

聚合物电流变体

吴水珠 沈家瑞

(华南理工大学高分子材料科学与工程系, 广州, 510641)

提要 本文概述了电流变体的发展情况、电流变机理、电流变效应的影响因素及聚合物电流变体的研究现状, 并介绍了电流变体的组成及其在机械制造、自动控制等领域的应用前景。

关键词 电流变体, 电响应材料, 聚合物

电流变体(Electrorheological Fluid)也叫电场致流变体, 是指在低介电常数的液体中, 加入一定尺寸、具有较高介电常数的颗粒, 使其成为悬浮液或分散液^[1]。在电场作用下, 该体系的表观粘度大幅度增加, 甚至转变为不可流动的固体, 这种转变过程速度快(其对电场的反应速度在毫秒级)且具有可逆性。电流变体的这种特性使之成为一种新型智能材料, 将它用于自动控制体系中, 作为电子控制和机械执行系统的联接纽带, 可实现动力的高速传输和准确控制。

1 电流变体的发展概况

早在19世纪末, Duff就发现了电流变现象^[2]。1932年Bjornstahl报道了悬浮液的电流变效应^[3]。1947年美国的Winslow发现一些颗粒(如硅、炭、硫酸钙、淀粉等)在油相中形成的悬浮液具有电流变性^[4], 而且这些电流变体符合宾汉流体行为, 即施加的应力超过屈服应力时, 体系才开始流动。同年Winslow就电流变体的制法申请了专利^[5], 因此电流变体也被称作Winslow流体。此后, 由于电流变体在实际应用中仍存在不少困难, 对它的研究一直未受到重视。直到1967年Klass和Martinek发表了一系列电流变体的研究论文之后, 电流变体才逐渐为人重视^[6,7]。80年代以来, 电流变体的研究得以广泛开展^[1,8], 研究对象也由无机颗粒悬浮液扩展至有机颗粒悬浮液, 而其中聚合物颗粒悬浮液的研究开发尤其引人注目。

无机颗粒电流变体(如硅、金属氧化物等)在实用方面的主要问题就是具有磨损性, 由于

无机颗粒较坚硬, 在使用过程中, 易将金属电极磨损, 磨下的碎屑又会使电极短路, 而采用聚合物颗粒的电流变体(一般称之为聚合物电流变体)则不存在磨损性这一问题^[9]。

最近, Block等人还发现一些导电聚合物(如聚苯胺、聚吡咯等)可制得无水电流变体^[10], 这样就可克服一般电流变体中须加入水而带来的使用温度有限及功率耗散大等问题。

目前, 聚合物电流变体的研究已进入实用阶段, 国外(尤其是美国、日本)每年都有大量专利文献问世。

2 电流变机理

对于电流变现象, 一般认为符合纤维化理论, 一些实验结果亦与之相符^[11,12]。

纤维化理论认为电流变过程是在电场作用下悬浮颗粒沿电场方向排列成链状, 该过程如图1所示^[11]。电场作用前, 悬浮颗粒杂乱排列, 电场作用下, 悬浮颗粒沿电场方向形成链状结构。在较稀悬浮体系中, 这一结构变化可在显微镜下直接观察到, 而且, 在交变电场中亦可观察



吴水珠 女, 1968年生于福建省龙岩市。1990年毕业于天津大学应用化学系高分子化工专业。1993年毕业于天津大学研究生院, 获工学硕士学位。1994年至今攻读博士学位, 从师于华南理工大学高分子材料科学与工程系沈家瑞教授, 主要从事离子聚合物方面的研究。

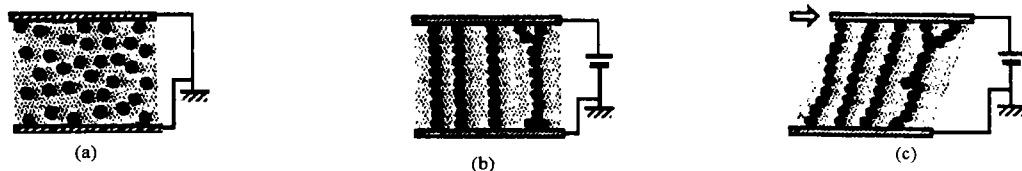


图1 电流变体纤维化机理示意图
(a) 未施加电场;(b) 施加电场;(c) 电场下流动

到该结果^[4,12,13]。

纤维化理论还认为,流体电流变效应的程度(即流体粘度变化的程度)是由链结构的强度决定的,而后者又取决于悬浮颗粒间的相互作用力(静态时主要表现为颗粒间的极化力)的大小。在电场中,颗粒的聚集尺度(链长)是其相互作用力的直接反映。在实验中发现^[14,15],链长随电场强度和悬浮颗粒浓度的增加而增大、随电场变化频率的提高而变短。这些相互关系正好符合电场中颗粒的极化力公式^[13],即:

$$F_p = \frac{6\epsilon r^6 E^2}{\rho^4}$$

式中 ϵ ——颗粒介电常数;
 r ——颗粒直径;
 E ——电场强度;
 ρ ——颗粒间距离。

实验中链长随频率提高而变小一般认为是由于颗粒无足够时间极化所致^[16]。

通过实验还发现^[12],颗粒链结构在低应力下发生变形[如图1(c)所示],至一定应力时才破裂,流体随即流动。链结构所能承受的这一应力称为屈服应力,链结构的这一行为符合宾汉流体模型。

另外,Klingenberg 等还发现只有当流体浓度在一临界值以上时,才有屈服应力,即流体才具有电流变效应^[17]。该现象符合纤维化理论,因为纤维化理论认为电流变体中纤维长度(链长)随浓度加大而增大,只有当纤维长到足以架接两电极时(临界浓度),流体才产生电流变现象。

除纤维化理论以外,还有人提出离散颗粒

排列理论(Alignment of Discrete Particles)^[18]以及双电层相互作用理论(Electric Double Layer Interaction)^[19],但这些理论的缺陷较多,影响不大。

3 电流变体的组成

电流变体一般由连续相(分散介质)、悬浮颗粒(被分散相)和添加剂组成。

连续相通常采用不导电油性液体,Stangroom 认为理想的连续相应具备憎水性、低粘度、高沸点、低凝固点、高阻抗及高介电强度等特性^[20]。常用的连续相有硅油、矿物油及改性硅油等,其介电常数在 2 和 15 之间。

通常使用的添加剂有水、表面活性剂等。在一些电流变体中,必须加入水才能引发电流变效应,然而由于水的引入,体系温度过高会使水分蒸发,因而限制了电流变体的使用温度,另外,水的存在会引起介电击穿、腐蚀及功率耗散大等问题^[21]。表面活性剂的引入是为了提高悬浮液的稳定性,也有人认为表面活性剂在悬浮颗粒间会形成介晶胶束桥架,这样可能会提高电流变效应^[22]。还有人发现在电流变体中加入无机盐可提高其电流变活性^[23]。另外,有人利用一些极性液体(如乙醇、乙二醇、二甲胺、甲酰胺等)来代替水作为添加剂,以引发电流变效应^[24]。

悬浮颗粒是电流变体的主体,为了使电流变效应更加显著,按照电场中颗粒的极化力公式,悬浮颗粒应有较大的介电常数以及较大的粒径。在聚合物电流变体中,聚合物悬浮颗粒可以采用分散聚合或悬浮聚合合成直径在

0.1~100 μm 之间的聚合物微球,也可以将大块聚合物碾磨得到。而要实现电流变效应,要求聚合物颗粒的介电常数较高(2~40 之间),为了得到较高的介电常数,需要聚合物中带上一定数量的离子基团,所以除了直接合成离子聚合物之外,也可以采用核/壳分散聚合法在聚合物颗粒表面覆盖一层离子基团。此外,使用吸附有金属离子的聚合物也是一种可行的方法。通过以上途径,都可使介电常数达到要求^[1,25,26],

4 聚合物电流变体的研究现状

在聚合物电流变体中,悬浮颗粒可以是聚电解质(离子聚合物)、吸附离子的聚合物或聚合物半导体。近年来人们所研制的聚合物电流变体,若按悬浮颗粒的不同,可分为以下几类。

4.1 聚苯乙烯类^[27~29]

这类物质主要指表面带有离子基团的聚苯乙烯或交联聚苯乙烯,如磺化聚苯乙烯或季胺化聚苯乙烯、磺化苯乙烯(或甲氧基苯乙烯等)-二乙烯基苯-聚乙烯醇共聚物、季胺化苯乙烯-二乙烯基苯-甲醛共聚物。另外,还有采用“核/壳”分散聚合法在聚苯乙烯颗粒上包上聚丙烯酸盐,制得表面带有羧酸根离子的悬浮颗粒。由于这类物质的组成与离子交换树脂相似,所以有人直接将离子交换树脂碾磨成微米级大小的颗粒用于电流变体中。

4.2 聚丙烯酸酯类^[30~32]

利用“核/壳”乳液聚合或分散聚合法,可制得内层为聚丙烯酸酯、外层为聚丙烯酸盐、大小在微米级的悬浮颗粒。这种方法制得的悬浮颗粒其粒径大小均匀,在电流变体中稳定性好,并可直接将合成得到的分散液用作电流变体,不需要另外的分散和稳定过程。

4.3 有机硅类^[33,34]

这一类物质包括有机硅离聚体和非离子型有机硅聚合物。有机硅离聚体难以利用分散聚合法得到,故一般先制得大块离聚体,再加以碾磨得到颗粒。也有人将带有氨基的聚硅氧烷溶于丙酮中,强烈搅拌下与硫酸反应,这样既达到

了形成离子聚体的目的,又得到了聚合物颗粒^[33]。

4.4 多糖类^[35,36]

天然高分子多糖结构中带有羟基等其他官能团,使其具有较高的介电常数,也能使其形成离聚物,将它们碾磨得到细小颗粒,即可用于电流变体中。多糖类物质主要包括纤维素、壳聚糖、淀粉及它们的衍生物如羧甲基化产物。值得一提的是壳聚糖羧甲基化产物——羧甲基化壳聚糖,其制备方法简单、原料易得,且有很强的吸附力,能吸附金属氧化物而使其介电常数有较大地提高,是一种极有前途的制造电流变体的材料^[35]。

4.5 其他

除上述几大类外,还有吸附金属离子的聚酰胺类^[37]、多羟基酚醛树脂^[38]、经碱处理的聚苯胺^[39]、聚(偏二氟乙烯-三氟乙烯)共聚物^[40]、聚吡咯^[10]、聚合物半导体(如蒽醌、茈醌及菲醌自由基聚合物)^[1,16]。

综上所述,制备聚合物电流变体悬浮颗粒的关键在于制得的颗粒具有较大的介电常数以及具有适当的粒径范围。介电常数越高、粒径越大,电流变效应越显著。但粒径越大,势必造成体系稳定性降低,故一般将粒径控制在 100 μm 以下。在保持体系稳定的条件下,尽可能地提高颗粒的介电常数一直是人们努力的方向。

5 应用及展望

聚合物电流变体有极广泛的潜在用途,近期主要被开发用作汽车的传动和悬挂装置^[10,20,29]。电流变体用于汽车离合器,其结构简单,响应快(毫秒级),已引起了汽车制造行业的极大重视。电流变体离合器的最基本形式如图 2 所示^[20]。在一个充满电流变体的封闭箱内放入一连接着输出传动轴的圆盘,当施加电场时,流体固化,则离合器中的输入传动轴与输出传动轴就接合上了。

聚合物电流变体还可用于减震器和阻尼器^[30,20],图 3 为车用减震器示意图,当车辆颠

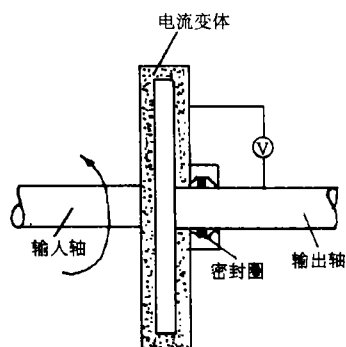


图2 电流变体离合器示意图

簸时,活塞移动,此时活塞上的传感器根据活塞移动距离的大小控制电极间的电压,从而调整电流变体的粘度,阻碍活塞的相对移动,以达到减震的目的。

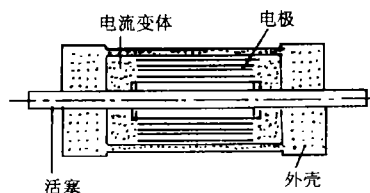


图3 车用减震器示意图

聚合物电流变体还可做成电流变体阀,用于液压控制和机器人控制^[30,34]。电流变体阀具有价廉、结构紧凑、动作迅速等特点。此外,聚合物电流变体还被研究用作机械探针的定位、用于印刷线路板的自动控制^[1]。

但是,聚合物电流变体与其他类型的电流变体一样,其性能尚不够完善,存在着尚待改进的方面,如:

(1) 电流变体尚缺乏足够的稳定性,在离心力的作用下易于沉淀;

(2) 大多数电流变体中需加入水以增加其电流变效应,这就降低了电流变体的使用温度和增加了电流变体的电导率;

(3) 电流变体尚不能传递较大的应力;

(4) 目前引发电流变效应的电压过高(约数千伏),这带来了一系列安全问题。

所以,具有高稳定性、低电导率、高电流变活性的无水聚合物电流变体正是人们进一步研

究的目标。随着更加有效的电流变体的不断开发,除了将得到优良的动力传输、振动控制及阻尼装置以外,还将出现第二代高速机器人,这无疑会带来一次自动控制领域的革命。

6 参考文献

- Block H, Kelly J P. J Phys D, 1988, 21: 1661
- Duff A W. Physical Review, 1896, 4(1): 23
- Bjonstahl S. Kolloid Zeitschrift, 1937, 78(3): 258
- Winslow W M. J Appl Phys, 1949, 20: 1137
- Winslow W M. USP 2 417 850, 1947
- Klass D L, Martinek T W. J Appl Phys, 1967, 38: 67
- Klass D L, Martinek T W. J Appl Phys, 1967, 38: 75
- Block H. Polymer in Solution. New York: Plenum Press, 1986
- Stangroom J E. Phys Technol, 1983, 14: 290
- Block H, Kelly J P. USP 4 687 589, 1987
- 森下信. Petrotech, 1992, 15(1): 23
- Sprecher A F, Carlson J D, Conrad H. Mater Sci Eng, 1987, 95: 187
- Bezruk V Z, Lazarev A N, Malov V A, et al. Coll J, 1972, 34: 142
- Bezruk V Z, Lazarev A N, Malov V A. Coll J, 1972, 34: 276
- Kaplan F S, Usyarov O G. Kolloidnyi Zhurnal, 1975, 37: 1103
- Block H, Gregson E M. J Phys E, 1983, 16: 896
- Klingenberg D J. Langmuir, 1990, 6(1): 15
- Zia I Y Z, Cox R G, Mason S G. Proc Roy Soc, 1967, Vol. A 300: 421
- Uejima H. Jpn J Appl Phys, 1972, 11: 319
- Stangroom J E. USP 4 483 788, 1984
- Scott D, Yamaguchi J. Automotive Engineering, 1983, 91(11): 61
- Hiemenz P C. Principles of Colloid and Surface Chemistry, 2nd ed. New York: Marcel Dekker, 1986, 766
- Pisarev S A, Petrzlik G G, Trapeznikov A A. Coll J USSR, 1986, 48(1): 155
- Chertkova O A, Petrzlik G G, Trapeznikov A A. Coll J, 1982, 44: 68
- Adriani P M. Phys Fluids, 1988, 31(10): 2757
- Goodrich K, Yoshimura A. J Rheol, 1989, 33(2): 317
- Okada I. JP 04 81 492, 1992

(下转第 151 页)

- 21 Fougnot C and Lindon J. *Biomaterials*, 1984, 5: 169
- 22 Fougnot C and Jozefowicz M. *Biomaterials*, 1984, 5: 94
- 23 Fougnot C and Jozefowicz M. *Biomaterials*, 1984, 5: 89
- 24 Silver J H and Hart A P. *Biomaterials*, 1992, 13: 339
- 25 Fougnot C and Jozefowicz M. *Biomaterials*, 1983, 4: 294
- 26 Montdargent B and Maillet J. *Biomaterials*, 1993, 14(3): 203
- 27 Montdargent B and Toufic J. *Biomaterials*, 1992, 13(9): 571
- 28 Charef S and Dupillier M P. *Biomaterials*, 1990, 11: 425
- 29 Fougnot C and Dupillier M P. *Biomaterials*, 1983, 4: 101
- 30 Pytela R and Pierschbacher M D. *Science*, 1986, 231: 1559
- 31 Pytela R and Pierschbacher M D. *Cell*, 1986, 44: 517
- 32 Hayman E C and Pierchbacher M D. *J Cell Biol*, 1985, 100: 1948
- 33 Imanishi Y and Ito Y. *J Macromol Sci Chem*, 1988, A25: 555
- 34 Lin Horng - Ban and Lewis K B. *J Biomater Sci Polymer Edn*, 1993, 4(3): 183
- 35 Lin Horng - Ban and Zhao Zhi - Cheng. *J Biomater Sci Polymer Edn*, 1992, 3(3): 217
- 36 Lin Horng - Ban and Echeverria C C. *Biomaterials*, 1992, 13(13): 905
- 37 Brian K, Bvandley P L S. *Anal Biochem*, 1988, 172: 270
- 38 Yuji K, Keiji F. *J Biomater Sci Polymer Edn*, 1993, 4(4): 369
- 39 Akio K, Munehiro T. *Biomaterials*, 1992, 13(13): 924
- 40 Yoshiaki H, Motoya O. *J Biomater Sci Polymer Edn* 1993, 4(3): 235

Biospecific Functional Polymers

Guo Shengrong, Feng Linxian, Yu Xiaojie, Yang Shilin

(*Department of Polymers, Zhejiang University, Hangzhou 310027*)

Summary Biospecific functional polymers are tailored by randomly substituting a polymeric backbone with functional groups or chemical residues which mimic the constituents of the biopolymer active site. This article reviews two kinds of biospecific functional polymers; heparin like functional polymers and adhesive protein like functional polymers.

Key words Biospecific, Heparin - like polymers, Adhesive protein - like polymers

(上接第 173 页)

- 28 Okada I. *JP 04 07 397*, 1992
- 29 Kurihara M. *JP 03 74 494*, 1991
- 30 Ahmed S M, Wilmington D. *USP 4 992 192*, 1991
- 31 Minemura M. *JP 02 142 896*, 1990
- 32 Minemura M. *EP 457 597*, 1991
- 33 Chung K. *USP 4 994 198*, 1991
- 34 Osaki T. *JP 01 266 191*, 1989
- 35 Yoshimura R. *JP 04 25 596*, 1992
- 36 Marakami K. *JP 02 255 798*, 1990
- 37 Shiga T. *JP 04 225 096*, 1992
- 38 Yoshimura R. *JP 04 15 297*, 1992
- 39 Ishino Y. *JP 03 139 598*, 1991
- 40 Katsufumi T. *Polym J*, 1992, 24(9): 995

Polymer Electrorheological Fluid

Wu Shuizhu, Shen Jiarui

(*Department of Polymer Science and Engineering, South China University of Technology, Guangzhou, 510641*)

Summary In this paper, the history and mechanism of the electrorheological effect are introduced, along with the fluid composition and current researches. The applications of polymer electrorheological fluid and expectation of its further research areas are also reviewed.

Key words Electrorheological fluid, Electroresponsive fluid, Polymer