

## 知识介绍

## 电流变体的分散介质

黄伟九<sup>1</sup> 王 九<sup>2</sup> 陈波水<sup>2</sup>

(1. 重庆工学院材料科学与工程学院, 重庆 400050; 2. 中国人民解放军后勤工程学院油化系, 重庆 400016)

**摘要:** 简要介绍了电流变体中各种分散介质, 包括无机化合物、高分子化合物(天然高分子、高分子电解质和高分子半导体)、液晶及复合型材料, 并指出了分散介质在研究过程中应注意的问题。

**关键词:** 电流变体; 电流变效应; 分散介质

中图分类号: TB39

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2003)08-0062-02

## Dispersing media in electrorheological fluid

HUANG Wei-jiu<sup>1</sup>, WANG Jiu<sup>2</sup>, CHEN Bo-shui<sup>2</sup>

(1. Department of Material Science and Engineering, Chongqing Institute of Technology, Chongqing 400050, China;

2. Oil Applied Chemistry Department, Logistical Engineering College of PLA, Chongqing 400016, China)

**Abstract:** The dispersing media such as inorganic compound, macromolecular compounds (including natural macromolecules, macromolecular electrolytes and macromolecular semiconductors), liquid crystal and the composites used in the electrorheological fluid are introduced. The advantages and shortcomings of these compounds are also pointed out. Some existing problems in the study on dispersing media are mentioned too.

**Key words:** electrorheological fluid; electrorheological effect; dispersing media

大部分电流变体都是由易于极化的固体颗粒分散在非极性流体中而制得的悬浮体系。它通常由三部分组成: 分散介质, 为直径在微米数量级的颗粒, 是电流变体能否获得明显电流变效应的主要成分; 连续介质, 如硅油、植物油、矿物油和卤代烃等; 添加剂, 主要是一些极性物质, 如水或无机盐等, 这些活性物质可明显提高体系的电流变效应。自从 20 世纪 50 年代 Winslow<sup>[1]</sup>第一次使用了分散介质和连续介质形成的混合物进行电流变效应研究以来, 人们对分散介质的研究就一直没有停止过, 比较而言, 对连续介质的研究就显得不足。

## 1 电流变效应的产生机理

电流变效应的机理目前尚无精确的物理模型。通过研究电流变体的组成、结构、电学性质和力学性质的关系, 结合电流变体在电场下的微观表现以及影响电流变效应的各种因素, 人们提出了以下几种

理论: 纤维化理论、水胶理论、双电层极化理论和介电极化理论。上述几种理论, 在解释电流变效应时都还存在着不足, 有一定的局限性。变体的电流变效应的强弱与分散介质有很大关系。因此研究人员为寻求高效、价廉、稳定性好、无毒且具有良好生物降解性能的分散介质而不懈努力。

## 2 电流变体中的分散介质

目前电流变体主要分为两类: 非均相和均相电流变体。非均相电流变体是由固体颗粒分散在连续介质中形成的悬浮液, 均相电流变体则是与连续介质不相溶的极性液滴分散在连续介质中形成的乳浊液。作为分散介质的固体颗粒主要有无机化合物、高分子物质、液晶和复合型材料。

### 2.1 无机化合物

金属氧化物及其盐等无机化合物作为分散介质的品种很多, 但基本上都是离子晶型化合物, 如二氧

收稿日期: 2003-04-07

基金项目: 重庆市教委自然科学基金资助项目(010304)

作者简介: 黄伟九(1969-), 男, 博士, 教授, 从事新型润滑材料、智能材料的研究。

化硅、二氧化钛、二氧化锡、氯化亚铁、石灰石、钛酸钡、钛酸锶等<sup>[2]</sup>。此外层状或结晶硅铝酸盐(如分子筛)结构中有许多孔径均匀的通道和排列整齐的孔径,使得其比表面积很大,对极性分子特别是水有极强的吸附能力,而其结构中的金属离子,又可以在网络中自由移动,再加上它无毒,所以这些都为其具有电流变效应奠定了基础。

无机化合物作为电流变体的分散介质时,由于与连续介质的密度相差较大,导致其在连续介质中发生沉降,使电流变体性能降低和失效。此外,固体颗粒的硬度较高,还会与电极和器件表面发生磨蚀,致使电极和电流变器件寿命降低,这些缺点影响了它们的工程应用。

## 2.2 高分子物质

高分子物质与无机物相比较其优越性主要表现为:同电流变体连续介质的密度差小,分散稳定性相对较好。其次,高分子材料的硬度比常用的无机材料低,对电极、器壁的磨损小。另外高分子材料种类丰富,并且很易对其结构进行改性,这对制备出综合性能优良的电流变液更易达到目的。电流变液高分子分散介质可分为天然高分子、高分子电解质、高分子半导体材料等。

### 2.2.1 天然高分子

这类物质主要有淀粉、纤维素、葡萄糖、动物胶及其衍生物类,其结构的主要特征是含有易于极化的羟基聚多糖。实验表明这类物质作为电流变体连续相时,电流变效应要在固体微粒表面存在一定吸附水时才能表现出来。因此这类物质虽然生物降解性好,符合越来越严格的环保要求,但由于需要水的存在及在储存和使用中容易变质,即使加以化学改性,其应用前景仍不明朗。

### 2.2.2 高分子电解质

研究得较多的是聚甲基丙烯酸盐、酚醛树脂盐等,这类物质作为电流变体分散相时,同天然高分子一样,一般需要水的存在才能表现出良好的电流变效应。这是由于水的存在促进电解质分子的电离,从而有利于高分子电解质微粒在电场作用下发生极化,进而增进粒子偶极间的相互作用。研究结果发现<sup>[3]</sup>,并不是所有酚醛树脂的金属盐都可作为电流变体的分散相,不同含量的金属盐电流变体的性质是不同的,有的甚至没有电流变效应,此外这类体系的含水量一般约为2%~5%。

### 2.2.3 高分子半导体材料

这类物质的主要特点是具有大 $\pi$ 键共轭型电子

结构,非常稳定,电导率低,这就保证了聚稠合芳环体系有较大的温度使用范围,且它们易在电场中极化,定向排列成链,链的强度很大,从而使它的抗剪切应力大大提高。另外,较高的电阻率保证了低温下芳稠环易极化却不易导通,从而使流体具有较小的电能损耗。这类物质的电导率还可通过掺杂一些金属离子或金属氧化物,或在制造过程中控制温度和后处理温度等方式进行加以调控。因此,高分子半导体材料作为电流变体的分散相研究已引起了人们的高度重视。高分子半导体材料研究得较多的有聚苯胺、氧化聚丙烯腈、聚噻吩、稠环芳醌类聚合物<sup>[4]</sup>。

## 2.3 液晶

非均相电流变体由于是由两相悬浮液组成,存在着稳定性差和对电极、器壁的磨蚀。以极性液体为基础的均相电流变体,对于解决电流变体的稳定性和磨蚀性效果很好。均相电流变体的分散介质——液滴,多为极性分子,如小分子液晶、高分子液晶、铁电性高分子溶液等。某些液晶具有与传统电流变体一样的电流变效应,一般认为这是由于液晶极性分子在电场作用下分子间产生极化力,沿电场方向取向排列,致使其物理常数具有各向异性<sup>[5]</sup>。但研究表明,影响液晶电流变体效应的因素很多,还有待进一步研究。

液晶电流变体也存在着如下问题:随着电场强度的增大,虽然黏度升高较大,但缺乏抗剪切能力,没有屈服应力,电流变效应较低,为电黏性;此外,电场作用下由液态向固态转变所需的响应时间太长(液晶小分子是0.01~0.1 s,液晶高分子可能长达几小时),影响了其开发应用<sup>[7]</sup>。

## 2.4 复合型材料

电流变体复合型材料分散介质可以是不同性能的无机材料的复合、高分子材料的复合,也可以是无机材料与高分子材料的复合等。两种材料的复合主要是为了克服单一材料存在的缺点,提高电流变体的电流变效应和流体的稳定性。通常采用对粒子进行表面改性的方法,其原因在于:

①许多研究者认为,电流变效应来源于颗粒在电场中的强烈极化,其主要贡献是发生在固、液相界面处的界面极化。

②改变颗粒表面极性或负载一些柔性支链,能改善固、液两相界面的稳定性和粒子的硬度。

目前研究得最多的是有机/无机复合材料。这

(下转第67页)

作的生物活性物质混合,来自管道的空气吹向上层土壤,将挥发性污染物带到生物活性层,在生物活性层分解成二氧化碳和水。

DSM公司称,此技术在其鹿特丹(Rotterdam)特种产品基地应用得很成功,1万m<sup>2</sup>污染深度达13m的土地在1年内就完成了改造。在荷兰有2片住宅区也用了此技术。

European Chemical News, 2003, 78(2039): 21

### 脱除一氧化二氮新装置

意大利 Radici Chimica 公司将建一新的已获专利的催化装置,可以脱除己二酸生产尾气中99%的N<sub>2</sub>O。此装置到年底运转时可以处理含N<sub>2</sub>O体积分数为30%的尾气6000m<sup>3</sup>/h。己二酸生产时放出的N<sub>2</sub>O约占全球N<sub>2</sub>O排放量的10%。生产厂都在设法减少其排放,因N<sub>2</sub>O的温室气体效应比CO<sub>2</sub>大270倍。

该工艺是在多个串联床中放入过渡金属氧化物混合催化剂,于450~750℃和0.1~0.3MPa条件下将N<sub>2</sub>O分解成N<sub>2</sub>和O<sub>2</sub>。N<sub>2</sub>O尾气在不同温度串联床中逐步分解。因为只有第一个床的进料需要用循环气稀释,故设计的装置尺寸较小,气体循环系统的成本也较低。回收的反应热用以加热蒸汽。此工艺预期

比热处理法节省投资25%,运行费用每年约5万美元,主要用于更换催化剂。Radici公司称,热处理法的成本取决于天然气的价格。

Chemical Engineering, 2003, 110(2): 15

### 对臭氧无害的氟碳化合物

日本杰昂(Zeon)公司上市耗臭氧系数(ODP)为零的新氟碳化合物溶剂和半导体干蚀剂。溶剂 Zeorora-H 为七氟环戊烷(C<sub>5</sub>H<sub>3</sub>F<sub>7</sub>),为不燃性溶剂,可用于涂料、反应介质和工业清洗溶剂。蚀刻剂 Zeorora-ZFL58 为八氟环戊烯(C<sub>5</sub>F<sub>8</sub>)。

该制备技术是与日本材料与化学工业研究所(National Institute of Materials & Chemicals Research)共同开发的。这2种物质都是从七氟氯环戊二烯合成的。加氢/脱氯化氢一步反应,氯的脱除用的是专利催化剂、温度160~250℃、压力0.1MPa。

这2种产品的全球变暖潜能(GWP)相当小,Zeorora-ZFL58和Zeorora-H的大气生命期(即将其浓度降至1/e所需时间)分别为1年和3.4年。Zeon公司已开始在250l/a的半工业化装置中生产这2种产品。Zeorora-H售价为50美元/kg,但未透露Zeorora-ZFL58的价格。

Chemical Engineering, 2003, 110(2): 15

### 湿法甲烷化工艺

日本安宅建筑工程公司(Ataka Construction & Engineering Co.)开发成功用第二步湿法甲烷化工艺将城市垃圾或食品加工废料制成甲烷。据悉其投资比普通一步湿法甲烷化工艺少一半,一步湿法甲烷化要用水与废料混合以达到工艺所要求的浓度。

安宅工艺是先将废料粉碎,在增溶罐中于55℃下与水混合形成“牛奶”状均匀混合物。牛奶状混合物进入甲烷化罐,于35~36℃下发酵产生含60%~65%甲烷和CO<sub>2</sub>的生物气,气体从罐顶放出,发酵液和残渣从罐底回收。除去残渣后的液体返回混合罐稀释废料,避免用新鲜水稀释。故此工艺用水量只有普通工艺用水的一半。

通常的一步法甲烷化是在35~55℃下进行,增溶和甲烷化是在同一个容器中进行。而安宅工艺将此操作步骤分开,故能在35℃下更有效地进行反应,且可使不需要的副产氨降至最少。每吨废料可生产100~180m<sup>3</sup>生物气,并副产45~80kg混合肥料。根据安宅公司的计算,处理食品加工废料3~4t/d的装置要投资8.34万美元。

Chemical Engineering, 2003, 110(2): 17

(上接第63页)

类材料一般具有核/壳结构,它由导电性良好的材料为核,外部包覆一层绝缘或介电性能良好的膜(一般为高分子物质)组成。这2种材料复合形成的新型电流变体连续介质可集无机电流变材料的强电流变效应与高分子聚合物材料的密度、硬度调节保护功能于一体。例如,高分子聚合物可调节无机材料的密度,改善电流变体的分散稳定性。依靠柔软高分子聚合物链段的形变,还可减轻复合粒子中无机微粒对电极、器壁的磨损。关于这方面的研究目前有很多,总的看来有机/无机复合材料对于提高电流变体的电流变效应、降低电流变体的漏电流密度很有效,但是复合粒子在电流变体中的稳定性还存在问题,如用直接聚合法在二氧化硅表面包覆一层密度低的有机共聚物复合粒子,其抗沉淀性能在150h左右<sup>[6-7]</sup>,离实际工程应用还有相当大的距离。

此外还有采用掺杂方法制备电流变体复合粒子分散介质,如在掺碳二氧化钛、稀土掺杂聚苯撑分散介质等<sup>[8-9]</sup>,都具有较好的电流变效应。

### 3 结语

直到目前为止,具有实际应用价值的电流变体

还寥寥无几,这可能与研究人员过于注重分散介质的研究而忽视连续介质的研究有一定的关系。因此在研究和开发新型分散介质的同时,应加强对连续介质的研究,特别要加强研究分散介质与连续介质的配伍性,探寻这2类介质的作用规律,以利于在理论的指导下进行电流变体的开发工作。

### 参考文献

- [1] Winslow W M. [J]. J Appl Phys, 1949, 20: 1137 - 1140.
- [2] Weiss K D, Carlson J D. [J]. Journal of Intelligent Material Systems and Structures, 1993, 4(1): 13 - 34.
- [3] 杜善义,冷劲松,王殿富.智能材料系统和结构[M].北京:科学出版社,2001,79 - 81.
- [4] 官建国,谢洪泉. [J]. 高等学校化学学报, 1995, 16(9): 1457 - 1461.
- [5] Yang I K, Shine A D. [J]. J Rheology, 1992, 36: 1079.
- [6] 罗春荣,李焱,赵晓鹏,等. [J]. 材料工程, 1999, (5): 36 - 38.
- [7] 赵晓鹏,尹剑波,向礼琴. [J]. 材料研究学报, 2001, 15(3): 308 - 312.
- [8] 董岩,朱以华,匡继. [J]. 中国粉体技术, 2001, 7(2): 9 - 12.
- [9] 邱关明,张照,严长浩. [J]. 中国稀土学报, 2001, 19(1): 12 - 16.

■