

# 电流变液材料研究进展\*

许素娟 王彪

( 哈尔滨工业大学 哈尔滨 150001 )

门守强 陆坤权

( 中国科学院物理所 北京 100080 )

**文 摘** 概述了电流变液材料的研究进展,对单组分分散相电流变液、复合分散相电流变液、液晶高分子电流变液等电流变液材料及其性能进行了介绍,并分析了存在的问题。为了突出目前电流变液材料研究的最新动态,促进新型电流变液材料的发展,对于近年来受到重视的液晶高分子电流变液和复合分散相电流变液,进行了较全面的总结和分析。

**关键词** 电流变液,液晶高分子,复合分散相

## Recent Advances in Material Aspects of Electrorheological Fluids

Xu Sujuan Wang Biao

( Harbin Institute of Technology Harbin 150001 )

Men Shouqiang Lu Kunquan

( Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences Beijing 100080 )

**Abstract** Electrorheological (ER) fluid is one kind of intelligent materials with great application potential. In this paper, recent advances in material aspects of ER fluids are reviewed. Properties and problems of different ER systems such as simple dispersed phase ER fluids, composite dispersed phase ER fluids and liquid crystalline polymer ER fluids, are analyzed. To give recent development in ER materials and to promote development of the new ER materials, more emphases are given on liquid crystalline polymer ER fluids and composite dispersed phase systems, which have received extensive interests in recent years.

**Key words** ER fluid, Liquid crystalline polymer, Composite dispersed phase

### 1 引言

电流变(ER)效应是指某些复杂液体在电场的作用下,其流变性能发生急剧且可逆的变化。具有电流变效应的复杂液体称为电流变液,可以是固体颗粒分散在液体介质中的悬浮液,也可以是高分子液晶的溶液等。在电场的作用下,它们的粘度可在极短的时间内提高几个数量级,撤去电场后又能恢

复到粘度很低的状态。电流变液是一种因其特殊的性能而具有广阔应用前景的智能材料,可以用于制造离合器、液压阀、智能控制系统等。符合应用要求的电流变材料应具备下述性能:较低电场下具有较大切变应力;零场时切变应力尽可能小;使用温度范围宽;电流密度低;抗沉降性好;无污染。目前尚未获得理想的电流变液材料,因此人们仍致力于电流

收稿日期:2000-04-21

\*国家自然科学基金重点项目:19834020

许素娟,1972年出生,博士生,主要从事电流变液、溶胶-凝胶技术的研究工作

变液材料的研究。

早期的电流变液主要是含水的悬浮液体系,即将亲水性固体颗粒分散在憎水性绝缘液体中。水是这种电流变液不可缺少的组成部分,也使这类电流变液有一些不可避免的缺点,如易导致电流变设备的腐蚀、工作温度范围窄、电流变效应的稳定性差等。1985年,Block首先研制成功了稠环芳醌类无水电流变液<sup>[1]</sup>,之后无机物类无水电流变液也相继研制成功。近年来,由于复合分散相有助于提高电流变液的综合性能而日益受到重视,液晶高分子溶液电流变液也因其优异的稳定性的特点受到了的关注。

## 2 单组分分散相电流变液

单组分分散相电流变液是问世最早,研究最为广泛的一类电流变液,可用作这类分散相的材料有各种无机物,例如,金属氧化物、陶瓷、硅铝酸盐等,还有许多有机半导体和高分子聚合物,这些分散相颗粒的尺寸一般为几十微米。有的研究者认为,只要加入合适的添加剂,几乎任何一种微粒都可以做成电流变液。

以无机物为分散相的电流变液,由于无机物密度和硬度大,多数有容易沉降,对设备磨损大等缺点,必须靠加入一些添加剂来改善,它们的性能在很大程度上依赖于添加剂。其中,硅铝酸盐类无机高聚物对极性分子有很强的吸附能力,制成的电流变液具有很强的电流变性能。这类电流变液中除去需要加入适当的表面活性剂作为分散剂和稳定剂外,有时还需要加入一些酸、碱或盐,它们能大大增强电流变效应。已用作电流变液分散相的无机物有二氧化硅、二氧化钛、氧化亚铁、氧化锡、氧化锆、氧化锌、钛酸钙、钛酸锶、石灰石、碳、粘土、硅藻土、高岭土、蒙脱土、坡缕石、硅胶、硅铝比不同的硅铝酸盐、沸石等。无机物类电流变液性能有很大的差异,已见报道的在电场作用下的最高剪切应力可达10 kPa ( $E = 2 \text{ kV/mm}$ 时),与零场时相比提高两个数量级,室温下的电流密度在2 kV/mm时小于 $20 \mu\text{A/cm}^2$ <sup>[2]</sup>。

与无机物相比,有机物和高聚物做成的电流变液具有沉降性能较好,对设备磨损小的优点,而且也得到了较高的剪切应力,但是电流密度较大。用作电流变液的有机物和高聚物一般分为两大类,一类是具有共轭大键、电导率可调的化合物;另一类是

含易极化的极性基团的高聚物,它们的极化率极高。这些特点对于制备电流变液十分重要。已用作电流变液材料的有纤维素、淀粉、季戊四醇、氧化聚丙烯腈、聚甲基丙烯酸的锂盐、聚苯胺、聚萘醌、苯酚—甲醛型离子交换树脂等。

在上述电流变液体系中常用的添加剂有水、酸、碱、盐、己醇、己二醇、二甲基胺、甲酰胺等对电流变效应具有很强促进作用的化合物,还有油酸盐、甘油、二己胺、低分子量聚酰胺、苯酚盐、磺酸盐等表面活性剂。分散介质一般为绝缘油类物质。

## 3 复合分散相电流变液

近年来,为了提高电流变液的综合性能,复合型电流变液分散相的研究日益受到重视。在1995年召开的第五届电流变液、磁流变液国际会议上,共发表了六篇关于电流变液材料的文章,没有一篇是关于复合型分散相的。而在1997和1999年召开的第六届和第七届会议上,分别有九篇关于电流变液材料的文章,各有四篇是关于复合型分散相的。复合型电流变液分散相主要是为了解决以下问题。

(1)通过颗粒复合时的密度匹配和表面改性,改善电流变液的沉降性能,提高稳定性及可重复分散性,并减少对设备的磨损<sup>[3~5]</sup>。例如,四氧化三铁可用作电磁流变液的分散相,但所得电磁流变液的稳定性和再分散性极差,而且响应慢。J. G. Guan等将它与金属酞菁复合成为纳米复合材料,分散在氯化石蜡油中得到的电流变液,具有良好的稳定性和再分散性,并且响应快<sup>[5]</sup>。

(2)通过复合颗粒介电常数和电导率的设计,大幅度提高相应电流变液在电场作用下的剪切应力<sup>[4,6]</sup>,C. W. Wu和H. Conrad的理论计算表明:复合型分散相电流变液的电流变效应可达29 kPa<sup>[6]</sup>。W. Y. Tam等人以玻璃球为核,在表面镀一层镍,然后再包一层二氧化钛,用这种复合颗粒作为分散相,所得电流变液与纯二氧化钛和纯玻璃球制得的电流变液相比,静态屈服应力提高了两个数量级<sup>[4]</sup>。

(3)根据含水电流变液中水的作用机理,选择适当的材料制得复合型颗粒,从而得到无水电流变液,拓宽其使用温度范围,减少对设备的腐蚀<sup>[7,8]</sup>。二氧化硅经常用作电流变液的分散相,但是必须有水作为活化剂,表面吸附的水是离子传递的通道,没有水不能发生极化也就没有电流变效应;聚苯胺可通

过简单的质子酸处理从导电状态过渡到绝缘状态,这样就可以在保持微粒其它性质不变的条件下,改变其介电常数和电导率。以此为依据,N. Kuramoto 等人设计并制备了聚苯胺包覆二氧化钛的复合颗

粒,用它制备的电流变液即使在 150 时也具有较高的电流变性能<sup>[7]</sup>。一些复合分散相电流变液见表 1。

表 1 复合分散相电流变液  
Tab. 1 ER suspensions with composite dispersed phase

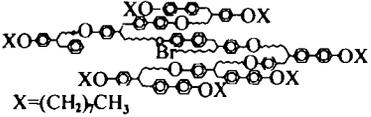
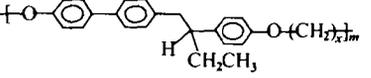
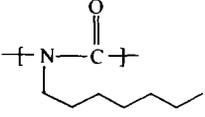
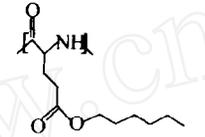
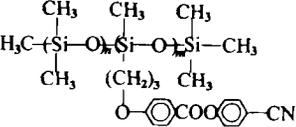
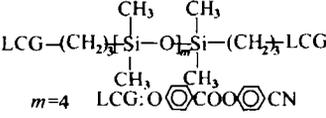
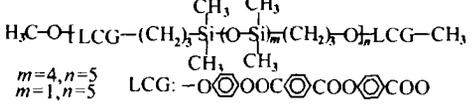
分散相内 核材料	分散相外 壳材料	分散 介质	参考 文献
镀镁聚合物颗粒	绝缘聚合物	二甲基硅油	[9]
金属	金属氧化物	绝缘油	[10]
丁基丙烯酸与 1,3-丁二醇二甲基丙烯酸的 共聚物	二氧化钛、二氧化硅	硅油	[4]
二氧化硅	聚苯胺	硅油	[7]
坡莫合金、铁、钴、镍等	聚甲基丙烯酸酯、聚乙烯、聚苯二烯	硅油	[11]
聚苯胺、聚甲苯胺	聚十二烷基甲基丙烯酸	硅油	[12]
共聚苯乙烯苯己烯磺酸酯	聚苯胺	硅油	[8]
聚苯胺、取代聚苯胺、热解聚丙烯腈、聚亚苯 基、聚苯氧等	淀粉、果胶、纤维素、植物胶等	葵花油、菜子油、豆油	[13]
聚苯胺、纤维素	二氧化硅、碳酸钙	硅油、变压器油、矿物油等	[14]
炭黑	苯乙烯与甲基丙烯酸缩水甘油酯的共聚物	硅油	[15]
镀银甲基丙烯酸甲酯	二氧化硅	硅油	[16]
铝	氧化铝	液氮	[17]
硅	二氧化硅	硅油	[18]
四氧化三铁	金属酞氰	氯化石蜡油	[6]
钛酸钡	聚苯胺	硅油	[19]
钠离子蒙脱土	聚苯胺	硅油	[20]
-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	聚甲基丙烯酸锂	硅油	[21]
镀镍玻璃	二氧化钛	硅油	[5]

#### 4 液晶高分子电流变液

传统的悬浮液体系电流变液,有分散相颗粒易沉降、集结成团、磨损电极等缺点,在应用中受到限制,因而有些研究者提出了极性液体、小分子液晶等均相电流变液体系,但是这些均相体系的电流变效应很弱,不能满足实际应用的需要。A. Inoue<sup>[22]</sup>等人认为,小分子液晶的电流变效应弱是由于液晶原

之间的相互作用弱,如果这些液晶原用柔性的分子链连接起来,它们之间的相互作用就会增强基于这种理解,他们制备了一系列液晶聚合物电流变液,克服了小分子液晶电流变效应弱、对温度稳定性差的缺点,例如,有的剪切应力可达 10 kPa,有的在 30 ~ 150 都有显著的电流变效应。表 2 给出了一些文献报道的高分子液晶电流变液。

表 2 液晶高分子溶液电流变液体体系  
Tab.2 ER fluids based on liquid crystalline polymers

液晶高分子的名称	液晶高分子分子式	溶剂	参考文献
高度支化液晶 TPD-b-8	 <p>X=(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>CH<sub>3</sub></p>	4'-戊基-4-氰基联二苯 4'-辛基-4-氰基联二苯 4'-(戊氧基)-4-氰基联二苯	[23]
主链液晶 TPBx		4'-戊基-4-氰基联二苯 4'-辛基-4-氰基联二苯 4'-(戊氧基)-4-氰基联二苯	[23]
聚正己基异丙氧		对二甲苯	[24]
聚正己基谷氨酸		对二甲苯	[25]
侧链液晶聚硅氧烷		二甲基硅油	[26]
双端基液晶聚硅氧烷	 <p>m=4</p>	二甲基硅油	[26]
主链液晶聚硅氧烷	 <p>m=4, n=5 m=1, n=3</p>	二甲基硅油	[26]

液晶高分子电流变液的研究受到了人们的重视,在材料性能方面有了较大的提高,理论研究也更加深入、全面。H. Yamada 等人认为液晶高分子电流变液的作用机理可分为两种<sup>[27]</sup>,一种是液晶原取向机理(domain-orientation mechanism),就是液晶高分子的液晶原在电场作用下沿电场方向取向,从而产生电流变效应,其响应时间小于 100 ms。另一种是形态转变机理(morphological change mechanism),在聚合度范围宽的液晶高分子的溶液中,存在相分离现象,在电场作用下,不连续相的形态改变并沿电场方向取向,从而产生电流变效应,其响应时间为数秒。A. Inoue 和 S. Maniwa 研究了液晶高分子的分子结构与其电流变效应之间的关系<sup>[26]</sup>,发现用做电流变液的液晶高分子对聚合度和液晶原取代基的数目有一定的要求,聚合度过大,电流变效应在高温下不稳定。

虽然液晶高分子电流变液存在响应时间长等难以克服的缺点,但由于它是均相体系,不会沉降,不磨损设备并且可以在间距极小的电极间使用,所以在某些实际应用中具有明显的优势。另外,有些研究者指出,液晶的稀溶液作为悬浮液体系电流变液的分散介质,可大幅度提高电流变效应。但一般认为液晶电流变液价格较高,高温时稳定性差。

## 5 结束语

综上所述,传统的单组分分散相电流变液具有一些难以克服的缺点,在实际应用中受到限制,近年来兴起的液晶高分子电流变液和复合分散相电流变液弥补了传统材料的一些缺点,因而受到重视。但是这两类材料也存在一些问题,例如,液晶高分子电流变液的响应速度慢,复合型分散相的制备工艺复杂等。随着这些问题的解决,这两类电流变液体系必将把电流变液的使用推向更加广阔的领域。

## 参考文献

- 1 Block H, Kelly J P. Electrorheological Fluids. GB Patent 2 170 510. 1986: 1
- 2 Zhang Y, Ma Y, Lan Y et al. The ER behavior of complex strontium titanate suspensions. Appl. Phys. Lett., 1998; 73(10): 1 326
- 3 Otsudo Y, Edamura K. Electrorheological properties of suspensions of inorganic shell/organic core composite particles. J. Coll. & Inter. Sci., 1994; 168: 23
- 4 Tam Wing Yim, Yi Guang Hua, Wen Weijia et al. New

electrorheological fluid: theory and experiment. Phys. Rev. Lett., 1997; 78(15): 2 987

- 5 Guan J G, Huang J, Zhao S L et al. Preparation, characterization and properties of metal phthalocyanine-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanocomposites for electrorheological fluids. In: Tao R, Shaw S. eds. Proc. 7th Inter. Conf. on ER Fluids and MR Suspensions. Honolulu Hawaii, 1999 (in press)

- 6 Men S, Xu X, Lan Y et al. The electrostatic interaction between coated particle in a host liquid. In: Tao R, Shaw S eds. Proc. 7th Inter. Conf. on ER Fluids and MR Suspensions. Honolulu Hawaii, 1999 (in press)

- 7 Kuramoto N, Takahashi Y, Nagai K et al. Electrorheological Properties of Poly(*o*-anisidine) and Poly(*o*-anisidine-Coated Silica Suspensions Reactive & Functional Polymers. 1996, 30: 367

- 8 Kuramoto N, Yamazaki M, Nagoe K et al. The electrorheological property of polyaniline-coated copolystyrene particle suspension. Rheol. Acta., 1995; 34: 298

- 9 Znoue A, Maniwa S, Satoh T. Electrorheological effect of modified conductive particle/dielectric fluid system. Nihon Reorji Gakkaiishi, 1992; 20(1): 67

- 10 Davis L C. The metal-particle/insulating oil system: an ideal electrorheological fluid. J. Appl. Phys., 1993; 73920: 680

- 11 Sasaki Makoto, Fuji Katsuhiko. Dispersion particles for fluid having magnetic and electrorheological effects simultaneously and fluid using the same. EP Patent 0 644 253, 1994: 1

- 12 Block H, Moray K B. Redox polymerization coating process. EP Patent 2 279 355, 1995: 1

- 13 Robert A, Pollack, Heights H. Polysaccharide coated electrorheological particles. US Patent 5 445 760, 1995: 1

- 14 Kathleen O, Havelka Edward A, Collins, Aron Lake. Carbonated electrorheological particles. US Patent 5 429 761, 1996: 1

- 15 Konishi M, Nagashima T, Asako Y. ER properties of suspension of polymer graft carbon black particles. In: Nakana M, Koyama K eds. Proc. 6th Inter. Conf. ER Fluids, MR Suspensions and Their Applications, Yanezawa Japan, 1997, Sigapore, World Scientific Publishing Co. Pe. Ltd, 1998: 12

- 16 Saita T, Anzai H, Kuroda S, Osawa Z. Electrorheological particles composed of polymer core with controlled diameter and electro-conductive/nonconductive double layer shell. In: Nakana M, Koyama K eds., Proc. 6th Inter. Conf. ER Fluids, MR Suspensions and Their Applications, Yanezawa Japan, July 1997, Sigapore, World Scientific Publishing Co. Pe. Ltd, 1998: 19

- 17 Chen T J, Zhang X, Tao R. Electrorheological effect at cryogenic temperature. In: Nakana M, Koyama K eds., Proc. 6th

宇航材料工艺 2001年 第2期

Inter. Conf. ER Fluids, MR Suspensions and Their Applications, Yanezawa Japan, July 1997, Sigarpore, World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd, 1998: 27

18 Wu C W, Conrad H. Electrorheology of suspensions of Si particles with an oxide film in silicone oil. In: Nakana M, Koyama K eds. Proc. 6th Inter. Conf. ER Fluids, MR Suspensions and Their Applications, Yanezawa Japan, July 1997, Sigarpore, World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd, 1998: 43

19 Gong R Z, Guan J G, Yuan R Z. Preparation and electrorheological properties of polyaniline-barium titanate nanocomposites. In: Tao R, Shaw S eds., Proc. 7th Inter. Conf. ER Fluids, MR Suspensions, Honolulu Hawaii, July 1999, (in press)

20 Kim J W, Choi H J. Synthesis and electrorheological characterization of polyaniline and  $\text{Na}^+$ -montmorillonite clay nanocomposite. In: Tao R, Shaw S eds., Proc. 7th Inter. Conf. ER Fluids, MR Suspensions, Honolulu Hawaii, July 1999, (in press)

21 Li X C, Zhang L C, Jin R G. A study of the electrorheo-

logical effect of  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ /poly acrylate composite particle. Polymers for Advanced Technologies, 1999; 10(1~2): 90

22 Honda T, Sasada T, Kurosawa K. The electroviscous effect in the MBBA liquid crystal. Jpn. J. Appl. Phys., 1978; 17(9): 1525

23 Chiang Y C, Jamieson A M, Dawasumi M, Percec V. Electrorheological behavior of main-chain liquid crystal polymers dissolved in nematic solvents. Macromolecules, 1997; 30: 1992

24 Yang I K, Shine A D. Electro-rheology of a nematic poly( $\pi$ -hexylisocyanate) solution. J. Rheol., 1992; 36(6): 1079

25 Tse KL, Shine A D. Electrorheology of poly( $\pi$ -hexyl-L-glutamate) Polym. Prepr., 1994; 35(2): 383

26 Inoue A, Mannewa S. Electrorheological effect of liquid crystalline polymers. J. Appl. Polym. Sci., 1995; 55: 113

27 Yamada H, Tangiguchi Y, Inoue A. ER properties of liquid crystalline polymers. In: Tao R, Shaw S eds., Proc. 7th Inter. Conf. ER Fluids, MR Suspensions, Honolulu Hawaii, July 1999, (in press)

(上接第3页)

不只是形成经典上的反射和吸收,同时还激发了沿表面传播的表面电磁模式,也就是说,入射光与粗糙表面作用的结果可能导致  $n < 1$  (透射率  $S = 0$  时),这就从理论上提供了一条同时降低、镜反射率( $r_m$ )和漫反射率( $r_D$ )的可能途径。

## 6 结束语

随着多波段探测技术的发展,隐身技术对涂料的要求除了红外与激光性能外,还应包括涂料的可见光特性、雷达波性能以及对太阳辐射的吸收性能等,仅具其一,很难在高技术条件下实现反光电探测的目的。这一模型代表了隐身涂料的发展趋势,有许多工作有待我们去解决。

## 参考文献

- 1 周建勋. 红外与激光复合隐身涂料的性能研究. 红外与激光技术, 1992; 2: 30
- 2 康青. 红外隐身机理与应用. 红外技术, 1992; 18(1): 25
- 3 李洪. 激光隐身涂料的初步研制. 隐身技术, 1993; 2: 59
- 4 Bach W et. al. Materialien Eur Multispectralen Tarnung Invisuellen. IR - and Micro/Millimeterwellen Bereich, 1987; De3606691
- 5 徐则川等. 热红外低比辐射、高漫反射比表面. 华中理工大学学报, 1994; 25(4): 83
- 6 Aspnes DE. Optical response of microscopically rough surface. Phys. Rev. B, 1990; 41(10): 10334 ~ 10343