

知识介绍

导电聚苯胺在电流变液中的应用

赵立群^{1,2} 于 智^{1,2} 侯维敏² 牛继辉² 王长松² 翟玉春¹

(1. 东北大学材料与冶金学院, 辽宁 沈阳 110004;

2. 沈阳化工学院材料科学与工程学院, 辽宁 沈阳 110142)

摘要: 简述了电流变液的研究现状, 着重介绍了含聚苯胺粒子电流变液的应用现状及发展前景。**关键词:** 电流变液; 导电高分子; 聚苯胺; 应用

中图分类号: TQ316.6; 0631.23

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2004)12-0060-03

Application of conductive polyaniline in electrorheological fluid

ZHAO Li-qun^{1,2}, YU Zhi^{1,2}, HOU Wei-min², NIU Ji-hui², WANG Chang-song², ZHAI Yu-chun¹

(1. Institute of Material and Metallurgy, Northeast University, Shenyang 110004, China;

2. Institute of Material Science and Engineering, Shenyang Institute of Chemical Technology, Shenyang 110142, China)

Abstract: The recent research situation of electrorheological fluid is reviewed, especially the current application and the prospect of electrorheological fluid based on polyaniline are introduced.**Key words:** electrorheological fluid; conductive polymer; polyaniline; application

在现实生活中,存在着许多流变现象,即在某种因素影响下液体变稠,直至固化。例如胶水本来是一种黏性较大的液体,在失水或加温后,可逐渐固化,但由于固化过程缓慢且具有不可逆性,使得这种应用有很大的局限性。若这一过程能够实现快速、可逆,甚至可控,在工程上就有巨大的应用前景。在 20 世纪 30 年代诞生的电流变学,是固体物理、胶体、表面化学、电磁学、电化学、机械工程、高分子材料等多学科的新兴交叉学科,而使这门学科应用于实践的基础和关键就是开发、研制一种在电场作用下能引起流变的电流变液。

1 电流变液的研究现状

自从 Winslow^[1]发现某些亲水性粒子的悬浮液能产生电流变(简称 ER)现象以来,人们就发现电流变液的配方对其电流变效应有重要的影响。由于电流变液对电场响应速度极快(ms 级),且能在介于固液属性间进行可控、可逆、连续的转变,因而在机械工程领域有广泛的潜在应用,是最有潜力的人工智能材料和最高效的机电一体化智能流体。如将其用来制造离合器、减震器、制动器等,有可能使诸如交通工具、液压设备、机械制造业、机器人工业、传感器技术等许多领域发生革命性的变化。美国能源部的

报告^[2]曾预测,如果电流变液在工程应用方面取得突破,其产生的经济效益每年可达数百亿美元。

目前,国内外报道的电流变液数量很多,但是,由于目前开发的电流变液存在物化性质不稳定、零场黏度过大、屈服应力过小、临界场强过大以及温度适用范围小等问题^[3],综合性能指标还不能达到工程应用的要求,所以电流变技术一直没有商业化。

电流变液主要有 2 类:一类是含水电流变液,如以无机非金属纤维素衍生物及聚电解质等为固体粒子的电流变液,是研究较早的一类电流变液,大多含有作为活性添加剂的水或其他极性液体(如乙醇、二乙胺等),其中以无机非金属盐(结晶或层状无机盐,如硅铝酸盐等)为固体粒子。含水电流变液具有制备简单、机械性能好、无毒、价廉和抗沉降性好等特点,但因其体系稳定性和耐用性差、能耗高、易产生介电击穿以及设备易腐蚀等问题而不能实用。另一类是无水电流变液,其固体粒子为金属材料 and 有机聚合物等。金属材料颗粒有较强的电流变性,但密度较大。为克服其密度大、易沉降的缺点,日本已研制成功空心的金属微珠,但其表面绝缘层仍很容易被磨蚀。近年来开发了一系列不需水和添加剂的高活性无水电流变液,其中的固体粒子多为有机半导体聚合物,如聚苯胺、聚吡咯、苯醌自由基聚合

物^[4-7]以及聚合物固体电解质^[8],此类电流变液具有密度小、易进行分子设计、粒子尺寸可控、电导率和介电常数可调以及屈服应力较大、响应快、耐磨蚀等特点,同时因为不需要水作为活性物质,因此克服了含水电流变液的诸多缺点,具有较宽的工作温度范围,已成为新的研究热点。在众多的有机半导体聚合物中,导电聚苯胺因具有良好的稳定性、较低的制备成本、适宜的密度以及可通过掺杂度来调节其介电常数和电导率等优点,最有希望成为研制高活性、低能耗电流变液的固体粒子。在电流变液研究中,人们还很重视单相电流变液,比如对弥散在溶剂中的液晶高分子电流变液的研究。实验证明,有的液晶电流变液在 3 MV/m 的电场强度下法向应力接近 7 kPa^[9]。单相液晶电流变液可避免沉积现象和与水有关的问题,虽然响应时间过长,但仍很有应用前景。

经过近 20 年的研究,在电流变液材料性能、电流变机理和应用等方面都取得了很大的进展。开发应用于两相电流变液体系的新型悬浮粒子,研制采用有强电黏效应的基础液的两相电流变液、由液晶高分子组成的均相电流变液和电磁流变液将是高性能电流变液今后研究的重要方向。

2 聚苯胺在电流变液中的应用

2.1 聚苯胺及其特性

本征态聚苯胺为暗铜色粉末,电导率仅 1.7×10^{-9} S/cm。聚苯胺具有独特的掺杂特性,掺

(上接第 59 页)

平台。目前,通过技术转让,杜邦有 10 多种专利技术在中国近 20 家科研及生产设施中得以应用。杜邦在华的合资企业也积极开展科技活动,上海杜邦农化有限公司每年投入销售收入 5% 以上的资金用于新产品开发设施和生产装置的技术改造。

除了在企业内部进行科研活动外,杜邦积极与我国有关部门、科研机构和企业开展科研合作,资助研究工作。杜邦在华所支持的技术交流项目涉及汽车产品、聚合物产品、电脑三维模拟技术和生命科学等领域。在中国设立“杜邦科技创新奖”,这是杜邦与中国科技界共同发展战略的又一举措,表明杜邦公司在投资中国工业发展的同时,重视加强与中国科技界的合作,以期与中国共同实现科技的创新突破。

化学工业是很多国家的支柱产业,同时也是一

杂态聚苯胺为部分结晶的墨绿色粉末,电导率可达 10 S/cm,进入了弱导体的范围。通过控制掺杂度,聚苯胺电导率可从绝缘体状态连续地变化到金属导体状态,即其介电常数 ϵ_p 和电导率 σ 均可按需调整^[10]。

2.2 应用于电流变液中的可能性

研究发现,在两相电流变液中,当固体粒子的电导率过大时,会使漏电流密度增大、能耗大、温度升高,从而使电流变液失效;而当其电导率过小时,响应时间又会变长。因此要选择一种具有合适电导率的固体粒子。由于聚苯胺粒子的介电常数 ϵ_p 和电导率 σ ^[11]可通过酸碱掺杂-去掺杂来调节,调节后可使粒子有足够高的介电常数 ϵ_p ,而 ϵ_p 越高、极化强度越高,电流变效应就越强,且调节后还能使粒子有合适的电导率。聚苯胺粒子能在很宽的工作范围内保持良好的化学、物理稳定性和热稳定性^[12],且无毒,对接触材料无腐蚀性。聚苯胺粒子的密度与通常使用的分散介质——绝缘油的密度相近,可有效防止固体粒子沉淀,能够使电流变液保持良好的稳定性和耐久性。因此用聚苯胺粒子分散在介电油中组成的无水电流变液已成为人们研制高活性、低能耗电流变液的首选。

2.3 聚苯胺电流变液的研究现状

自从 Block 等人发现聚苯胺可制得无水电流变液^[13-17]以来,国内外学者便相继展开了对含聚苯胺粒子的无水电流变液的研究,主要集中在以经碱处理的聚苯胺均聚粒子作为分散粒子,采用不同的

个污染大户。化工产品加工、贮存、使用和废弃物处理等各个环节都有可能产生大量的有毒物质而影响生态环境、危及人类健康。近几十年来,全世界严重的化学品环境污染事件频频发生。杜邦公司却一直保持着骄人的安全记录:安全事故率比工业平均值低 90%,杜邦员工在工作场所比家里安全 10 倍,超过 60% 的工厂实现了“零”伤害率。

有关资料显示,家族企业的平均寿命为 24 年,恰好与企业创始人的平均工作年限相同。有 30% 的家族企业可以传到第 2 代手中,其中有不到 2/3 的企业能够传到第 3 代,后者中大约 13% 的企业能够传出第 3 代。杜邦公司在科学技术、组织结构和市场开发的锐意创新,不断强化企业的核心竞争能力,使得杜邦公司历经 200 年而不衰,至今仍焕发着勃勃生机。探索杜邦公司的可持续发展之道对我国企业树立科学的发展观有着重要的现实意义。■

分散介质制备无水电流变液以及将聚苯胺粒子制成复合粒子,以减少其电流变液的漏电流密度,并提高电流变液活性等方面。

2.3.1 利用分散介质改性聚苯胺

由于分散介质对电流变液的性能有很大影响,因此分散介质的选择非常重要。分散介质要有较低的介电常数和电导率、较高的击穿电压、高沸点和低凝固点、低黏度、与固体分散粒子相匹配的密度、良好的化学稳定性及疏水性、无毒,且价格低廉。以经碱处理的掺杂态聚苯胺粒子作为分散粒子^[18],采用不同的分散介质,如 20# 变压器油^[12]、氯化石蜡油^[19](CPO)、乙基硅油(PDES)^[11,19]、液体石蜡^[19](PO)、硅油^[11]来制成各种无水电流变液。官建国等^[19]的实验表明,用 CPO 作为分散介质组成的电流变液活性较用 PDES 或 PO 的高,这是由于 CPO 的密度与聚苯胺粒子密度非常接近,因而所得的电流变液稳定性非常好,但 CPO 黏度大,会限制电流变液的工作范围。

2.3.2 将聚苯胺粒子制成复合粒子来改性

将聚苯胺粒子和其他有机或无机材料制成新型复合粒子,具有很强的可设计性,是最有可能获得高性能电流变液悬浮粒子的改性方式^[20]。官建国等人的研究表明^[21-22],使用聚苯胺复合粒子制备的电流变液在电性能和机械性能上比无机粒子和聚苯胺均聚粒子体系有大幅度的提高;他们通过系统地比较性质不同的绝缘层物质(如聚乙烯醇、聚甲基丙烯酸甲酯、聚苯乙烯)对聚苯胺复合粒子电流变性能的影响,提出要通过复合手段提高聚苯胺粒子的电流变性能。选择能与聚苯胺产生较强相互作用力或黏附力的绝缘物质与聚苯胺复合(包括表面接枝共聚或共混),因为二者有化学键连接或形成氢键等。谢洪泉等^[23]用丙烯酸酯接枝聚苯胺,在增加屈服应力的同时还可降低漏电流密度。官建国等^[21]还将干燥的掺杂型聚苯胺粒子用浓氨水非平衡反掺杂,由于浓氨水中铵离子半径较大,倾向于在聚苯胺粒子表面发生去质子作用,降低粒子表面的电导率,形成一绝缘壳层,可得到电导率较小而介电常数较大的聚苯胺粒子。他们所配成的电流变液在 2.8 MV/m 电场下屈服应力增至 16.5 kPa,漏电流密度降至 0.027 A/m²。最近,韩国学者 M.S.Cho 等与美国学者一同研制了用含离子基团的聚苯胺共聚物作为分散粒子的电流变液^[24],其中含有的离子基团可使聚苯胺粒子达到较大的介电常数,从而提高电流变液性能。Pollack 的研究^[25]表明,用高分子质量

的多聚糖涂在聚苯胺粒子表面,既可减少电流变液的漏电流密度,又可提高电流变液的活性。

3 聚苯胺电流变液的应用前景

由于聚苯胺具有优异的性能,因而成为开发高性能电流变液悬浮粒子材料的研究重点。但研究发现,含聚苯胺粒子的电流变液还存在一些不足,如因粒子的介电常数不够高、极化强度不大,故获得的电流变液电流变效应不够强,漏电流密度大;由于聚苯胺粒子较柔软,使得电致屈服应力不够,机械性能难以保证等。目前,各国学者在克服这些不足方面已经取得了一些突破性进展^[26]。人们在聚苯胺粒子表面涂覆绝缘层,用于降低漏电流密度,采用核壳分散聚合法在粒子表面覆盖一层离子基团,用于提高介电常数等。

在聚苯胺粒子的改性方面,可以通过分子设计制成各种聚苯胺复合粒子来满足性能上的要求。这种复合粒子的芯部可由聚苯胺粒子制成,芯部最好是球状的,然后采用吸附金属离子或采用核壳分散聚合法在粒子表面覆盖一层离子基团,使其介电常数升高,再于最外层涂覆绝缘层,使其漏电流密度减小,电流变效应提高,使聚苯胺粒子的屈服应力提高也是今后的研究方向。目前国内外已知最好的电流变液的性能与工程应用要求还存在很大差距,因此电流变液的研制仍是今后电流变技术发展中的核心问题。

参考文献

- [1] Winslow W M. [J]. *J Appl Phys*, 1949, 20(12): 1137 - 1140.
- [2] US Department of Energy. *Electrorheological Fluids, A Research Needs Assessment Final Report*[R]. Washington DC: US Government Printing Office, 1993.
- [3] 李春洲. [J]. *化工进展*, 1994, 13(5): 36 - 39.
- [4] Block H. [J]. *Poly Prepr*, 1994, 35(2): 371 - 372.
- [5] Xie Hongquan, Guan Jianguo. [J]. *Angew Makromol Chem*, 1996, 235: 21 - 34.
- [6] Xie Hongquan, Guan Jianguo, Guo Shiquan. [J]. *J Macromol Sci Phys B*, 2001, 40(2): 201 - 209.
- [7] Block H, Kelly J P, Qin A, et al. [J]. *Langmuir*, 1990, 6(1): 6 - 14.
- [8] Bloodworth R, Wendi E. [J]. *Polym Prepr*, 1994, 35(2): 355 - 356.
- [9] Yang I K, Shine A D. [J]. *J Rheology*, 1992, 36: 1079 - 1088.
- [10] 王利祥, 王佛松. [J]. *应用化学*, 1990, 7(6): 1 - 5.
- [11] 官建国, 谢洪泉. [J]. *应用化学*, 1995, 12(3): 32 - 35.
- [12] 苏光耀, 高德淑, 张长青. [J]. *电化学*, 1997, 3(3): 325 - 329.
- [13] Block H, Kelly J P. *Electrorheological fluids*[P]. US 4687589, 1987 - 08 - 18.

(塘尻工場)试生产,并开始对外提供试用样品。

混合动力汽车与风力发电的普及、工作机械订货的恢复等因素导致控制电动机旋转的反相装置市场规模扩大。反相器装置的中心部件即动力组件的市场规模 2003 年扩大 6.5% (2003 年约为 90 亿日元),今后将以 10% 以上的年增长率增长。同和矿业公司制造并销售用于动力组件的金属陶瓷制电路板,并进行了下一代产品的开发。与传统的方法用钎焊将电路板和放热基板接合到一起不同,新结构基板用独创的制法用陶瓷与铝将电路板和放热基板一体成型。与传统制品相比,新制品对温度的急骤变化的耐久性和可靠性得到提高,同时能满足顾客简化工序和无铅化的要求。此外,新制品由于使用铝,与使用铜基板相比,可大幅减轻质量。生产能力(样品)为 5 000 ~ 10 000 台/月,预定 2005 年将增至 10 万台/月。该公司正在日本和其他国家提出专利申请,包括基本专利 50 件以上,一部分已登记注册。

化学工业时报(日),第 2537 号:2-3

具有橡胶弹性、形状记忆性的特殊结构的聚合物

日本大阪市立大学(大阪市立大学)圆藤研究室以二巯基化合物 1,4-二氢-2,3-二苯并硫烷(XDS)为原料单体,成功合成空间受阻型互锁聚合物聚索烃。此聚合物即使不加硫也显示橡胶弹性,此外还有形状记忆特性,预期可用作新合成橡胶和医疗用形状记忆聚合物等。

无化学键,由环状分子互锁成链状的化合物统称索烃,如有 2 个环则称[2]索烃。聚索烃是多个环状分子复杂连结成的特殊结构高分子,其合成难度大,被认为是未开拓的领域,但预期其特殊结构可能产生特殊功能。此聚合物合成中使用 XDS,不用引发剂,只要加热到共熔点就能将原料变成高分子。这种聚合物

还具有开环聚合成分子质量较低环状聚合物索烃的结构。

一般的橡胶通过加硫才能显现橡胶弹性,但用 XDS 合成的聚合物由于形成互锁结构,即使不加硫也可显出橡胶弹性。此外,这种聚合物还有形状记忆特性。用它制成的试片加热到 60℃ (高于其玻璃转化温度)时变形,保持这样的形状冷却到室温,这种形状仍可保持,但再次加热到 60℃,则立即回复到原来的形状。在高于其熔点(95℃)的 100℃,即使大幅变形,也能快速回复到原来的形状。

化学工业时报(日),第 2538 号:1

用于高耐热性碳纤维增强塑料的聚酰亚胺

日本宇部兴产株式会社(宇部兴产)接受技术转让方美国航空航天管理局(NASA)供给高耐热性复合材料用的聚酰亚胺(PETI-330),并开始制造和销售。

PETI-330 熔融流动性优良,成本较低,可用压铸法(RTM)成型加工,有极好的耐热性,最适合用作碳纤维增强树脂复合材料(CFRP)。CFRP 的碳纤维织物浸渍树脂固化,固化物质量轻、强度高,故可用作飞机的机身和喷气发动机、人造卫星、火箭、航天飞机等铝合金材料的替代品,复合材料用的树脂现在主要使用环氧树脂,但其耐热性有限,故考虑使用聚酰亚胺树脂替代环氧树脂。但是,现在开发的 CFRP 使用的聚酰亚胺树脂耐热性和机械特性(韧性)并不好,CFRP 成型困难,成本高,故只限于特殊用途。PETI-330 与环氧树脂相比,最高使用温度达 100℃ 以上,长时间(1 000 h)使用也可以承受,用其制得的 CFRP 成型容易,兼具耐热性与韧性,固化前树脂的熔融黏度低(288℃ 时 < 10 Pa·s),且稳定,故适于 RTM 法成型加工。固化时间为 1 h,且不需后固化。一旦固化,作为玻璃转化温度为 330℃ 的 PETI-330 不仅可替代铝合金,而且预期还可用于 CFRP 替

代钛合金件。宇部兴产公司还着眼于航空航天飞机用的高耐热 CFRP 市场,与日本宇宙航空研究开发机构(JAXA)共同开发与 PETI-330 不同的高耐热性聚酰亚胺。主要原料即非对称型苯基四羧酸二酐(BPEPA)由宇部公司的化学工厂合成,另一种主要原料苯乙基邻苯二甲酸酐(PEPA)由マナック公司供应。目前已经建立 5 t/a 的产品树脂生产线。为适应航天飞机主要制造公司的要求,计划 2004 年生产 1 ~ 2 t,销售额为 3 亿日元,3 年后达到 30 亿日元。

化学工业时报(日),第 2538 号:2

能结合光泽材料的粉末丙烯酸涂料

日本涂料株式会社(日本ペイント)成功实现铝钛等光泽材料附着粉末粒子的磷酸盐表面处理型粉末丙烯酸涂料的批量生产,从 2004 年 7 月 1 日起开始“多彩ピリエーションメタフィール”的商品销售。该涂料可消除传统的光泽材料的缺点,即不产生涂装的颜料深浅不均匀的问题。

传统的光泽粉末涂料只是干混光泽材料,喷涂时粉末涂料与光泽材料容易分离,使涂装颜色深浅不均匀。此外,由于未喷附于涂料的光泽材料含量发生变化,还有再使用时光泽度下降的缺点。新产品用固结剂将铝片、珠光云母和玻璃片等光泽材料固着于粉末涂料表面,故不会发生涂装颜色深浅不均匀的情况,涂层致密均一,光泽度高,光泽材料不游离,保持固着状态。迄今,由于涂装颜色深浅不均匀,故使粉末涂料不能用于涂装,现在新产品可用于大型部件的涂装,零售价格为 2 500 ~ 3 000 日元/kg。该公司计划 2004 年销售额达到 4 亿日元(销售量达 180 t),2006 年销售额达到 9 亿日元。现在该公司在日本国内粉末涂料市场中约占 30% 的份额。

化学工业时报(日),第 2540 号:4

(上接第 62 页)

- [14] Blackwood K M, Block H. [J]. Trends Polym Sci, 1993, 1(4): 98 - 103.
- [15] Block H, Blackwood K M, Akhavan J, et al. [J]. Polym Prepr, 1994, 35(2): 371 - 372.
- [16] Webber R M. [J]. Polym Prepr, 1994, 35(2): 387 - 389.
- [17] Katsikopoulos P V, Zukoski C F. [J]. Polym Prepr, 1994, 35(2): 385 - 386.
- [18] 吴水珠, 沈家瑞. [J]. 材料研究学报, 1996, 10(6): 657 - 662.
- [19] 官建国, 刘承美, 过俊石, 等. [J]. 高分子材料科学与工程, 1996, 12(6): 118 - 122.
- [20] 苏恺, 张惠珍, 李秀娥, 等. [J]. 化学物理学报, 2001, 14(5): 575 - 580.
- [21] 官建国, 谢洪泉, 过俊石. [J]. 高等学校化学学报, 1995, 17(6): 965 - 967.
- [22] 官建国, 马永梅, 王长胜, 等. [J]. 高分子学报, 1997, (3): 277 - 282.
- [23] Xie Hongquan, Guan Jianguo, Guo Junshi. [J]. Appl Polym Sci, 1997, 64(8): 1641 - 1647.
- [24] Cho M S, Kim J W, Choi H J, et al. [J]. Colloid Polym Sci, 2000, 278(1): 61 - 64.
- [25] Pollack R A. [J]. Polym Preprints, 1994, 35(2): 373 - 374.
- [26] 吴水珠, 沈家瑞. [J]. 高分子通报, 1995, (3): 170 - 173. ■