

特约专栏

电流变液智能材料的研究进展

梁宇岱, 徐志超, 袁 欣, 巫金波, 温维佳

(上海大学 材料基因组工程研究院, 上海 200444)

摘 要: 电流变液是一种电响应智能材料, 由微纳米尺寸的介电颗粒分散在绝缘油中组成。从发现到现在的 70 余年中, 虽然出现了种类繁多的电流变液, 但是由于存在力学性能、沉降性能、再分散性能、零场黏度和电流密度等方面的问题, 制约了电流变液在实际工业中的应用。巨电流变液的出现一定程度上推进了电流变液的发展, 但距离实现真正的工业化还有一些问题有待解决。主要从电流变液分散相、连续相和添加剂 3 个方面介绍了近期的研究成果, 着重介绍了近期出现的 4 类具有代表性的分散相颗粒。并简单总结了电流变液的应用方向和前景、研究现状和未来发展方向。

关键词: 电流变液; 巨电流变液; 连续相; 分散相; 添加剂

中图分类号: TB381 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2018)10-0803-08

Research Progress of Electrorheological Smart Fluid

LIANG Yudai, XU Zhichao, YUAN Xin, WU Jinbo, WEN Weijia

(Materials Genome Institute, Shanghai University, Shanghai 200444, China)

Abstract: Electrorheological(ER) fluid is an electrical response intelligent material composed of micro/nano dielectric particles dispersed in insulating oil. In the past 70 years since the discovery of ER fluids, a great variety of ER fluids have emerged, but its application in practical industries have been restricted due to problems in mechanical properties, sedimentation properties, redispersibility, zero field viscosity and current density. The emergence of giant electrorheological (GER) fluids has promoted the development of ER fluids to a certain extent, but there are still some problems to be solved in real industrialization. In this paper, recent research progress is introduced from three aspects: dispersed phase, continuous phase and additives. Four types of representative particles appearing recently are highlighted. The application prospects, as well as the research status and future development of ER fluid are briefly summarized.

Key words: electrorheological fluid; giant electrorheological fluid; continuous phase; disperse phase; additive

1 前 言

在通常条件下, 电流变(ER)液是一种悬浮液, 其黏度会随着外加电场强度的增强而逐渐增大, 当电场增大到一个阈值时, 其流变特性就会发生改变。这一过程十分迅速, 通常发生在几毫秒的时间内^[1], 且该转变过程是可逆的。在图 1 中, 绿色球形颗粒代表电流变液颗粒, 在无电场的情况下, 颗粒随机分散在连续相中; 当施加

电场后, 颗粒沿电场方向排列成柱状; 加大电场后, 柱状结构排列更加密集, 呈现更好的力学性能。电流变液的流变特性会随着电场的变化而发生变化, 在不外加电场时它呈现出牛顿流体的特性, 但当外加一个电场之后, 就需要用宾汉流体的性质来描述, 并且在外电场强度足够高时, 会转变成“弹性固体”^[2]。

20 世纪 40 年代, Winslow 用面粉和石灰分散在硅油和矿物油中制出了电流变液并发现了电流变效应, 在之后的 70 余年中, 学者们制备了多种多样的电流变液, 并相继提出了纤维理论、“水桥”理论、双电层理论和介电理论等传统理论模型^[2]。然而, 由于较差的力学性能严重制约了电流变液的工程化应用, 导致电流变液的研究陷入低谷期。直到 2003 年, 温维佳教授研究组^[3]用尿素薄层包覆的钛氧基草酸钡纳米颗粒分散到硅油中制备出一种新型的电流变液——巨电流变液(GERF), 其屈服强度高达 100 kPa, 满足了工程应用所需的强度, 而且响

收稿日期: 2018-08-16

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(11674210); 上海市科委项目(16111107402, 15JC1400303)

第一作者: 梁宇岱, 男, 1994 年生, 硕士研究生

通讯作者: 巫金波, 男, 1982 年生, 教授, 博士生导师,

Email: jinbowu@t.shu.edu.cn

温维佳, 男, 1956 年生, 教授, 博士生导师,

Email: phwen@ust.hk

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.2018.10.07

应时间小于 10 ms,同时还具有温度稳定性好、介电常数大、电流密度低和不易沉淀等优点,电流变液的研究因此进入了一个新的时期。

尽管已经提出了表面极化饱和模型来解释巨电流变液系统中的巨电流变效应,但是 Rong 等^[4]认为该模型需要进一步改进,并提出了分子极化模型(PM-ER)。在该模型

中,零场情况下,极性分子散布在颗粒的表面;施加足够强的电场后,能将有效颗粒带到一起,因此间隙间的局部电场(E_{loc})能够将间隙中的极性分子沿着电场方向对齐(如图 1)。研究发现 E_{loc} 远大于外加电场 E ,约等于 E 的 1000 倍,巨电流变效应主要归因于局部电场间的极化分子与颗粒极化电荷之间偶极电荷的强相互作用。

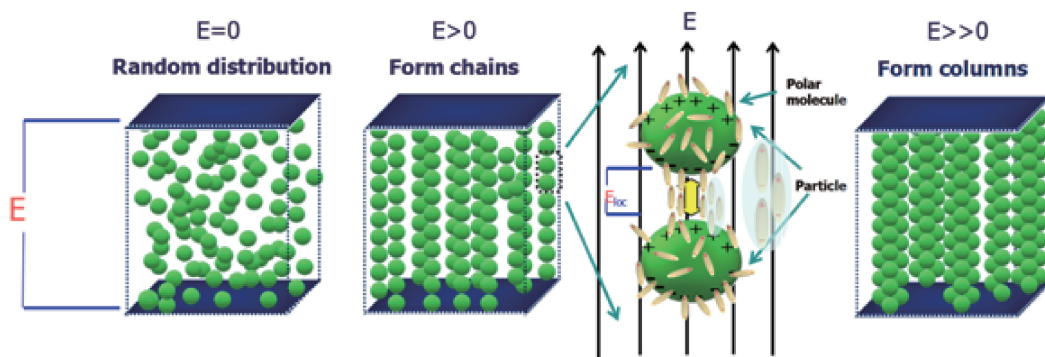


图 1 电流变液的工作机理及巨电流变液分子极化模型^[4]

Fig. 1 Working mechanism of ER fluid and molecular polarization model of GER fluid^[4]

目前普遍应用的电流变液大部分是组分复杂的悬浊液^[5],但其基本上是由分散相、连续相和添加剂 3 者组成的。这 3 种相并不是独立存在的,各个组分间都存在着相互作用,并且互相影响,是一个十分复杂的体系。目前的研究主要是围绕这 3 种组分和它们之间的关系来进行的。本文主要介绍了电流变液颗粒、连续相和添加剂方面的近期研究成果,并简单介绍了电流变液应用的行业 and 前景。

2 电流变液分散相研究

分散相通常是组成电流变液的固体颗粒。该颗粒应大小和密度适当、具有较高的介电常数,并且在较宽的温度范围内有稳定的物理和化学性质。常见的材料有氧化锡(SnO_2)、二氧化钛(TiO_2)、钛酸钡、钛酸钙、石膏以及陶瓷粉等。分散相颗粒是电流变液的重要组成部分,改变其形状、大小和密度都会对电流变液的性能产生显著的影响,因此电流变液颗粒是当下的研究热点。以下将从近期热门的 4 种分散相颗粒介绍分散相的研究进展。

2.1 包覆型核壳颗粒

包覆型核壳颗粒能够有效提高电流变液的综合性能。这是因为核壳结构的颗粒兼具核心材料和壳层材料的优点,显示出更好的 ER 效应和分散稳定性。使用包覆型核壳颗粒的电流变液中最具有代表性的就是温维佳教授研究组^[3]制备的新型电流变液——巨电流变液(GERF),GERF 中的分散相颗粒是尿素薄层包覆的钛氧基草酸钡纳米颗粒。除了 GERF 颗粒外,近期还有许多包覆型颗

粒被制备出。例如 Plachy 等^[6]通过微波辅助熔盐合成法,简单快速地制备了钛酸锂纳米颗粒。为了改善裸露的钛酸锂纳米颗粒的电响应性能,将这些颗粒用尿素涂覆。涂覆后的颗粒表现出良好的电流变效应。这些研究一定程度上证明了包覆型核壳结构电流变液颗粒优于裸露的颗粒。Park 等^[5]将聚苯胺(PANI)涂覆在二氧化硅微珠表面制备了二氧化硅/聚苯胺核壳结构微球。在黏度、剪切应力、储能模量和屈服应力等方面,二氧化硅/聚苯胺微球 ER 流体均明显优于纯二氧化硅 ER 流体。Yin 等^[7]使用氧化石墨烯(GO)作为涂层来制备 GO 包裹的二氧化钛介电微球,用作 ER 悬浮液的分散相。研究结果表明,GO 包裹的二氧化钛微球悬浮液具有更强的 ER 特性,电场诱导引起的剪切屈服应力和储能模量远高于裸二氧化钛微球的悬浮液。而且还发现将 GO 包覆到二氧化钛微球表面可以降低悬浮液的颗粒沉降速度。

2.2 中空结构型核壳颗粒

由于核壳型颗粒相比于普通颗粒具有更加优异的电流变性能,核壳颗粒已经大量应用于电流变液中。在这些核壳型电流变液颗粒中,中空结构型颗粒具有极化力高、分散性好、沉降性优良、屈服强度高优点,受到研究人员的高度重视。例如,Quadrat 等^[8]采用简单的水热法合成聚吡咯(PPy)/二氧化钛中空纳米粒子,通过增加活性表面积来增强 ER 性能,发现 TiO_2 /PPy 颗粒基悬浮液比纯 TiO_2 中空球状颗粒具有更高的 ER 活性。其介电谱分析表明,更大的介电损耗和更快的界面极化导致更高的 ER 效应。Sung 等^[9]采用纳米尺度的低密度聚苯

胺中空颗粒作为 ER 材料, 以解决沉降和分散性问题。此外, Cheng 等^[10]通过简单的水热法合成了具有海胆状分层结构的 TiO_2 空心微球, 由许多菱形结构单元组成。在相同的电场强度下, 中空 TiO_2 基悬浮液比纯 TiO_2 悬浮液具有更高的屈服应力和更好的弹性。鉴于介电谱分析, 这一现象得到了很好的解释。海胆状结构导致中空 TiO_2 悬浮液在电场下出现更强的界面极化, 显示更高的 ER 活性。且 TiO_2 颗粒的中空结构改善了其电流变液的沉降性能。

然而, 大部分对空心结构 ER 颗粒的研究仅限于单壳空心纳米颗粒, 因此需要更深入的研究来阐明粒子结构对 ER 活性的影响, 从而更好地理解 ER 效应的机制。针对这一问题, Lee 等^[11]成功制备了双壳层 $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ 中空纳米粒子 (DS HNP), 并将其作为电流变流体的分散材料, 研究了壳结构对 ER 性能的影响。图 2 为双壳层结构剖面示意图, 图中蓝 (深) 色区域为经过氨水超声刻蚀后的空心区域, 黄 (浅) 色区域是 $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ 。研究发现基于 DS HNP 的 ER 流体表现出优异的 ER 性能, 是单壳层 $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ 中空纳米颗粒 (SS HNP) 基 ER 流体的 4.1 倍。DS HNP 基 ER 流体性能的显著改善归因于增强的界面极化。这主要是由于 DS HNP 的内腔附加地形成了高强度的粒子极化, 所以产生了更多的电荷积累表面位点, 并且两个壳之间形成了额外的静电相互作用 (如图 3)。相应地, DS HNP 基 ER 流体表现出比 SS HNP 基 ER 流体更优异的电流变性能。另外, 发现基于 DS HNP 的 ER 流体的 ER 性能随着颗粒直径的减小而增加, 这归因于壳内大孔 (30~35 nm) 相对表面积的增加。通过测量 DS HNP 的介电参数, 证实了更小的 DS HNP 具有更大的极化率。通过调整粒径的大小, DS HNP 基 ER 流体的屈服应力在 3 kV/mm 的电场作用下可以达到 302.4 kPa, 这显著的力学性能提升足以实际工业应用提供更多的使用机会。且基于 DS HNP 的 ER 流体表现出了优异的抗沉降性能, 使其具有更为广阔的商业应用前景。

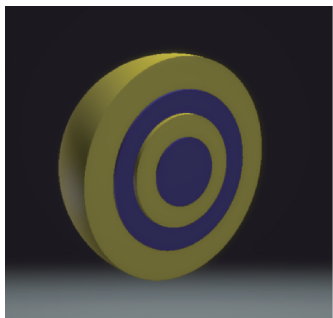


图 2 双壳层 $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ 纳米粒子 (DS HNP) 剖面示意图^[11]

Fig. 2 Representation of double-shell $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ hollow nanoparticles (DS HNP) section^[11]

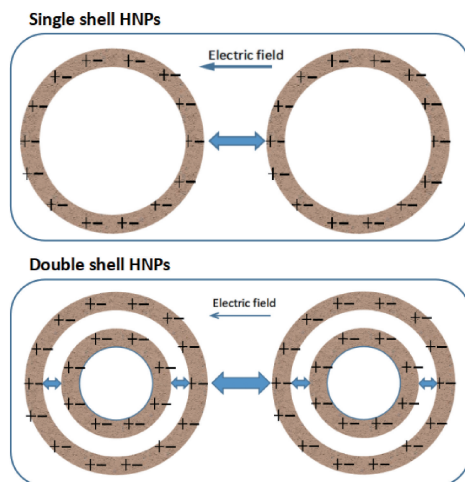


图 3 DS HNP 和 SS HNP 结构在外加电场下的极化行为的示意图^[11]

Fig. 3 Schematic of the polarization behavior of DS HNP and SS HNP structures under applied electric field^[11]

2.3 不同几何形态的颗粒

改变电流变液分散相颗粒的几何形态对电流变液的性能影响也是显著的。特别是颗粒纵横比对相应电流变液性能的影响已经得到证实。具有较高纵横比的 ER 材料通常会显示出高介电常数和较短的极化弛豫时间, 且几何效应和介电性质的协同作用会导致 ER 活性增强。例如, Lee 等^[12]通过改变氧化石墨烯 (GO) 包裹的二氧化硅材料的纵横比来研究颗粒几何形状对电流变活性的影响。发现具有较高纵横比的 GO 包裹的二氧化硅材料由于具有较大的极化率而表现出较高的介电常数和较短的界面极化弛豫时间, 并且相应的 ER 流体显示出高剪切应力。此外, Noh 等^[13]采用气相沉积聚合 (VDP) 法制备了不同纵横比的聚苯胺包覆介孔二氧化硅材料, 研究了电流变性能的几何效应。基于聚苯胺包覆介孔二氧化硅颗粒的 ER 流体随着颗粒纵横比的增加而表现出更强的 ER 性能, 这归因于能够增大流动阻力和机械稳定性的几何效应, 且几何效应和介电性质的协同作用导致了 ER 活性增强。

除了棒状和球状等常规几何形态颗粒, 近期研究人员还制备出了纺锤形颗粒和仙人掌状等其它形态的颗粒。例如 Wu 等^[14]成功制备了由纺锤形微米尺寸的粒子和纳米尺寸的不规则粒子组成的新型微/纳米粒子杂化钙钛草酸根电流变材料。将制备好的该 ER 材料与硅油混合研磨后, 会形成随机导向排列的稳定状态 (如图 4a)。在对其施加电压后, 微米级纺锤形颗粒会沿电场方向排列成柱状结构, 而纳米级颗粒主要会聚集在微米级颗粒的空隙之中 (如图 4b)。其中, 纺锤形颗粒的各向异性能够提高屈服应力并确保结构稳定, 并且在纺锤形颗粒尖端和相邻两颗粒的间隙区域都具有很强的局部电场, 这放

大了尖端顶点附近极性分子的相互作用力,从而使得 ER 效率得到质的提高。纳米级颗粒虽然在该 ER 流体中含量较少,但是它能够聚集在大颗粒的结合处,从而和大颗粒组合成一种类似于钢筋混凝土的几何结构(如图 4c),大大增强了材料的力学性能。正是由于微米级纺锤体颗粒独特的各向异性形态和两种颗粒之间的协同效应,相应的 ER 流体显示出更强的 ER 活性。在没有电场的情况下,由于纺锤形颗粒的大尺寸,导致黏度降低,从而得到超高的电流变效率。该电流变液还具有能满足工业上安全运行和低能耗要求的电流密度,以及较好的分散性能和简单的制备方法,有望实现工业化的应用。Wu 等^[14]还利用该电流变液制作了一种智能传动轴(如图 5)。其原理是:当装有电流变液的装置不接通电源时,电流变液呈流体状态,不能带动传动轴旋转,重物不会被提升;当对电流变液装置施加电场后,电流变液具有了足够的力学强度,带动传动轴转动,并且能够将重达 5 kg 的重物提起。这一简单的应用体现出该电流变液在智能传动等领域中的应用前景。

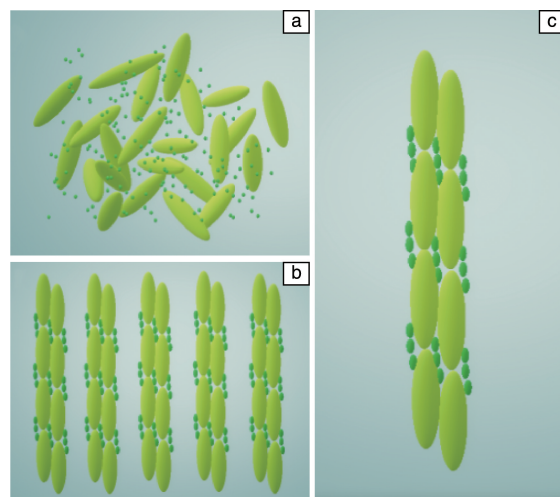


图 4 (a)无电场下纺锤形微米颗粒和纳米颗粒的分布示意图,(b)施加电场情况下颗粒的排布情况,(c)图 4b 的放大示意图^[14]

Fig. 4 (a) Representation of the distribution of spindle-shaped microparticles and nanoparticles without electric field, (b) arrangement of particles under applied electric field, (c) enlarged view of Fig. 4b^[14]

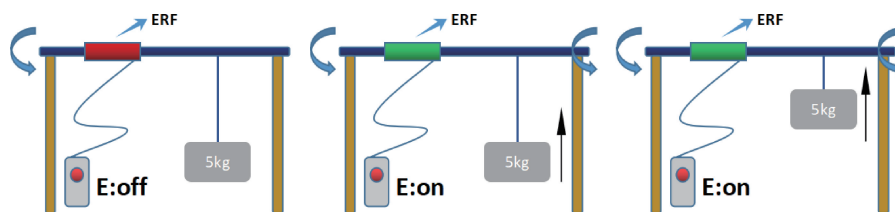


图 5 智能传动轴示意图^[14]

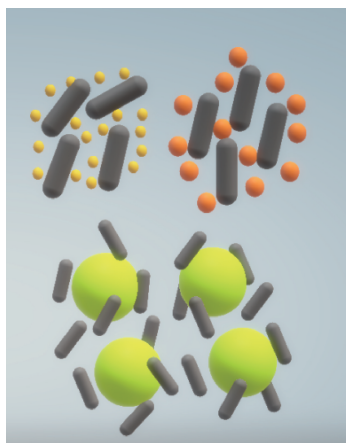
Fig. 5 Diagram of intelligent drive shaft^[14]

2.4 混合几何形态颗粒

关于颗粒几何形态对电流变液各项性能的影响的研究大部分是针对单一形态颗粒,对混合不同形态颗粒的电流变液研究较少。近期出现了使用混合几何形态的颗粒作为分散相的电流变液,这种电流变液由于其特殊的混合几何效应,比单一颗粒作为分散相的系统具有更加优异的电流变效应。Yoon 等^[15]通过混合不同纳米尺寸的 SiO_2 球和棒,研究了混合两种不同几何形态颗粒制备得到的 ER 流体的性能变化(如图 6)。 SiO_2 是一种常见的电流变液颗粒材料,并且易于制备成各种形态的纳米颗粒,该项研究选择使用 SiO_2 制备出 4 种尺寸的 SiO_2 球(分别为 50, 100, 150 和 350 nm)和 3 种不同长径比(L/D)的纳米 SiO_2 棒。然后将这些不同的颗粒以 5 种不同的质量比两两混合,再与硅油混合制备出 60 组不同组成的电流变液,进行全面的 ER 测量。通过对比剪切应力测试结果,发现在由小尺寸 SiO_2 球体(50 和 100 nm)和细长棒($L/D=3$ 和 5)组成、具有较低球体浓度(质量百分数为 3.0% 和 6.0%)的试样中出现了高于只有棒状颗粒试样的电流变效应,其屈服强度增加百

分比高达 23.0%。在排除由于棒状颗粒偶极矩增加引起介电常数变化的影响,以及其对电流变液分散性的影响后,得出在两种颗粒间存在一种混合几何效应的结论。混合几何效应的机理主要是由于棒状颗粒以纤维状结构排列,纳米级小球聚集其周围,起到增强的作用。其中具有纳米尺度棒状结构的 ER 材料具有很高的 L/D 值,纳米 ER 材料可诱导更高的 ER 活性,并且相对于球形材料,棒状结构材料不易发生滑动,通过增加流动阻力和机械稳定性可以表现出高 ER 性能。由于混合几何效应的存在,未来有望能在该理论和方法基础上制备出高性能纳米级双几何形态颗粒混合的电流变液。

改变颗粒形状和尺寸并不是提高屈服强度的唯一方式,改变颗粒材料的介电性能和导电性,也会引起电流变液性能的改变。例如, Lee 等^[16]将不同电导率的 MoS_2 纳米片与硅油混合制备出电流变液来研究颗粒导电性对电流变液性能的影响,并对应于 Wagner 模型,发现电响应材料存在电导率的最佳值。这项研究可能会为电流变液的性能改进提供有效的方法。

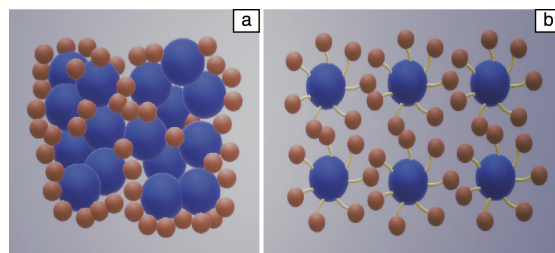
图 6 混合不同几何形态颗粒示意图^[15]Fig 6 Schematic of different mix geometry of the particle^[15]

3 电流变液连续相的研究

电流变液的连续相指的是用来分散固体颗粒的连续相液体，需要具有较好的绝缘性能、较低的凝固点、较高的沸点、良好的化学稳定性和在无电场时有较低的黏度等特性。常见的连续相有硅油、植物油、矿物油、石蜡、煤油和氯化氢等。连续相液体作为电流变液的重要组成部分，对电流变液的强度等性能有着重要的影响。连续相和电流变液颗粒混合后，混合物往往会呈现出粘土状、粘胶状或流体状等表现形态，这主要是因为不同类型的连续相对颗粒的浸润程度不同，直接影响到电流变液的各项性能。就硅油而言，硅油分子的黏度以及端基的选择可以影响到电流变液的屈服强度和抗沉降性^[17, 18]。

通过改变连续相的种类和性质来增强电流变效应的研究早有报道，但是很少有人系统研究连续相的作用。传统的观念认为，连续相只是被动提供固体颗粒和油之间的介电常数失配。Shen 等^[19]将钛氧基草酸钡(BTRU)颗粒分别与硅油和烃油球磨混合制备出电流变液，观察到硅油基电流变液呈淡奶油状，并具有良好的电流变效应，而烃油基电流变液呈黏土状且不具备任何电流变效应。这一明显的区别证明了连续相和颗粒之间的润湿效应对电流变效应有着重要的影响。Hong 和 Wen^[20]深入研究了液相在提高 GER 效应中的重要作用，通过油在 GER 颗粒间的渗透性数据(使用 Washburn 方法)以及相应 ER 流体的流变学数据，系统地研究了不同类型的油(包括合成油，矿物油和植物油)对颗粒的润湿效果。研究发现，合成油基的 GER 流体具有轻质乳液(液体状)的质地，而矿物油基的 GER 流体在混合后获得显著不同的块状糊(粘土状)外观，植物油基的 GER 流体的质地处于以上两者中间，类似半熔化的黄油(溶胶状)。这个明显

的外观差异暗示了油和固体颗粒之间必定存在着强的相互作用。使用氢化硅油能获得显著的 ER 效应，但是将相同的颗粒分散到石蜡中，ER 效应却很微弱。这种显著的差异意味着油在 ER 效应中起协同作用。图 7 给出了这种润湿诱导的 GER 效应示意图，图中显示了在矿物油中非润湿的固体颗粒和在合成油中润湿的固体颗粒。对于非润湿的颗粒(图 7a)，GER 颗粒与油两相分离，即使施加电场，颗粒间聚集程度也很大。由于固体颗粒聚集集体总是被油分离，因此不会有屈服应力甚至是电弧。但是当氢化硅油作为连续相时，由于其能够完美地浸润颗粒，因此颗粒在连续相中能够很好地分散，而不会团聚成较大的颗粒。另一方面，氢化硅油与 GER 颗粒表面的尿素涂层具有彼此形成氢键的强烈倾向，而氢键的形成有效地防止了 GER 颗粒之间的直接接触，避免颗粒进一步团聚，并且在施加电场后能够与相连的油链一起移动(图 7b)，有助于颗粒间局部电场的形成，从而提高了 ERF 的屈服强度。因此连续相与分散相之间的相互作用对于 ERF 的各项性能都有着重要的影响，该方面的探索也是目前 ERF 研究的热点之一。

图 7 非润湿(a)和润湿(b)示意图^[20]Fig. 7 Schematic of non-wetting (a) and wetting (b)^[20]

4 添加剂的研究

添加剂的加入是为了增强分散相颗粒在连续相液体中的稳定性、提高颗粒的介电常数、加大颗粒在油相液体中的润湿性等。各类表面活性剂是常见的添加剂，如阴离子表面活性剂、阳离子表面活性剂、非离子表面活性剂^[14]等。可以根据颗粒表面的性质选择适当的表面活性剂种类。McIntyre 等^[21]将微米级聚苯乙烯(PS)颗粒悬浮在聚二甲基硅烷(PDMS)中，制备出的悬浮液不具有电流变效应。但将 1%(质量百分数，下同)的磺化多面体低聚倍半硅氧烷(s-POSS)加入该悬浮液中后，发现该液体表现出显著的电流变效应。这种变化主要是由于 s-POSS 在 PS 表面上形成的薄吸附层，使得分散相具有了极化诱导的聚集体结构。Wang 等^[22]和 Qiao 等^[23]分别通过添加适量的十二烷基苯磺酸钠和十二烷基硫酸钠，减小了颗粒尺寸，改善氧化钛颗粒与基液的浸润性，从而

提高了电流变性能。且经过长达 30 d 的静置, 添加十二烷基硫酸钠的氧化钛电流变液未发现任何的沉淀^[23]。

虽然巨电流变液力学性能突出, 但在工业应用中需要各性能均衡的电流变液。电流变液的性能参数主要包括电流密度、巨电流变效应、再分散性、沉降性和零场黏度。目前, 巨电流变液的分散性问题以及过大的电流密度还制约着其广泛的工业应用。在过去几年中, 研究人员通过降低固体颗粒和液相之间的界面张力来改善分散性。Wang 等^[24]发现十二烷基苯磺酸钠(SDBS)可以有效地改善二氧化钛纳米颗粒的浸润性, 提高屈服强度。Wang 等^[25]报道了十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)可以改善电流变液的沉降问题。Shen 等^[26]通过在矿物油中加入油酸获得了高屈服强度的巨电流变液。这些研究虽然提高了电流变液部分性质, 却没有改善电流变液的综合性能。Xu 等^[27]通过在巨电流变液中加入分散剂, 并权衡其各项性能, 得到了一种综合性能优越的巨电流变液。

作者课题组^[27]的研究中, 在不改变巨电流变液颗粒形貌的前提下, 选取了两种非离子表面活性剂: 有机硅聚醚(silicone polyether) ofx-0400 和 ofx-0309(图 8a), 作为分散剂加入巨电流变液中。有机硅聚醚的最佳添加方式如下。首先将氯化钡、草酸、尿素和四氯化钛通过简单的共沉淀反应合成 BTRU 颗粒, 然后通过球磨将冻干后的 BTRU 颗粒与硅油进行混合制备出巨电流变液^[17, 20]。冻干过程中, 在较高的表面能和毛细力作用下, BTRU 颗粒大量团聚。在球磨过程中团聚的颗粒被初步分散, 而后将有机硅聚醚通过球磨混合后加入巨电流变液来进一步分散团聚颗粒。由于加入的有机硅聚醚分子可以很快吸附在 BTRU 颗粒表面, 颗粒表面的有机硅聚醚分子引起的空间位阻效应可以有效缓解颗粒间的絮凝现象, 提高 BTRU 颗粒的分散性。

有机硅聚醚分散剂具有亲水部分(环氧乙烷或环氧丙烷或二者的低分子量聚合物, 如图 8b 中桔色支链)和疏水部分(甲基化硅氧烷部分, 如图 8b 中蓝色主链)。由于两亲性作用, 亲水部分易吸附在颗粒表面, 含二甲硅氧烷链的疏水部分与油相(聚二甲硅氧烷)具有相同的分子结构, 更趋向于油性环境, 易于延伸入硅油中。因此硅氧烷聚醚分子可以在固液界面处被吸附。加入一定浓度的该分散剂后, 可以提高 BTRU 颗粒在硅油中的分散性, 将团聚颗粒直径从 1.9 μm 减小为 1.5 μm , 增强巨电流变液的抗沉降性能。进一步研究发现有机硅聚醚还可以作为一种电流密度的调控手段加入巨电流变液中, 适当的添加量可以减小电流密度。以有机硅聚醚 ofx-0400 为例, 当添加量为 0.2% 时, 其电流密度较之前减小了一半, 相应的能耗也会减小一半。但是由于颗粒表面吸附有机硅聚醚分子后, 空间位阻效应引起颗粒间局部电场

的衰减, 引发取向极性分子和相邻颗粒上极化电荷的相互作用力(f_{m-e})的减小, 进而导致屈服强度的减小。故对电流密度、巨电流变效应、再分散性、沉降性和零场黏度这几个因素做出平衡考量后, 当 ofx-0400 添加量为 0.4% 时可获性能最优的巨电流变液(如图 9)。相信该方案在实际工业应用中会有较高的应用价值。

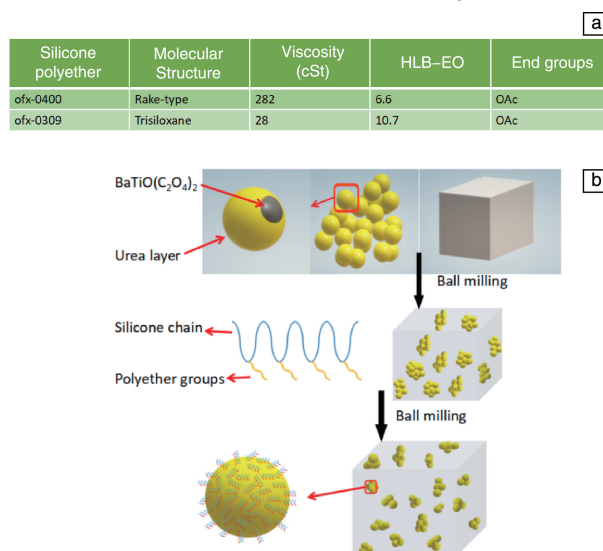


图 8 (a) 有机硅聚醚信息, (b) 有机硅聚醚对巨电流变液分散性影响示意图^[27]

Fig. 8 (a) Information of the silicone polyether, (b) illustration of the dispersity of a GER fluid mixed with silicone polyether^[27]

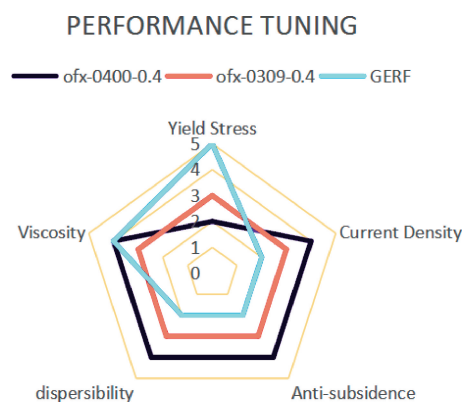


图 9 权衡各项性能选择性能最优电流变液示意图^[27]

Fig. 9 Schematic of trade-offs of the performance to choose the optimal ER fluid^[27]

5 电流变液的应用

通过改变电场可以很容易地控制电流变液的流变特性, 且这些变化具有可控、可逆、快速和低功耗等优良的特性, 因此可以实现电流变液器件的智能调控^[28]。对电场的快速响应使得电流变液在汽车工业、船舶工业、润滑

油和建筑等方面都有着极为广阔的市场前景, 成为当前智能材料研究的一个重要分支。基于电流变效应, 电流变液已经初步应用于各种力电耦合器件, 主要包括阻尼器、减振器、离合器、驱动器、液压阀等。电流变液的这些应用可以实现软智能无级调控, 代替传统的机械硬装置, 满足更加快速、流畅、舒适和智能的调控需求^[2]。

在电流变液广泛的应用中, 由于其智能无级调控的特性在减震器中应用范围很广, 近年来受到许多专家学者的关注。减震器中的阻尼力主要由其核心器件阻尼器提供, 电流变液阻尼器的研发涉及理论分析、结构设计、性能评价和测试等方面, 是电流变应用技术的一个重要方向。与传统的液压阻尼器相比, 其在结构、控制和适应性方面都有突出的优点。图 10 为在汽车减震系统中应用的电流变阻尼器, 该阻尼器上端连接车身, 下端连接车轴, 是一种半主动的机械装置。其主要原理是针对不同的路面情况, 通过改变电压调节电流变液体的黏度来无级调控阻尼, 从而改变固有频率, 避免产生共振, 实现智能化调整减震效果, 它的减震效果优于目前常用的弹簧减震器。

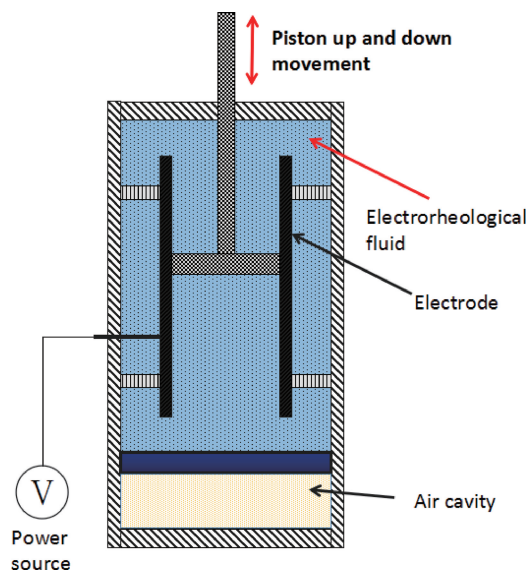


图 10 电流变液阻尼器原理图

Fig. 10 Schematic of a ER bumper

目前, 国内外阻尼器的研究和开发主要集中在结构设计方面, 主要的类型有: 剪切模式阻尼器、流动模式阻尼器、混合模式阻尼器^[29]。电流变技术的工程应用主要集中在欧美国家, 我国经过 30 余年的发展和积累, 也有了一定的基础。在已有的技术中, 存在电流变液屈服应力偏低、流变效率偏低、阻尼器体积大、结构过于复杂等问题。为克服这些缺陷, 我国科研技术人员发明制造了许多不同结构的电流变阻尼器。如青岛农业大学的邹剑等^[29]发明了一种七级可调往复电流变液阻尼器(如

图 11), 该阻尼器通过小中大 3 个活塞的调控来改变阻尼力的大小, 从而实现系统的有效控制。其主要原理是当阻尼力大、受力不明、运动速度快时采用双活塞、三活塞形式; 当阻尼力小时, 采用单一活塞形式。而且回流控制的改变使得电流变液无法有效地实现正负极之间的流通, 从而增大了电流变液所能提供的挤压阻尼力。这样的结构改善了阻尼器的结构灵活性, 在低屈服剪切应力、高剪切率情形下, 提高了电流变效应, 增大了原有阻尼器所能提供的阻尼力, 且具有较好的调节效果。

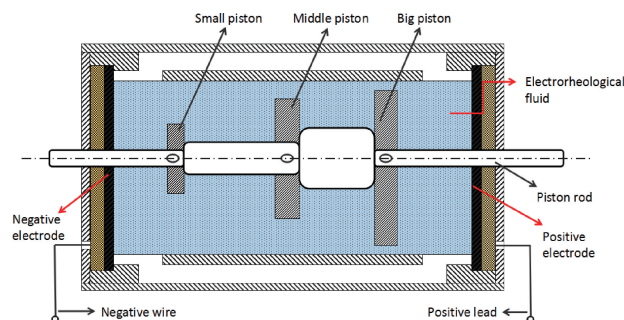


图 11 七级可调往复电流变液阻尼器^[29]

Fig. 11 Seven adjustable reciprocating rheological fluid damper^[29]

近年来采用电流变液作为阻尼液的器件相关的发明还有许多, 例如东南大学的韩玉林等^[30]发明的电流变液阻尼器, 该阻尼器利用磁力和弹簧推动阻尼器中的活塞运动, 由于活塞仅在无泄漏密闭空间中运动, 且没有使用动密封, 该电流变液阻尼器不会出现一般电流变液阻尼器在震动控制过程中的漏液现象。除了常规运动的阻尼器, 还出现了一些转动型电流变液阻尼器, 如韩玉林等^[31]发明的转动电流变液阻尼器。该发明利用磁力推动阻尼器中的转动叶片运动, 当转动叶片运动时, 电流变液流过转动叶片上的小圆通孔, 电流变液在通过小孔的过程中会消耗能量, 起到控制振动的效果。还有哈尔滨工程大学的王东华等^[32]发明的一种电流变液扭振减振器, 该减振器的主要作用是使发动机曲轴在共振频率及其他频率下运转时能达到良好的状态, 减少机械振动。

在汽车工业中, 电流变液不仅是在阻尼器这一种器件中有着良好的应用前景, 利用其在电场下流变性能发生改变这一特点, 还有许多其它电流变液器件被设计出, 以代替原有的电-机械转换元器件, 还能通过电流变液的液相/固相转变来控制液体阀回路的通断。此外, 还可以利用不同电场下电流变液黏度不同的特点控制润滑油的流动状态和润滑效果等等^[2]。正如美国能源部“关于电流变液研究需求估量的最终报告”中指出的: “电流变液有潜力成为电气-机械转换中能源利用效率最高的一种, 而且价格合理、结构紧凑、响应快速、经久耐用以及动态范围可变, 这些特性是任何其他电气-机械转换方法都

无法做到的”。因此, 电流变液的市场前景是巨大的, 有望带来巨大的效益。

6 结 语

关于电流变液颗粒的研究呈现多样化, 出现了一系列包覆型颗粒、不同几何形态颗粒和混合几何形态颗粒。这些新型颗粒的出现, 对于电流变液的改性有着重要的意义。例如, 非球形颗粒的发展极大地提高了电流变液的力学性能。电流变液连续相对整个电流变液体系有着和颗粒同等重要的作用, 但还需要探讨固/液相的最佳匹配机理以及连续相对整个体系的作用。添加剂中表面活性剂的使用, 大大降低了界面表面能和表面张力, 极大地提高了颗粒的润湿性与稳定性。有些添加剂的加入不但能够改善电流变性能, 还能通过权衡再分散性、电流密度、零场黏度、沉降性及板结等性质得到综合性能优良的电流变液, 这在工业应用中会有较高的实用价值。

电流变液被发现已有 70 多年, 虽然出现了种类繁多的电流变液, 但是大部分研究成果只是停留在实验室, 未能推向工业化应用。主要原因是电流变液材料在应用过程中遇到的一些问题未能解决。实时观察电流变液的宏观分散性及微观结构、抑制电流变液沉降和板结, 制备出性能稳定的电流变液材料从而解决电流变液与器件的相容性和大规模生产的工程应用问题, 是当前电流变液材料的研究前沿与重点^[33, 34]。

参考文献 References

- [1] Wei Chenguan(魏宸官). *Electro-Rheological Technique: Mechanism, Materials, Engineering Application*(电流变技术: 机理, 材料, 工程应用)[M]. Beijing: Beijing Institute of Technology Press, 2000.
- [2] Xu Zhichao(徐志超), Wu Jinbo(巫金波), Zhang Mengying(张萌颖), et al. *Chinese Science Bulletin*(科学通报)[J], 2017, 62(21): 2358–2371.
- [3] Wen W J, Huang X X, Yang S H, et al. *Nature Materials*[J], 2003, 2: 727–730.
- [4] Rong S, Wang X, Lu Y, et al. *Advanced Materials*[J], 2009, 21: 4631–4635.
- [5] Park D E, Choi H J, Vu C M. *Smart Materials and Structures*[J], 2016, 16: 0964–1726.
- [6] Plachy T, Mrlik M, Kozakova Z, et al. *ACS Applied Materials Interfaces*[J], 2015, 7: 3725–3731.
- [7] Yin J, Shui Y, Dong Y, et al. *Nanotechnology-IOPscience*[J], 2014, 25: 0957–4484.
- [8] Mrlik M, Pavlínek V, Quadrat O, et al. *Colloid and Polymer Science*[J], 2012, 290: 41–48.
- [9] Bo H S, Choi U S, Jang H G, et al. *Colloids and Surfaces A: Physico-chemical and Engineering Aspects*[J], 2009, 54: 7260–7267.
- [10] Cheng C, Zhang H, Ren W, et al. *Nano Energy*[J], 2013, 2(5): 779–786.
- [11] Lee S, Lee J, Hwang S H, et al. *ACS Nano*[J], 2015, 9: 4939–4949.
- [12] Lee S, Yoon C M, Hong J Y, et al. *Journal of Materials Chemistry C*[J], 2014, 2(30): 6010–6016.
- [13] Noh J, Yoon C M. *Journal of Colloid and Interface Science*[J], 2016, 470: 237–244.
- [14] Wu J, Song Z, Liu F, et al. *NPG Asia Materials*[J], 2016, 8(11): e322.
- [15] Yoon C M, Jang Y, Noh J, et al. *ACS Applied Materials & Interfaces*[J], 2017, 9(41): 36358–36367.
- [16] Lee S, Kim Y K, Hong J Y, et al. *ACS Applied Materials & Interfaces*[J], 2016, 8: 24221–24229.
- [17] Gong X, Wu J, Huang X, et al. *Nanotechnology*[J], 2008, 19: 165602.
- [18] Dong X F, Luo X W. *Advanced Functional Materials*[J], 2013, 18: 2697–2700.
- [19] Shen C, Wen W, Yang S, et al. *Journal of Applied Physics*[J], 2006, 99(10): 0021–8979.
- [20] Hong Y, Wen W. *Journal of Intelligent Material Systems and Structures*[J], 2016, 27(7): 866–871.
- [21] McIntyre C, Yang H, Peter F. *ACS Applied Materials & Interfaces*[J], 2013, 5: 8925–8931.
- [22] Wang B X, Zhao Y, Zhao X P. *Colloid Surface A*[J], 2007, 295: 27–33.
- [23] Qiao Y P, Yin J B, Zhao X P. *Smart Materials and Structures*[J], 2007, 16: 332–339.
- [24] Wang B, Zhao Y, Zhao X, et al. *Colloids and Surfaces A: Physico-chemical and Engineering Aspects*[J], 2007: 27–33.
- [25] Wang B, Zhou M, Rozynek Z, et al. *Journal of Materials Chemistry*[J], 2009, 19(13): 1816–1828.
- [26] Shen C, Wen W, Yang S, et al. *Journal of Applied Physics*[J], 2006, 99(10): 1137.
- [27] Xu Z, Hong Y, Zhang M, et al. *Soft Matter*[J], 2018, 14: 1427–1433.
- [28] Tu Fuquan(涂福全). *Materials Review*(材料导报)[J], 2014, 28: 66–68, 88.
- [29] Qingdao Agricultural University(青岛农业大学). China, CN 103591209 A[P]. 2014–02–19. <http://cpquery.sipo.gov.cn/>.
- [30] Southeast University(东南大学). China, CN 202040264 U[P]. 2011–11–16. <http://cpquery.sipo.gov.cn/Southeast>.
- [31] Southeast University(东南大学). China, CN 102562906 B[P]. 2012–09–18. <http://cpquery.sipo.gov.cn/>.
- [32] Harbin Engineering University(哈尔滨工程大学). China, CN 103758912 B[P]. 2015–09–30. <http://cpquery.sipo.gov.cn/>.
- [33] Wu Jinbo(巫金波), Wen Weijia(温维佳). *Acta Physical Sinica*(物理学报)[J], 2016, 18. DOI: 10.7498/aps.65.188301
- [34] Wu H, Xu Z, Wu J, et al. *International Journal of Modern Physics B*[J], 2017, 32, 18: 1840010.

(编辑 张雨明)