

# 极性分子型电流变液\*

陆坤权<sup>†</sup> 沈容 王学昭 孙刚 曹则贤 刘寄星

(中国科学院物理研究所 北京凝聚态物理国家实验室 北京 100080)

**摘要** 电流变液在电场作用下软硬连续可调的奇特性质具有广泛和重要的应用价值。传统电流变液是基于颗粒极化产生的相互作用,根据介电理论预测,其剪切屈服强度的上限约为 10 kPa。电流变液被发明 50 年来,阻碍其应用的主要原因是剪切强度低。近年来发明的“极性分子型电流变液”是一类新型电流变液,其屈服强度比传统电流变液大一个数量级以上,且与电场强度呈线性关系,这一点和传统电流变液中的平方关系也明显不同。文章作者提出了极性分子在颗粒间强局域电场中的取向并与极化电荷作用的模型,成功地解释了观察到的实验现象。根据这一原理,有可能制备出屈服强度高达 MPa 的电流变液。

**关键词** 电流变液 极性分子 局域电场

## Polar molecule type electrorheological fluids

LU Kun-Quan<sup>†</sup> SHEN Rong WANG Xue-Zhao SUN Gang CAO Ze-Xian LIU Ji-Xing

(Beijing National Laboratory for Condensed Matter Physics, Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080, China)

**Abstract** In electrorheological (ER) fluids the shear strength or hardness can be continuously and rapidly tuned by applying an electric field, thus these media promise significant applications in a wide range of industries. Ordinary ER fluids operate on the basis of mutual interaction among the polarized particles, consequently the maximum yield stress available, according to the dielectric theory, is only about 10kPa. This low yield stress has deferred the implementation of ER effects for half a century since its discovery. In recent years we succeeded in making a variety of new ER fluids, known as polar molecule dominated ER fluids, in which the yield stress can be raised by an order of magnitude or even more. The yield stress shows a linear dependence on the electric field, which differs from the quadratic relation for ordinary ER fluids. We postulate that this extraordinarily large effect originates in the polar molecules aligned by the strong local field among particles, i. e., via the polar molecule - polarization charge interaction. This model can explain the experimental phenomena observed in polar molecule dominated ER fluids, and it also promises the possibility of obtaining a yield stress on the order of MPa through exploitation of this mechanism.

**Keywords** electrorheological fluids, polar molecule, local electric field

### 1 水分子能在电场中取向吗?

美国的 Halliday 等人在他们的大学物理教科书<sup>[1]</sup>中提出过这样一个问题: H<sub>2</sub>O 分子是否能够在电场中取向? 如果能够, 所需的电场强度为多高? 这个问题可以这样考虑: 设极性分子的偶极矩为  $\mu$ , 外电场强度为  $E$ , 则该极性分子在电场中的势能为

$$U = \mu \cdot E. \quad (1)$$

要使 H<sub>2</sub>O 分子沿电场方向取向, 电场必须强到使 H<sub>2</sub>O 分子的势能足以同其动能相比拟的程度, 即应有  $U = \mu E \geq \frac{3}{2} kT$ 。已知 H<sub>2</sub>O 分子的偶极矩  $\mu =$

\* 国家重点基础研究发展计划(批准号 2004CB619005)、国家自然科学基金(批准号:10674156)资助项目,中国科学院方向性项目

2007-08-06 收到初稿 2007-08-27 收到修改稿

<sup>†</sup> 通讯联系人. Email: lukq@aphy.iphy.ac.cn

1.85 Debye 则  $E$  应高达约  $10^9$  V/m。这么高的场强早已能将水击穿,因此说,通常情况下不可能实现  $H_2O$  分子在电场中的取向。

但是,假如可以用某种方法使  $H_2O$  分子沿电场方向取向, $H_2O$  分子将如图 1 所示那样沿电场方向排列起来。这时,首尾相接的  $H_2O$  分子间的相互作用力为  $f_{m-m} = \frac{3\mu^2}{2\pi\epsilon_0\epsilon_f d^4}$ ,其中  $d$  为  $H_2O$  分子的尺寸, $\epsilon_f$  为水的介电常数。由此可估算出  $H_2O$  分子发生取向的水的力学强度与冰相近。电场去除后,由于  $H_2O$  分子的热运动,水又会恢复到液体状态。也就是说,可以用施加电场的方法,而不是用通常降温的办法实现水到冰的变化。当然,由于所需的电场强度太高,实验上难以观察到电场引发的水冰之间的液-固转变。

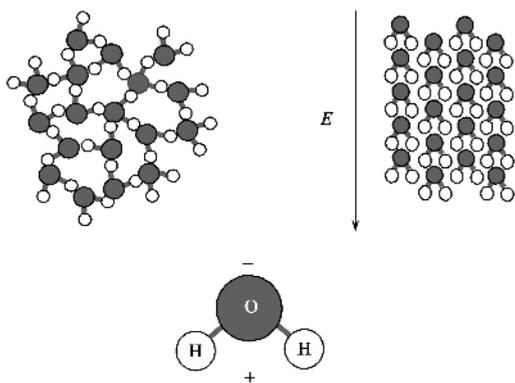


图 1 水中  $H_2O$  分子在电场作用下的有序排列

不过,上面这个问题启发我们,在某些特定的材料体系里,若局域电场足以诱导极性分子的取向,则可使材料发生类似的液-固转变。本文接下来要阐述的极性分子型电流变液,就是基于这一原理而发展起来的。

## 2 电流变液发展概述

电流变效应是 1949 年由 Winslow 首先报道的<sup>[2]</sup>,因此也称为 Winslow 效应。他发现,将某些固体颗粒分散在油中形成悬浮液,在电场作用下,这些悬浮液的黏度或剪切强度可随外加电场而增大,电场去掉后又恢复原状,亦即发生的转变是可逆的。这种材料称为电流变液 (electrorheological fluid, 简称 ER)。Winslow 当时所制备的电流变液大多含有少量的水,由于水容易挥发,这种电流变液没有什么实用价值,因此在相当长的时间里电流变液的研究

进展缓慢。1985 年,Block 等人研制出了无水电流变液<sup>[3,4]</sup>,重又燃起了人们获得可实用电流变液的希望。此后的十余年间,国际上形成了一股研究电流变液的热潮。

在零电场下,电流变液近似为牛顿流体,施加电场时,则用宾汉流体 (Bingham fluid) 表述。流变特性可用公式  $\tau = \tau_y(E) + \eta\dot{\gamma}$  表示,其中  $\tau$  为剪切强度, $\tau_y$  为屈服强度或称静态剪切强度, $\eta$  为零电场时的黏度, $\dot{\gamma}$  为剪切速率。屈服强度  $\tau_y$  随电场强度  $E$  而增大。这些关系如图 2 所示。

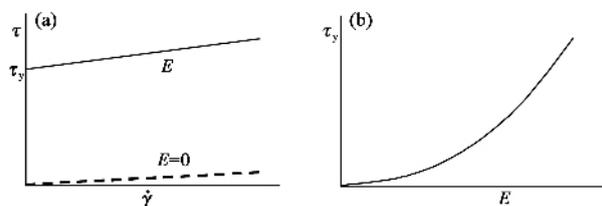


图 2 (a)剪切强度与剪切速率关系 (b)屈服强度与电场强度的关系

施加外电场时,电流变液的屈服强度能否达到足够大的值,相应地,动态剪切强度是否比零场时大大增强,是判断电流变液应用价值的首要指标。此外,电流密度低、工作温度范围宽、响应时间短、物理化学稳定性好以及抗沉降等,也是电流变液应用时所必须满足的要求。

电流变液的剪切强度可用电场连续、快速和可逆地调节,这种软硬可调的奇特性,可以用来实现机电一体化 (mechatronics) 智能控制,具有广泛和重要的应用前景。电流变液的一些典型应用包括:通过电控阻尼实现的主动或半主动减振,对机械传动装置的离合和制动的控制,流体阀门控制和智能机器人控制,等等。可以说,电流变液在几乎所有的工业和技术领域,包括军事与航天领域,都有重要的应用。若电流变液能够实用化,将发展出专门的电流变应用技术,并形成相应产业。关于电流变液的应用已有很多评述文章发表<sup>[5-8]</sup>,这里不赘述。

然而,自从电流变液发明半个世纪以来,尽管研究人员作了很大努力,电流变液一直没有得到普遍的应用,这主要是由于电流变液的剪切强度低,一般地只能达到几 kPa,不能达到工程应用的要求(约需大于 30kPa)。鉴于这种情况,电流变液的应用前景一度受到怀疑,国际上很多人转向磁流变液的应用研究。磁流变液与电流变液功能类似,它是强度随外加磁场发生变化的材料,其屈服强度可达 50—100kPa。磁流变液在工业领域已经得到了一定程度

的应用,如用于汽车和桥梁的减震等。与磁流变液相比,电流变液在许多方面具有明显的优势。若能获得性能优良的电流变液,很多应用将会首选电流变液。近年来,我国研究人员发展了一类新型的电流变液,其屈服强度可高达 100—200 kPa,开创了电流变液研究和应用的新阶段。

### 3 传统的介电型电流变液

电流变液是由固体颗粒分散在绝缘液体中形成的,其中的颗粒尺度为几纳米至几十微米,绝缘液体为硅油等。Winslow 发现电流变效应以来的半个世纪里,人们为了制备有应用价值的电流变液材料,已经试验过数以百计的不同配方<sup>[4,6,7]</sup>。与此同时,还进行了大量的电流变液作用机理的研究。到目前为止,这类传统的电流变液的结构和原理等基本问题已认识清楚。我们将其称为传统电流变液或介电型电流变液,是为了与后面要阐述的新型电流变液——极性分子型电流变液相区别。尽管人们提出了多种模型对介电型电流变液进行解释,但其剪切强度增强的基本原因是电场中颗粒极化产生的相互作用所致。下面我们简述介电型电流变液的作用原理和研究进展。

无电场时,颗粒在液体中均匀无规地分布。施加电场后,悬浮在液体介质中的固体颗粒在电场中极化而相互吸引,沿电场方向形成横跨两电极的链状及柱状结构,如图 3 所示。研究表明,若颗粒尺寸均匀,柱状结构中的颗粒以体心四方结构的方式排布<sup>[9]</sup>。正是电极板间链状或柱状结构中颗粒的相互作用,使得电流变液剪切强度提高。

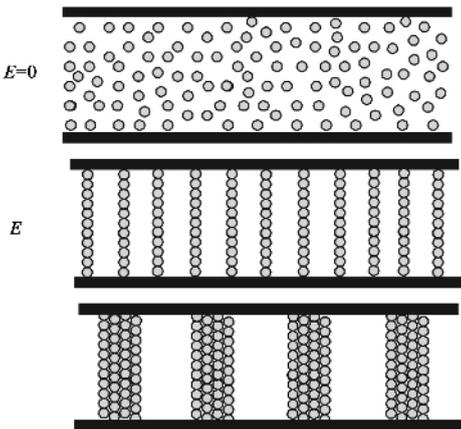


图 3 电流变液中颗粒在电场下形成的链状和柱状结构示意图

若颗粒间距足够大,可用点偶极近似描述电场中极化颗粒间吸引作用。颗粒极化强度为  $p =$

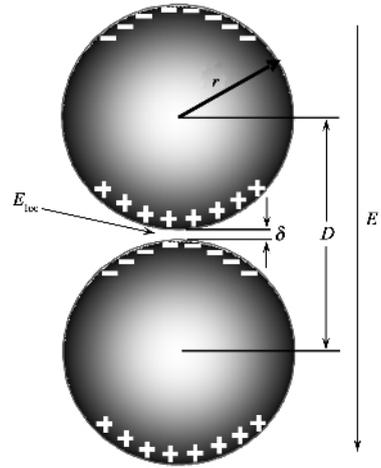


图 4 两个紧邻的球形颗粒在电场下的极化

$4\pi\epsilon_f\epsilon_0r^3\beta E$ ,沿电场方向排列的两颗粒间的吸引力

$$\text{则为 } f_{p-p} = \frac{24\pi\epsilon_0\epsilon_p r^6 \beta^2 E^2}{D^4} \text{ 其中 } \beta = \frac{\epsilon_p - \epsilon_f}{2\epsilon_f + \epsilon_p} \text{ 为颗粒与液体的介电失配因子, } r \text{ 为球形颗粒的半径, } D \text{ 为球心距, } \epsilon_p \text{ 为颗粒介电常数, } \epsilon_f \text{ 为液体介电常数, } \epsilon_0 \text{ 为真空介电常数。但实际上颗粒是沿电场方向紧靠在一起的,如图 4 所示,点偶极近似不再适用。Tao 和 Davis 等人}^{[10,11]}$$

考虑了颗粒接近时较实际的状况,得到了修正的颗粒间吸引力的表达式,Tao 给出的表达式为

$$f_{p-p} = \frac{\epsilon_0\epsilon_f\beta^2 r^6 (6D - 4r) E^2}{D^4 (D - 2r\beta^{(1-\beta)^2})} \quad (2)$$

用此式计算的结果与实验测量值较为接近<sup>[12]</sup>。尽管用严格计算能获得更接近实验测量值的结果<sup>[13]</sup>,但难以直接给出颗粒间吸引力的表达式。用介电理论计算得到的传统电流变液中颗粒极化产生的作用力与实验测量结果基本相符。正是颗粒间的这种作用导致电流变液的剪切强度随电场的增加而增大。由上可知,颗粒间吸引力与  $E^2$  成比例。因此,剪切强度与电场强度的平方成正比是介电型电流变液的基本特征。

马红孺等人进一步完善了介电理论,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  $\delta = 0.1\text{nm}$  时,介电型电流变液剪切屈服强度的理论极限为 8kPa(场强 1kV/mm)<sup>[14,15]</sup>。以前人们所制备的介电型电流变液,屈服强度一般低于 5kPa,没有超过此介电理论预测的极限值。这表明,依赖于颗粒极化吸引作用的电流变效应不可能产生高的剪切强度,也宣示了介电型电流变液不会有广泛的应用前景。

## 4 极性分子主导的电流变液

长期以来,人们就发现介电型电流变液体系内若含有少量的水,可使剪切强度大大提高<sup>[16-19]</sup>。但由于水容易挥发,这种含水的电流变液并无实际使用价值。尽管当时对于水如何增强剪切强度的作用机理认识不太清楚,但却给了我们一个启发:水是极性分子,也许可以通过加入不易挥发的其他极性分子来提高电流变液的剪切强度。1996年,我们提出了用高介电常数颗粒加极性分子的方法来制备新型电流变液的思路,用凝胶-溶胶法制备了包含极性分子的钛酸锶颗粒,与硅油混合成电流变液,发现其屈服强度达到近30 kPa(3 kV/mm时)<sup>[20-21]</sup>。2003年,温维佳等人制备的尿素包覆Ba-Ti-O纳米颗粒电流变液,屈服强度达130 kPa,如图5所示<sup>[22]</sup>。

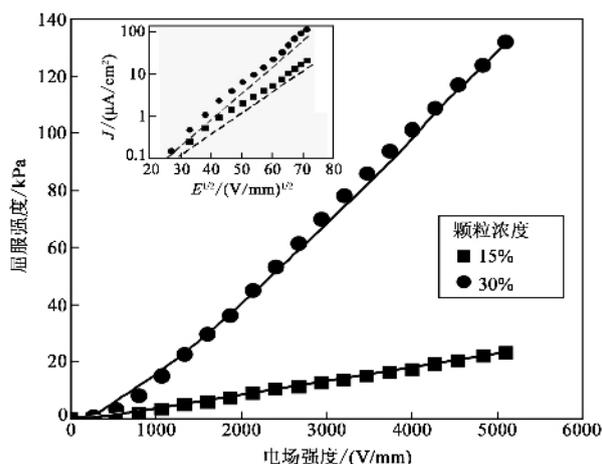


图5 尿素包覆Ba-Ti-O纳米颗粒电流变液屈服强度与电场的关系<sup>[22]</sup>

随后,我们相继用湿化学法合成了以TiO<sub>2</sub>/Ca-Ti-O纳米颗粒为基的多种电流变液,颗粒尺度为50—100nm。这些纳米颗粒包含或保留了(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CO, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>NO, C=O和O—H等极性分子或极性基团,屈服强度可高达200kPa<sup>[23-25]</sup>。图6为几种新型电流变液屈服强度与电场关系的曲线。在这期间,也陆续出现了若干其他高屈服强度电流变液的报道<sup>[26-29]</sup>。这些电流变液的屈服强度大大超过了前述介电型电流变液屈服强度的理论上限。同时,其屈服强度与电场强度呈线性关系,与介电型电流变液的平方关系明显不同。表明这些是一类新型的电流变液,其机理与介电型电流变液应有重大区别。

红外光谱和差热分析表明,在新型电流变液采

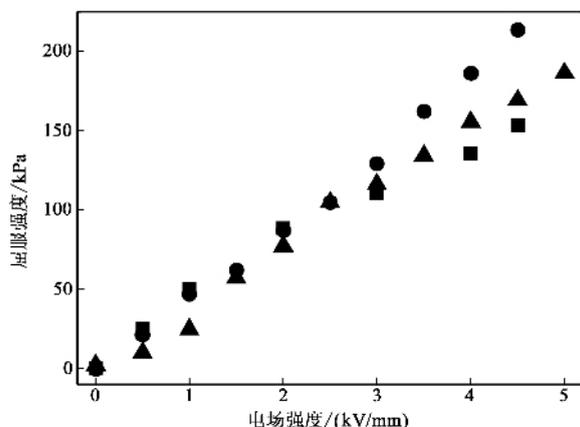


图6 几种电流变液屈服强度与电场关系。圆圈、三角和方块分别表示含(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CO的TiO<sub>2</sub>颗粒,含C=O与O—H极性基团的Ca-Ti-O颗粒,以及含C=O与O—H极性基团的TiO<sub>2</sub>颗粒的电流变液。这些电流变液中颗粒的体积分数约40%

用的介电颗粒上,吸附着C=O, O—H极性基团。将颗粒加热到一定温度,吸附的极性基团就会脱附。用这些热处理过的颗粒制备成电流变液,则不再具有高剪切强度的特性。图7为Ca-Ti-O颗粒热处理前后的红外光谱,以及配制的电流变液屈服强度的比较。由图可以看出,120℃烘干的CTO颗粒的红外光谱存在明显的O—H, C—H和C=O吸收峰,而在500℃加热两个小时的CTO颗粒的红外谱上,这些极性基团的特征吸收峰基本消失,表明相应的极性官能团已脱附。用未经500℃处理过的CTO颗粒配制的电流变液,屈服强度可达近200 kPa;而用500℃处理过的CTO颗粒配制的电流变液则失去强电流变效应。

上述事实说明,极性分子是使这类新型电流变液产生高剪切强度的决定性因素。因此这些电流变液是极性分子主导的电流变液(polar molecule dominated electrorheological fluids)或极性分子型电流变液,简称为PM-ER。极性分子型电流变液的基本特性是:屈服强度高,屈服强度与电场强度呈线性关系。

这类新型的电流变液同样具有高动态剪切强度。实验测量得到以Ca-Ti-O纳米颗粒为基的电流变液,其剪切强度可达70 kPa(3kV/mm时),如图8所示。而以TiO<sub>2</sub>纳米颗粒为基的电流变液则可达100 kPa(场强为4 kV/mm,剪切速率为775 s<sup>-1</sup>时)。动态剪切强度是衡量电流变液是否具有应用价值的关键指标。需要指出的是,在作剪切强度测量时,电极板的表面必须预先进行适当的处理,以免发生打

## 5 电场中极性分子的取向和成键模型

极性分子型电流变液表现出的高屈服强度,且屈服强度与电场强度成线性关系,这些行为完全不同于介电型电流变液,因此不能用前述的介电理论来解释。我们提出电场诱导颗粒表面极性分子取向和成键模型来解释其作用机制,阐述如下。

电流变液颗粒在外电场的作用下被极化,使颗粒互相吸引而靠近,沿着外电场方向形成链状排列。计算表明<sup>[10,11,31]</sup>,当颗粒十分靠近时,颗粒之间的局域电场  $E_{loc}$  比外电场  $E$  大得多。 $E_{loc}/E$  的比值由  $\delta/r$  和  $\epsilon_p/\epsilon_f$  决定,其中  $\delta$  为相邻两颗粒间隙的宽度(如图4所示)。我们以 Davis<sup>[11]</sup> 的计算结果为例,当  $\delta/r \approx 10^{-3}$ ,  $\epsilon_p/\epsilon_f \approx 100$  时,在两颗粒连线的中点处,  $E_{loc}/E$  约为  $10^3$ ,即此处局域电场比外电场高约3个数量级。若以我们实验研究的  $TiO_2$  纳米颗粒为例,当  $r = 30nm$ ,  $\delta \approx 0.2nm$ ,  $TiO_2$  纳米颗粒介电常数  $\epsilon_f$  大于  $10^{[32,33]}$ ,硅油介电常数  $\epsilon_f = 2.5$  时,则基本符合上述 Davis 计算的条件。因而当外电场  $E = 10^6 V/m$  时,颗粒间的局域电场  $E_{loc}$  可以达到约  $10^9 V/m$ 。尽管颗粒间隙局域电场如此之高,但发生电击穿的几率非常低,因为颗粒间的间隙极小,且介质为硅油和绝缘颗粒。

从本文第一节的讨论可知,自由极性分子沿电场方向取向应满足  $U = \mu E > kT$ 。假设极性分子的偶极矩为  $\mu = 2$  Debye,电场强度高于  $6.4 \times 10^8 V/m$  时,取向就可能发生。在我们所关心的情况下,极性分子吸附在颗粒的表面,其吸附能为  $U_{ad}$ ,通常  $U_{ad}$  略大于  $kT$ ,典型值约为  $2kT$ ,远低于固体中分子间的结合能。即颗粒表面吸附的极性分子相对比较自由,可以在强电场作用下发生取向。根据前面的论述,外电场为  $10^6 V/m$  时,颗粒间局域电场  $E_{loc}$  可达约  $10^9 V/m$ 。处于相邻颗粒间隙中的极性分子能够满足取向条件:  $\mu E_{loc} \approx U_{ad}$ 。因此,在沿电场方向排列颗粒链中任意两颗粒间的极性分子时,只要处于高局域电场中,这些极性分子就可以沿着电场方向取向。图9为施加电场前后颗粒表面上的极性分子取向的示意图。无电场时,颗粒表面的极性分子取向大体为随机分布。随着电场的增强,颗粒因极化相互吸引而靠近,颗粒间的局域场增强使此区域内的极性分子发生取向。由于取向的极性分子数量很少,又为纳米尺度,目前尚无法对极性分子的转动和取向进行直接观测。

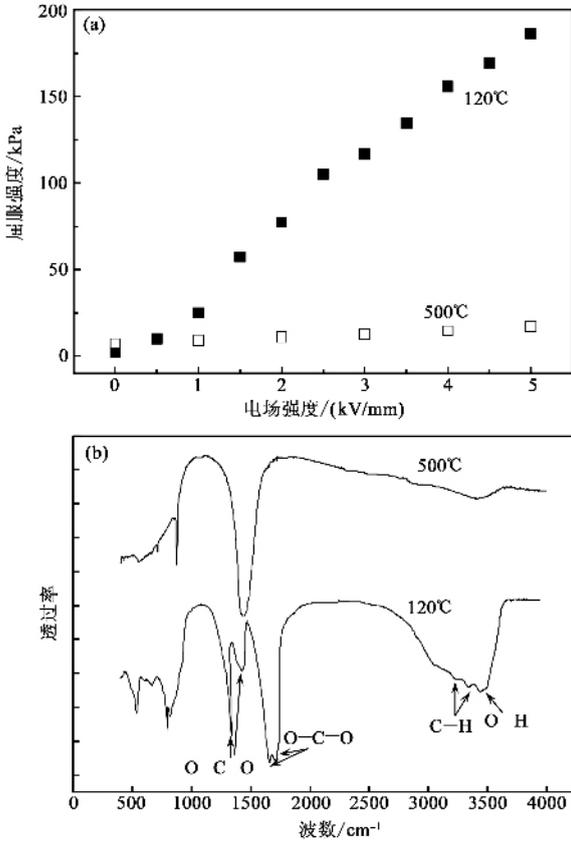


图7 (a) 分别用 120°C 和 500°C 温度处理过的 Ca-Ti-O 颗粒配制的电流变液的电流变性能比较 (b) 分别为 120°C 和 500°C 温度处理过的 Ca-Ti-O 粉体的红外光谱图

滑,其原理和方法见文献[30]。此类电流变液加载时的电流密度可很低,例如,CTO 体系电流变液的电流密度在 5kV/mm 电场下可低至  $1\mu A/cm^2$ 。新型电流变液这些基本特性表明,它们具有良好的应用前景。

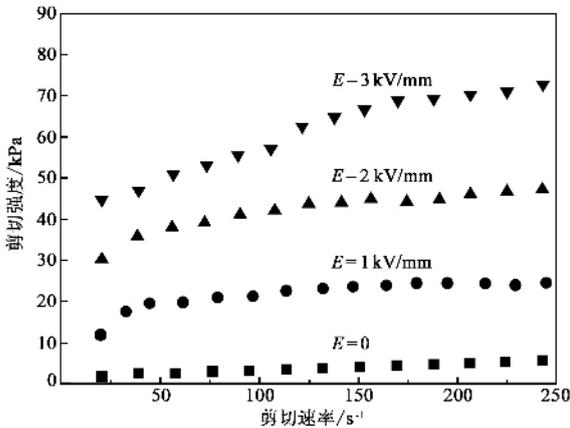


图8 Ca-Ti-O 纳米颗粒为基的电流变液其剪切强度与剪切速率的关系

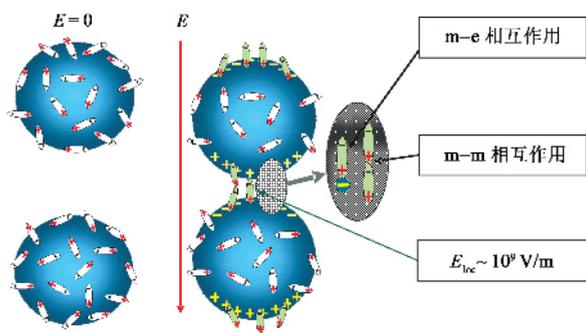


图9 极性分子在颗粒间的高局域电场中的取向。插图表示取向极性分子与相邻颗粒上的极化电荷 (m-e) 和极性分子 (m-m) 之间的相互作用

当颗粒间的极性分子取向后,可能发生两种作用(如图9右侧插图所示):一种是取向极性分子和相邻颗粒上的极化电荷的作用,沿电场方向排列时最大作用力为<sup>[34]</sup>

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

其中  $e$  为电子电荷,  $d_{m-e}$  为极性分子与电荷中心距,  $d_{m-e} \approx d/2$  ( $d$  为极性分子尺寸);另一种是取向极性分子与相邻颗粒上极性分子间的相互作用,沿电场方向首尾相连时的最大作用力为  $f_{m-m} = \frac{3\mu^2}{2\pi\epsilon_0\epsilon_f d_{m-m}^4}$ , 其中  $d_{m-m}$  为两个极性分子中心距,

$d_{m-m} = d = 2 d_{m-e}$ 。这两种相互作用力的比值  $\frac{f_{m-e}}{f_{m-m}} \approx \frac{8ed}{3\mu}$ , 一般情况下  $f_{m-e} \gg f_{m-m}$ 。例如,若极性分子  $\mu = 2$  Debye,  $d = 0.4$  nm, 计算可得  $f_{m-e} = 9.6 \times 10^{-10}$

N  $f_{m-m} = 3.8 \times 10^{-11}$  N, 则  $\frac{f_{m-e}}{f_{m-m}} \approx 25$ , 即极性分子与电荷的作用比极性分子之间的相互作用要强得多。在上述条件下,也可得到极性分子与电荷的作用能  $U_{m-e} = 9.6 \times 10^{-20}$  J, 高于下面将讨论的极性分子吸附能及受电场作用能。在以上计算中,未考虑极性分子的诱导极化,尽管它可增强相互作用,但影响较小。另一方面,由颗粒极化而产生的吸引作用力可用(2)式近似计算。当  $E = 3 \times 10^6$  V/m,  $r = 30$  nm,  $\delta = 0.2$  nm 时,  $f_{p-p} = 1.1 \times 10^{-11}$  N。由该值与  $f_{m-e}$  值相比可知,一个极性分子和极化电荷间的相互作用力可比两个极化颗粒间的作用力约大两个数量级。因此,极性分子型电流变效应的主要来源是极性分子与相邻颗粒上极化电荷之间的相互作用,即电场导致的极性分子与极化电荷成键作用。当去掉

电场时,极化电荷消失,取向极性分子恢复到无规的吸附状态,极性分子与颗粒上极化电荷间的相互作用也同时消失,电流变液回到零场的状态。

下面我们讨论如何表述极性分子型电流变液的剪切屈服强度。首先考虑相邻两个颗粒间的取向极性分子数。设两颗粒间距为  $d/2$ , 颗粒球冠周围相距  $d$  的球冠面积为  $\pi rd/2$ , 此范围内的极性分子可能在局域电场下取向,并与极化电荷作用。取向极性分子数为  $N \propto \frac{\pi rd}{2} \rho_m n(E)$ , 其中  $\rho_m$  是极性分子的吸附密度,  $n(E)$  是极性分子取向的几率。极性分子在电场中的取向几率可用郎之万(Langevin)函数描述<sup>[35]</sup>。对于自由的极性分子,郎之万函数表述为

$L(a) = \frac{e^a + e^{-a}}{e^a - e^{-a}} - \frac{1}{a}$ , 其中  $a = \frac{\mu E_d}{kT}$ , 此处  $E_d$  为作用的电场。在所讨论的条件下,  $\mu E_d$  与  $kT$  相当,即  $a \approx 1$ , 通过展开可得  $L(a) \approx \frac{a}{3} \propto \mu E_d$ 。我们将郎之万函数推广到求吸附极性分子在局域电场中的取向几率。若取  $E_{loc} = 10^9$  V/m,  $\mu = 2$  Debye, 则  $\mu E_{loc} = 6.7 \times 10^{-21}$  J。而吸附能  $U_{ad}$  的典型值为  $2kT$  ( $T = 300$  K), 则  $U_{ad} = 8.3 \times 10^{-21}$  J。即满足  $\mu E_{loc}$  与  $U_{ad}$  相比不大的条件,可有  $n(E) \propto \mu E_{loc}$ 。而  $E_{loc} \propto E^{[10,11]}$ , 因此  $n(E) \propto \mu E$ , 表明极性分子取向几率与电场  $E$  成正比。垂直于电场方向单位面积的颗粒链数为  $\frac{3\phi}{2\pi r^2}$ ,

$\phi$  为体系中固体颗粒的体积分数。则垂直于外电场方向单位面积上的极性分子和极化电荷的总作用力  $F_{m-e}$  可表示为

$$F_{m-e} = \frac{3\phi}{2\pi r^2} N f_{m-e} = A \frac{3\phi \rho_m e \mu^2 E}{\pi r \epsilon_0 \epsilon_f d^2}, \quad (4)$$

式中  $A$  是极性分子取向几率中联系局域电场  $E_{loc}$  与外电场  $E$  的参量,与  $\epsilon_f, \epsilon_p, D, r, \delta$  及  $U_{ad}$  等有关。电流变液的屈服强度应与  $F_{m-e}$  成正比,则有

$$\tau_y = \alpha F_{m-e} \approx \alpha A \frac{3\phi \rho_m e \mu^2 E}{\pi r \epsilon_0 \epsilon_f d^2} = \alpha N \frac{6\phi e \mu}{\pi^2 r^2 \epsilon_0 \epsilon_f d^3}, \quad (5)$$

其中  $N \approx A \frac{\pi rd}{2} \rho_m \mu E$  为每相邻颗粒间发生取向和作用的极性分子数,  $\alpha$  为屈服强度  $\tau_y$  与  $F_{m-e}$  的比例常数,约可取为 0.3。

(5)式给出了极性分子型电流变液的屈服强度与各种参数的关系。很明显,由于假设  $N$  个极性分子均沿电场方向取向和发生相互作用,此式应是对

屈服剪切强度的上限估计。事实上,取向极性分子可与电场方向有不同夹角,  $f_{m-e} = \frac{e\mu}{2\pi\epsilon_0\epsilon_f d_{m-e}^3}$  应表示为  $f_{m-e} = \frac{e\mu \langle \cos\theta \rangle}{2\pi\epsilon_0\epsilon_f d_{m-e}^3}$ , 即应根据极性分子在近邻颗粒球冠上的分布对作用力进行统计平均。另一方面,在实际的极性分子型电流变液中,颗粒的尺寸并不均匀,颗粒间的局域电场也不相同,因而不同颗粒间的相互作用力存在一定的涨落,实际测量得到的  $\tau_y$  值是对体系的平均结果。

用(5)式我们可以估算极性分子型电流变液的屈服强度。假设一个体系中,  $r = 30\text{nm}$ ,  $\delta = 0.2\text{nm}$ ,  $\mu = 2\text{Debye}$ ,  $\phi = 35\%$ ,  $N = 1$  (即每对相邻颗粒间只有一个极性分子沿电场方向取向并成键), 并取  $\alpha = 0.3$  则  $\tau_y \approx 60\text{ kPa}$ 。而对于同样组成但不含极性分子的介电型电流变液,当  $E = 3 \times 10^6\text{ V/mm}$  时,  $F_{p-p} = \frac{3\phi}{2\pi r^2} f_{p-p} = 0.6\text{ kPa}$ 。由上述对比可知,即使平均每对相邻的颗粒上只有一个极性分子参与取向成键,产生的作用力都要比传统电流变液作用力高两个数量级左右。参与取向成键的极性分子越多,电流变液的屈服强度将越高。

根据同样原理,我们可以推断,若能选择一种合适的液相介质,使极性分子溶解在此液体中,而不是将极性分子吸附在颗粒表面,极性分子型电流变效应也应该产生。如图10所示,处于液体中的极性分子,在颗粒间强局域电场作用下发生取向,并与相邻颗粒上的极化电荷作用,从而使电流变液获高屈服强度。由于液体中极性分子处于自由状态,其热运动动能为  $kT$ ,由郎之万函数<sup>[35]</sup>可知,极性分子取向

几率应当为  $n(E) \propto \frac{\mu E_{loc}}{kT} \propto \frac{\mu E}{kT}$ 。从而(5)式可写成

$$\tau_y = \alpha F_{m-e} \approx \alpha A' \frac{3\phi\rho_m e\mu^2 E}{\pi r \epsilon_0 \epsilon_f d^2 kT} = \alpha N \frac{6\phi e\mu}{\pi^2 r^2 \epsilon_0 \epsilon_f d^3} \quad (6)$$

其中  $N \approx A' \frac{\pi r d}{2} \rho_m \mu E / kT$ ,  $A'$  为与  $\epsilon_f$ ,  $\epsilon_p$ ,  $D$ ,  $r$ ,  $\delta$  等参数有关的量。由此可知,此类电流变液的屈服强度会随温度升高而降低,但影响并不太严重。例如当温度由  $20^\circ\text{C}$  升高到  $120^\circ\text{C}$  时,  $\tau_y$  约减小  $1/4$ 。若能用此原理制备极性分子型电流变液,不但制备方法简易,也许能够获得更高剪切强度的具有应用价值的电流变液材料。

从(5)式和(6)式我们可得知影响极性分子型

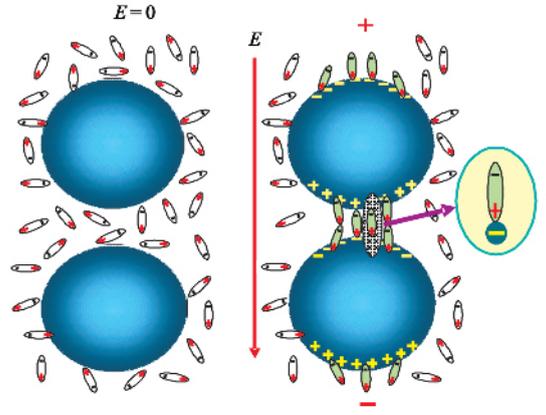


图10 液相介质包含极性分子,极性分子在颗粒间高局域电场中取向。右侧插图表示取向极性分子与相邻颗粒上极化电荷(m-e)作用

电流变液的主要因素,也就可预期其屈服强度。例如,若每对颗粒间取向的极性分子数  $N = 3$ ,取颗粒半径  $r = 15\text{nm}$ ,颗粒体积分数  $\phi = 35\%$ ,极性分子  $d = 0.3\text{nm}$ ,  $\mu = 2\text{ Debye}$ , 则电流变液的屈服强度  $\tau_y \approx 1.7\text{ MPa}$ 。由此可见,根据我们提出的极性分子取向成键模型,采取合适的制备方法,得到屈服强度达到  $\text{MPa}$  的极性分子型电流变液是有可能的。

从极性分子取向和成键模型,我们可得到以下结论:

(1)  $\tau_y \propto E$ , 即极性分子型电流变液的屈服强度和电场强度为线性关系。与我们观测到的实验结果相符。这一规律与介电型电流变液的屈服强度和  $E^2$  成正比的关系有本质区别。事实上,由(1)式  $U = \mu \cdot E_{loc} = \mu E_{loc} \cos\theta$  可知,随着电场增高,单个极性分子取向与局域电场之间的夹角  $\theta$  逐渐减小,直至极性分子取向与电场方向完全一致,达到与极化电荷作用的最大值。同时,随着电场增高,体系中更多的极性分子参加取向变化,这些过程使极性分子型电流变液的屈服强度随电场不断增大。

(2)  $\tau_y \propto r^{-1}$ 。也就是说,极性分子型电流变液屈服强度和颗粒尺寸成反比。小的颗粒不仅有助于提高其电流变液的剪切强度,而且有助于增强抗沉淀性能。而在传统电流变液中正好相反,屈服强度随着颗粒粒径增大而增大。另一方面,根据 Davis<sup>[11]</sup>关于局域电场的计算可知,颗粒间隙中产生高局域电场的条件是:颗粒的介电常数高,液体的介电常数低,颗粒为球状,且尺寸较大。而  $\tau_y \propto r^{-1}$  表示颗粒尺寸较小,对提高  $\tau_y$  有利,因此应根据颗粒和液体的介电常数等因素选择合适的颗粒尺寸。

(3)  $\tau_y \propto \mu^2 d^{-2}$  表明,极性分子型电流变液中起

决定作用的极性分子的偶极矩愈大,或极性分子的尺寸愈小,则愈有利于提高其屈服强度。且由(1)式可知,偶极矩大的极性分子能在较低的电场下发生取向作用。选择极性分子时还应考虑其他因素,易于挥发或分解的极性分子不宜使用。例如,尿素分子偶极矩大  $\mu = 4.56$  Debye,添加尿素的电流变液,可以达到高屈服强度。但实验发现其电流密度较大,并随施加电场的时间而不断增大,这可能是由于尿素易分解所致。因此,含尿素这类极性分子型电流变液难以获得实际应用。

(4)在介电型电流变液中,由于金属极板的电镜效应,使极板与颗粒的相互作用与颗粒间相互作用基本相同,在进行电流变液测量和应用时,使用金属极板是合适的。而对于极性分子型电流变液,由于金属极板上无极性分子,且界面条件与颗粒间情况不同,因此在测量和使用极性分子型电流变液时,测量方法和极板设计都必须改变,详细情况见文献[30-36]。

## 6 结束语

近年发展起来的具有高屈服强度的新型电流变液,使电流变液的研究和应用发展到一个新阶段。研究表明,在这类电流变液中起主导作用的因素是极性分子,因而我们将其定名为极性分子型电流变液。其屈服强度高,并和电场强度呈线性关系,是与传统介电型电流变液不同的新型电流变液。极性分子型电流变液源于颗粒表面极性分子在强局域电场中的取向,并与相邻颗粒上的极化电荷相互作用,这种极性分子-极化电荷作用力比极化颗粒间的作用力大得多。极性分子取向成键模型成功地解释了观察到的实验现象。这一模型也将指导制备性能更优异的电流变液材料,我们期望不久的将来会出现屈服剪切强度达到 MPa 级的极性分子型电流变液。

## 参 考 文 献

- [ 1 ] Halliday D, Resnick R, Krane K. Physics. Fourth edition. John Wiley & Sons. Inc., 1992. 2
- [ 2 ] Winslow W M. J. Appl. Phys., 1949, 20 : 1137
- [ 3 ] Block H, Kelly J P. Electrorheological fluids, 1986, GB Patent, 2 170 510
- [ 4 ] Block H, Kelly J P. J. Phys. D : Appl. Phys., 1988, 21 : 1661
- [ 5 ] U. S. Department of Energy, Electrorheological Fluids, A Research Needs Assessment Final Report, 1993
- [ 6 ] 魏辰官. 电流变技术. 北京:北京理工大学出版社, 2000 [ Wei Ch G, Technology of Electrorheological Fluids, Beijing : Beijing Institute of Technology Press, 2000 ( in Chinese ) ]
- [ 7 ] Hao T, Advances in Colloid and Interface Science 2002, 97 : 1
- [ 8 ] 周鲁卫. 电流变液. 见:陆坤权,刘寄星主编. 软物质物理导论. 北京:北京大学出版社, 2006. 第 21 章 [ Zhou L W. Electrorheological Fluids. In: Lu K Q, Liu J X eds. Introduction of Soft Matter Physics. Chapter 21, Beijing : Beijing University Press. 2006. Chapter 21 ( in Chinese ) ]
- [ 9 ] Tao R, Jiang Q. Phys. Rev. Lett., 1991, 67 : 398
- [ 10 ] Tao R, Jiang Q, Sim H K. Phys. Rev. E, 1995, 52 : 2727
- [ 11 ] Davis L C. J. Appl. Phys., 1997, 81 : 1985
- [ 12 ] Wang Z Y, Peng Z, Lu K Q *et al.* Appl. Phys. Lett., 2003, 82 : 1796
- [ 13 ] Barry J Cox *et al.* Appl. Phys. Lett., 2006, 88 : 152903
- [ 14 ] Ma H R, Wen W J, Tam W Y *et al.* Phys. Rev. Lett., 1996, 77 : 2499
- [ 15 ] Ma H R, Wen W J, Tam W Y *et al.* Advances in Physics, 2003, 52 : 343
- [ 16 ] Uejima H. Jpn. J. Appl. Phys., 1972, 11 : 319
- [ 17 ] Stangroom J E. Phys. Techn., 1983, 14 : 290
- [ 18 ] Filisko F E, Radzilowski L H. J. Rheol., 1990, 34 : 539
- [ 19 ] Conrad H, Sprecher A F. J. Stat. Phys., 1991, 64 : 1073
- [ 20 ] Zhang Y L *et al.* Appl. Phys. Lett., 1998, 73 : 1326
- [ 21 ] Zhang Y L, Lu K Q *et al.* Appl. Phys. Lett., 2002, 80 : 888
- [ 22 ] Wen W J, Huang X X, Yang S H *et al.* Nature Materials, 2003, 2 : 727
- [ 23 ] Lu K Q, Shen R, Wang X Z *et al.* Int. J. Mod. Phys. B, 2005, 19 : 1065
- [ 24 ] Shen R, Wang X Z, Wen W J *et al.* Int. J. Mod. Phys. B, 2005, 19 : 1104
- [ 25 ] Wang X Z, Shen R, Wen W J *et al.* Int. J. Mod. Phys. B, 2005, 19 : 1110
- [ 26 ] Yin J B, Zhao X P. Chem. Phys. Lett., 2004, 398 : 393
- [ 27 ] Wang B X, Zhao Y, Zhao X P. Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects, 2007, 295 : 27
- [ 28 ] Cao J G, Shen M, Zhou L W. Journal of Solid State Chemistry, 2006, 179 : 1565
- [ 29 ] Qiao Y P, Yin J B, Zhao X P. Smart Mater. Struct., 2007, 16 : 332
- [ 30 ] Wang X Z, Shen R, Sun G *et al.* to be published
- [ 31 ] Gonon P, Foulc J N, Atten P *et al.* J. Appl. Phys., 1999, 86 : 7160
- [ 32 ] Zhang L D, Zhang H F, Wang G Z *et al.* Phys. Stat. Solid A : Appl. Res., 1996, 157 : 483
- [ 33 ] Dey A, De S, De A *et al.* Nanotechnology, 2004, 15 : 1277
- [ 34 ] Israelachvili J N. Intermolecule and Surface Force. London : Academic, 2000. Chap. 4
- [ 35 ] Botcher C J F. Theory of Electric Polarization. Elsevier Scientific Publishing Co., 1973. 163
- [ 36 ] Shen R, Wang X Z, Lu Y *et al.* J. Appl. Phys., 2007, 102 : 024106