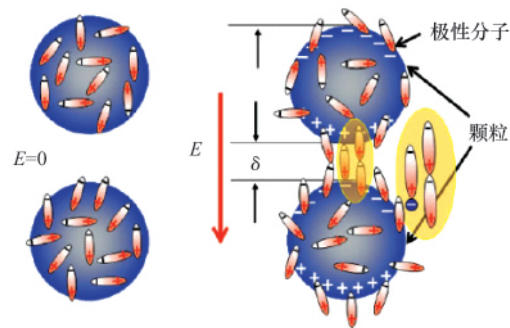


图 4 极性分子在颗粒间的高局域电场中的取向

Fig. 4 Orientation of polar molecules in high electric fields between particles

陆坤权研究组^[17]对比不同黏度硅油配成的电流变液发现, 硅油黏度对电流变特性的影响非常小, 而电流变效应对浓度的依赖非常敏感, 浓度越大则流变效应越强。对各种温度下处理过的颗粒配成的电流变液实验对比证实, 极性分子或极性基团在其中起着关键作用。由于高的剪切强度会引起极板与电流变液之间的滑动, 影响实际测量和应用时实现的剪切强度, 该研究组讨论了极板的影响, 并改进了极板的设计^[18-20]。

3 极性分子饱和取向极化模型

包覆型电流变液和极性分子型电流变液的实现方式不同, 但都表现出屈服强度随电场强度成线性关系变化的规律, 具有远高于介电型电流变液的屈服强度。周鲁卫研究组^[21]综合尿素包覆 Ba-Ti-O 纳米颗粒电流变液、极性分子型电流变液 2 种模型的思想, 提出了极性分子饱和取向极化模型, 认为 GER 颗粒由高介电常数的核和极性分子壳层组成, 极性分子壳层既可以是尿素包覆层, 又可以由极性分子或极性基团构成。而极性分子壳层又分为内层、外层 2 部分。在介电核表面存在离子, 与极性分子相互作用, 从而实现极性分子壳层的形成。颗粒间的局域场可以基于有限元方法计算得到。计算结果表明, 极性分子外层电场强度比内层强的多, 当局域场超过某个临界值时, 外层极性分子取向极化趋于饱和, 所以颗粒间的强相互作用主要由外层极性分子饱和取向极化引起。用有限元方法计算电场分布, 并在等效平行接触面近似下, 计算静电能分布, 进而得到颗粒间的相互作用, 与实

验结果吻合得非常好。但其中取了多个试探性的参数,如颗粒表面间隔 δ 、有效接触面积等。

4 结论

除尿素包覆 Ba-Ti-O 纳米颗粒电流变液、极性分子型电流变液、极性分子饱和取向极化模型,其他方法制备的巨电流变液材料有表面有机物改性^[6-8,22-23]、多孔材料^[4,24-25]、金属离子掺杂型^[26-27]等。表面改性既引入了极性基团,又可能形成包覆层,因而经过表面改性的电流变液的流变性能明显增强。而多孔材料、金属离子掺杂型电流变液的流变性能增强的原因更为复杂,一般用传统的表面快速极化理论结合介电弛豫理论^[4,22,26,28-30]来解释。

但不管是哪种模型,都不能很好地解释巨电流变液中的所有现象,在计算处理上也需做近似和假定参数,因而具有一定的局限性。这不仅仅是因为液相黏度、颗粒介电特性、包覆层特性、极性分子、表面改性、工作温度、浓度等多种因素共同起作用而导致的复杂性,还可能尚有尚未认识的因素在其中起关键作用。要开发出具有更好的流变效应的电流变液,电流变液流变机制的研究至关重要。

参考文献 (References)

- [1] Ma H R, Wen W J, Tam W Y, *et al.* Frequency dependent electrorheological properties: Origin and bounds[J]. *Phys Rev Lett*, 1996, 77(12): 2499-2502.
- [2] Ma H R, Wen W J, Tam W Y, *et al.* Dielectric electrorheological fluids: Theory and experiment[J]. *Advances in Physics*, 2003, 52(4): 343-383.
- [3] Wen W J, Huang X Y, Yang S H, *et al.* The giant electrorheological effect in suspensions of nanoparticles [J]. *Nature Materials*, 2003, 2(11): 727-730.
- [4] Yin J B, Zhao X P. Giant electrorheological activity of high surface area mesoporous cerium-doped TiO₂ templated by block copolymer [J]. *Chem Phys Lett*, 2004, 398(4-6): 393-399.
- [5] Wang X Z, Shen R, Wen W J, *et al.* High performance calcium titanate nanoparticle ER fluids[J]. *Int J Mod Phys B*, 2005, 19(7-9): 1110-1113.
- [6] Cheng Y C, Guo J J, Xu G J, *et al.* Electrorheological property and microstructure of acetamide-modified TiO₂ nanoparticles [J]. *Colloid Polym Sci*, 2008, 286(13): 1493-1497.
- [7] Cheng Y C, Liu X H, Guo J J, *et al.* Fabrication of uniform core-shell structural calcium and titanium precipitation particles and enhanced electrorheological activities[J]. *Nanotechnology*, 2009, 20(5): 055604.
- [8] Liu F H, Xu G J, Wu J H, *et al.* Preparation and electrorheological properties of a hydroxyl titanium oxalate suspension [J]. *Smart Mater Struct*, 2009, 18(12): 125015.
- [9] 温维佳, 黄先祥, 杨世和, 等. 巨电流变效应及其机理 [J]. *物理*, 2003, 32(12): 777-779.
Wen Weijia, Huang Xianxiang, Yang Shihe, *et al.* *Physics*, 2003, 32(12): 777-779.
- [10] Weng W J, Huang X X, Sheng P. Particle size scaling of the giant electrorheological effect[J]. *Appl Phys Lett*, 2004, 85(2): 299-301.
- [11] Gong X Q, Wu J B, Huang X X, *et al.* Influence of liquid phase on nanoparticle-based giant electrorheological fluid [J]. *Nanotechnology*, 2008, 19(16): 165602.
- [12] Marinova K G, Christova D, Tcholakova S. Hydrophobization of glass surface by adsorption of poly (dimethylsiloxane)[J]. *Langmuir*, 2005, 21

- (25): 11729-11737.
- [13] Huang X X, Wen W J, Yang S H, *et al.* Mechanisms of the giant electrorheological effect[J]. *Solid State Communications*, 2006, 139(11-12): 581-588.
- [14] 陆坤权, 沈容, 王学昭, 等. 极性分子型电流变液 [J]. *物理*, 2007, 36(10): 742-749.
Lu Kunquan, Shen Rong, Wang Xuezhao, *et al.* *Physics*, 2007, 36(10): 742-749.
- [15] Lu K Q, Shen R, Wang X Z, *et al.* Polar molecule type electrorheological fluids[J]. *Int J Mod Phys B*, 2007, 21(28-29): 4798-4805.
- [16] Shen R, Wang X Z, Lu Y, *et al.* Polar -molecule -dominated electroheological fluids featuring high yield stress [J]. *Adv Mater*, 2009, 21(45): 4631-4635.
- [17] 王学昭, 沈容, 温维佳, 等. 钛酸钙体系电流变液的研究[J]. *功能材料*, 2006, 37(5): 681-683.
Wang Xuezhao, Shen Rong, Wen Weijia, *et al.* *Functional Material*, 2006, 37(5): 681-683.
- [18] Wang X Z, Shen R, Wang D, *et al.* The electrode effect on polar molecule dominated electrorheological fluids [J]. *Materials and Design*, 2009, 30(10): 4521-4524.
- [19] Shen R, Wang X Z, Lu Y, *et al.* The methods for measuring shear stress of polar molecule dominated electrorheological (PM-ER) fluids [J]. *J Appl Phys*, 2007, 102(2): 024106.
- [20] Wang X Z, Shen R, Sun G, *et al.* The modified electrodes for the applications of polar molecule dominated electrorheological fluids[J]. *Int J Mod Phys B*, 2007, 21(28-29): 4940-4944.
- [21] Tan P, Tian W J, Wu X F, *et al.* Saturated orientational polarization of polar molecules in giant electrorheological fluids [J]. *J Phys Chem B*, 2009, 113(27): 9092-9097.
- [22] Wang B X, Zhao Y, Zhao X P, *et al.* The wettability, size effect and electrorheological activity of modified titanium oxide nanoparticles[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochem Eng Aspects*, 2007, 295 (1-3): 27-33.
- [23] Cao J G, Shen M, Zhou L W. Preparation and electrotheological properties of triethanolamine-modified TiO₂ [J]. *J Solid State Chem*, 2006, 179(5): 1565-1568.
- [24] Di K, Zhu Y H, Yang X L, *et al.* Electrorheological behavior of urea-doped mesoporous TiO₂ suspensions [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochem Eng Aspects*, 2006, 280(1-3): 71-75.
- [25] Cheng Q L, Pavlinek V, He Y, *et al.* Structural and electrorheological properties of mesoporous silica modified with triethanolamine [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochem Eng Aspects*, 2008, 318 (1-3): 169-174.
- [26] Wang B X, Zhao X P, Zhao Y, *et al.* Titanium oxide nanoparticle modified with chromium ion and its giant electrorheological activity[J]. *Compos Sci Technol*, 2007, 67(14): 3031-3038.
- [27] Tang K, Shang Y L, Li J R, *et al.* Synthesis and electrorheological performance of particle materials of doped TiO₂ with Er₂O₃ [J]. *J Alloys Compd*, 2006, 418(1-2): 111-115.
- [28] Hao T, Kawai A, Ikazaki F. Mechanism of the electrorheological effect: Evidence from the conductive, dielectric, and surface characteristics of water-free electrorheological fluids [J]. *Langmuir*, 1998, 14 (5): 1256-1262.
- [29] Ikazaki F, Kawai A, Uchida K, *et al.* Mechanisms of electrorheology: The effect of the dielectric property [J]. *J Phys D: Appl Phys*, 1998, 31 (3): 336-347.
- [30] Kawai A, Ide Y, Inoue A, *et al.* Electrorheology of miscible blended liquid crystalline polymer: A dielectric property approach [J]. *J Chem Phys*, 1998, 109(11): 4587-4591.

(责任编辑 陈广仁)