

电流变学研究进展*

郝田 陈一泓 徐懋 许元泽

中国科学院化学所高分子物理开放研究实验室, 北京(邮政编码100080)

提要 电流变学是近年来新兴的一门学科。本文从电流变学的发展概况, 电流变流体, 电流变效应的机理和电流变体的应用等4个方面对电流变学的概貌做了阐述, 力求能准确地反映国际上电流变学的发展现状。

关键词 电流变流体; 电流变效应; 电流变技术; 悬浮体; 流变学; 模型

1 电流变学发展概况

电流变学 (electrorheology) 是研究分散体系在电场的作用下, 其粘度、模量和屈服应力等发生突变的一门学科。电场对分散体系的结构和流变性质的影响称为电流变效应 (electrorheological effect)。具有电流变效应的分散体系称为电流变体 (简称为 ER 流体)。电流变效应的特点是迅速、可逆、易于控制以及可调范围宽。电流变学起源于人们早期对电粘效应 (electroviscous effect) 的探索和研究。

1.1 电粘效应

19世纪末期, 人们就已发现, 当给一绝缘的纯液体施加一电场时, 其表观粘度会增大。Andrade^[1]认为, 表观粘度增大的原因来自2个方面。1是由于极性分子在电场中的有向排列; 2是由于离子在电极表面附近的聚集。按照这种观点, 非极性液体不具备电粘效应。当电场强度大于2kV/mm时, 出现表观粘度不再随着场强的升高而增大的饱和现象。也有人认为电粘效应的发生来源于空间电荷所引起的库仑作用力。

随后人们又发现, 电解质溶液的表观粘度和纯溶剂的表观粘度大不一样。Onsager^[2]用离子氛的概念来解释小分子电解质溶液粘度增大现象。他认为离子氛在剪切力场中的变形, 能使溶液的表观粘度增大。

不仅如此, 如果向纯液体中加进一些微颗粒制得悬浮体, 其表观粘度也会变大。当悬浮体较稀时, 其表观粘度与悬浮颗粒的体积分数成正比。当悬浮颗粒表面带有电荷时, 静电力对悬浮体的粘度也有贡献。Krosny-Ergen^[3]研究了这个问题, 得到了如下表观粘度的公式:

$$\eta = \eta_0 \left\{ 1 + 2.5\phi \left[1 + \frac{1}{\sigma \eta_0 a^2} \left(\frac{\xi \epsilon}{2\pi} \right)^2 \right] \right\} \quad (1)$$

* 国家自然科学基金资助项目, 中国科学院化学所高分子物理开放研究实验室和化学所所长基金资助项目。

式中 η 是表观粘度, ϕ 为体积分数, ε 是溶剂的介电常数, σ 为悬浮体的电导率, a 为颗粒的半径, ξ 为悬浮体的 Zeta 电势, η_0 为连续相的粘度。方程 (1) 是在悬浮体足够稀、不存在双电层相互交叠的前提下得到的。我们把这种电粘效应称为第 1 类电粘效应。它是由双电层在剪切力场中发生形变所引起的。

当悬浮颗粒的体积分数较大时, 双电层就会相互交叠, 从而出现静电斥力, 方程 (1) 就不再适用。这种由于双电层的相互交叠所产生的粘度增大效应, 称为第 2 类电粘效应。第 3 类电粘效应指的是由聚合物颗粒制得的悬浮体在电场作用下其粘度增大的现象。有关各种电粘效应的详细讨论请参阅文献 [4]。由电粘效应所引起的粘度增大幅度都不是太大, 一般都在两倍以内。它与由电流变效应所引起的粘度突变有本质的区别。

1.2 电流变效应

早在 1939 年, Winslow 就开始进行某些悬浮体在电场作用下粘度增大的实验研究。他把一些半导体型的固体颗粒分散在低粘、绝缘的油中, 在 3kV/mm 的电场下, 就能产生每平方厘米达几百克的剪切阻力, 这远比以上讨论的各种增粘效应大得多。1947 年, Winslow [5] 报道了他的研究成果。他详细地研究了淀粉、石灰石、面粉、明胶等分散于某些绝缘油中 (如轻质变压器油、矿物油、硅油等) 得到的悬浮体。当施加一电场后, 在两个电极板间会形成沿着电场方向的纤维桥状结构, 它具有很高的强度, 能使悬浮体的表观粘度增大几个数量级。这一工作标志着电流变学的诞生, 因此也经常将可逆的粘度突增效应称为 Winslow 效应。

1949 年, Winslow 研制成功电流变元器件, 这开辟了电流变体的应用前景, 但当时并没有引起学术界和工业界的重视。一直到 60 年代后期电流变学的研究才开始受到资助和重视。美国的 Klass [6] 于 1966—1968 年间成功地研制出多种电流变体, 并详细地研究了电流变体的流变学和电学性质。70 年代初, 英国的 Stangroom [7] 研制出了一系列葡聚糖类的电流变体。与此同时, 英国的一些大学都相继开始了电流变流体和电流变装置方面的研究。

苏联很早就展开了对电流变学的研究。1960 年, Deinez [8] 研究了电场对非水塑性分散体系流变性质的影响。之后又有人 [9,10] 继续开展这方面的工作。日本在 70 年代初开始了电流变学的研究 [11]。

自 80 年代初, 电流变学的研究在全球范围内掀起了热潮。这一方面是由于流体的指标越来越接近于实用; 另一方面, 电流变装置倘若应用在汽车上 (如减振、离合器等), 将会引起一场深刻的汽车工业革命。这些均引起工业界的极大兴趣。1985 年, Block [12] 首先研制成功了有机半导体类非水型的电流变体, 它克服了含水型电流变体的不足, 使电流变体的综合性能指标得以提高。随后, 美国的许多大学都相继建立了电流变学研究小组 [13], 主要从事电流变效应机理方面的研究。美国的许多公司, 象福特汽车公司 [14] 都在进行电流变学和电流变装置的研究。同时, 德国和日本的许多科研机构和大公司, 例如德国的 Bayer 公司 [15], 日本的 Tonen 公司 [16] 也都着手电流变元器件的开发研究, 企图占领未来巨大的电流变元器件市场。

我国在这方面起步较晚。1989 年中国科学院化学研究所许元泽等研究成功了非水型的焦化聚丙烯腈类电流变体, 并对流体进行了全面的流变学表征 [17], 同时进行了电流变机理的研究 [17,83]。北京理工大学魏宸官等也开始着手电流变元器件 [18] 方面的研究。国内的其他一些单位如清华大学, 中国科学院物理研究所, 中国科技大学, 复旦大学等也陆续开始了电

流变流体和电流变应用方面的工作。

从研究纯液体在电场作用下的粘度增大现象开始，到电流变学的诞生，经历了约半个世纪的历程；从1949年到现在40多年的时间内，电流变学得到了一定发展。已经研制出了用各种材料做成的电流变体和各种各样的电流变元器件，世界各国工业界和学术界都在努力使电流变技术商品化。目前的关键在于使电流变体的综合指标再上一个台阶，这一点的突破必将使电流变技术占领机电转换技术的市场，引起一场重大的技术革新。

2 电流变流体

大部分电流变体是由固体颗粒分散在非极性液体中制得的悬浮体^[10]。用作固体颗粒的材料有无机非金属材料、有机半导体材料和高分子半导体材料。无机材料基本上都是离子晶型的化合物。有机半导体材料和高分子半导体材料一般都含有 π 键或大 π 键电子共轭结构，属电子导电型材料。非极性的连续相有硅油、植物油、煤油、矿物油和卤代烃等，要求它们必须有很低的电导率，有好的抗击穿性能。衡量电流变体优劣的指标为：①电流变体屈服应力的大小，我们期望在有电场下其值越高越好，一般大于2—5 kPa的流体就有实际应用的价值。在无电场下其值应趋于零。②通过电流变体的电流密度大小。一般期望小于 $20\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 。③电流变体的工作温度范围。希望能得到在-30—120℃之间能很好工作的电流变体。④响应时间。大部分电流变体的响应时间都在 10^{-3} 秒左右^[20]，有些场合希望其更快一些。⑤电流变体的稳定性。包括悬浮稳定性和材料的化学稳定性两个方面，这对流体的电流变效应影响很大。

电流变体的其他一些性质见表1^[13]。

表1 电流变体的其他基本性质

分散相		颗粒		悬浮体	
性质		性质		性质	
相对介电常数	2—15	相对介电常数	2—40	零场粘度 η_0	0.1—10 Pa·s
电导率 σ	10^{-10} — 10^{-14} s/m	形状	近似球状	体积分数 ϕ	0.05—0.50
粘度 η	0.01—10 Pa·s	大小	0.1—100 μm	电导率 σ	10^{-8} — 10^{-14} s/m
密度 ρ	0.6—2g/cm ³			所加的电场强度E	0.5—2kV/mm

有些电流变体是3组分体系。除了被分散的固体颗粒与绝缘的分散油外，还有添加剂或一些不可避免的杂质如无机盐类、水等。水的存在对电流变效应影响很大，因此常把电流变体分为含水型和非水型的。含水的电流变体有许多缺点，诸如易导致电流变设备的腐蚀、限制了流体的工作温度范围、消耗较多的电能、导致流体本身发热和降低流体的电流变效应的稳定性等等^[12]。1985年，Block^[12]首先研制成功了稠环芳醌类非水型的电流变体。之后相继有无机物类非水型电流变体研制成功^[16,22]。非水型的电流变体被认为克服了含水型电流变体的缺点。

2.1 无机化合物型电流变体

一些金属氧化物，或由几种氧化物烧结而成的陶瓷类物质，分散在硅油、矿物油等中，都能制得性能较好的电流变体。具体情况见表2所示。所用的添加剂有水、各种表面活性剂和高聚物等。Block^[20]认为，只要加入合适的添加剂，几乎任何一种微粒都可以做成电流

表 2 一些无机化合物型的电流变体

分散相	分散介质	添加剂	文献
二氧化硅	煤油或癸二酸二丁酯	水、肥皂、脂肪酸等	[23]
	环烷油	非离子型表面活性剂	[6,24]
	煤油+1% 聚异丁烯	水	[10]
	1-16 碳烯 $C_{16}H_{34}$	二乙胺	[12,21]
	烃	水	[12]
氧化锡 (II)	矿物油、硅油或二甲苯	水和甘油等	[25-27]
	石油馏出物或变压器油或硅油	水或水+丙三醇或表面活性剂	[28]
氧化锡 (II)	石油馏出物或癸二酸二丁酯	水或表面活性剂	[23]
二氧化钛	石油溶剂与凡士林混合物	甘油油酸盐+低分子量的聚酰胺	[21, 25]
	矿物油或二甲苯或聚苯基甲基硅氧烷	水或丙三醇油酸盐	[21, 25]
	石油溶剂——烷基树脂混合物		[29]
氧化亚铁 (II)	石油馏出物或癸二酸二丁酯或二(2-乙基己基)己二酸	水或表面活性剂	[23]
三氧化二铝、氧化亚铜 (I) 以及 MgO 、 ZnO 、 La_2O_3 、 ZrO_2 、 Ta_2O_5 、 CeO_2 、 WO_3 、 MnO_2 、 CoO 、 Nb_2O_5 等	矿物油	聚丁基琥珀酸酞亚胺	[16]
碳 (或煤)	变压器油、橄榄油或矿物油	水或表面活性剂	[5, 30, 31]
	锭子油	水	[32]
二氧化铝	矿物油	水	[33]
石灰石	变压器油, 橄榄油或矿物油		[5]
$CaTiO_3$	环烷油	非离子型表面活性剂	[6]
石膏	变压器油、橄榄油或矿物油		[5]
	硅油	水	[33]
BN , AlN , B_4C	矿物油	琥珀酸酞亚胺	[16]
LiN_3 , H_2SO_4	硅油	嵌段共聚物	[34]
压电陶瓷粉	矿物油或对二甲苯	水或甘油酯油酸盐	[25]

变体。而 Stangroom^[19] 认为只有那些亲水的、多孔的材料才能做成电流变体。颗粒的亲水性和多孔性都有利于颗粒俘获一些导电性离子, 这些物质本身就是一些合适的添加剂。

还有一类很重要的无机材料——硅铝酸盐, 它是具有长链结构的一类物质, 与前面用作电流变体的材料大不一样。用硅铝酸盐材料制得的流体, 其电流变效应很强^[35]。

2.2 硅铝酸盐型电流变体

已经研制成功的硅铝酸盐电流变体见表 3。

表 3 常见的硅铝酸盐型电流变体

分散相	分散介质	添加剂	文献
粘土、陶土、硅藻土、高岭土	煤油+1% 聚异丁烯	水	[10]
蒙脱土、蛭石	凡士林油	水	[36]
	烃油	水	[37]
坡缕石	变压器油	二乙胺	[38, 39]
	润滑油	水	[9]
石头	变压器油或橄榄油或矿物油		[5]
硅胶、硅铝化合物	烃油矿物油 树脂型矿物油 聚 α -烯烃 聚亚烷基二醇油 合成双酯润滑油 多元醇酯或磷酸酯或卤代 芳香烃类液体或聚苯醚	苯酚盐 磺酸盐 磷酸盐 琥珀酸亚胺 胺类	[40]
不同硅铝比的硅铝酸盐 (硅铝比从 8:1 到 175:1)	硅油或烃类化合物	水、甲酰胺、甲醇 和表面活性剂、油 酸己糖醇酸	[41]
结晶的硅铝酸盐	硅油或高介电常数的烃油	无水	[42]
		含水	[43]
空心微玻璃珠	轻变压器油	非水柱	[22]
含结晶水1—25 wt%的 硅铝酸盐, 其中硅铝比 为0.15~0.80	硅油	氨基、羟基类有机硅聚合物	[15]
沸石	硅油	水	[44]

许多硅酸盐材料在适当的温度处理后, 都可以做成电流变体。有的电流变体还是 4 组分体系, 就是说, 除了用多孔的硅酸盐固相、不导电的介质油和作为分散剂和稳定剂的表面活性物质(占 0.1—10%) 以外, 还有一些酸、碱和盐类, 它们能大大地增强电流变效应^[40]。常用的无机酸有硫酸、盐酸、硝酸、高氯酸、铬酸(IV)、磷酸、硼酸等; 有机酸有乙酸、甲酸、丙酸、丁酸、异丁酸、戊酸、乙二酸、丙二酸等。所用的碱类物质有碱金属和碱土金属的氢氧化物、碳酸钠或碳酸氢钠、磷酸钾或磷酸钠、苯胺、烷基胺和 α -羟基乙胺。盐类物质包括碱金属和碱土金属的无机盐、含有 NH_4^+ 和 N_2H_5^+ 基团的盐以及碱金属和甲酸、乙酸、丙二酸、琥珀酸形成的盐。这些电流变效应的“促进剂”占整个电流变体的 0.01—5 wt%。当含量小于 0.01 wt% 时, 电流变效应不明显; 当含量大于 5 wt% 时, 通过流体的电流太大。当然不同体系对促进剂含量的要求是不一样的。非水型的硅酸盐类电流变体, 一般都是 2 组分体系。

构成硅酸盐结构的骨干是硅氧4面体。硅氧4面体中硅和氧连接的方式不同,可以得到很多类型的硅氧骨架,有环状的、链状的(单链、双链)、层状的、骨架状的等。硅铝酸盐材料的特点是对极性分子(特别是水)有极强的吸附能力。特别是分子筛类物质。电流变体的固相材料,包括碱金属和碱土金属的氧化物、硅铝酸盐等都很容易吸附一定量的水,所以曾经认为水的存在对电流变效应起着决定性作用^[19]。

2.3 有机半导体和高分子型电流变体

用作电流变体的有机半导体和高分子材料有两类。第一类具有大 π 键共轭型的电子结构。控制其电导率常采用两种方法,1是掺杂一些金属离子或金属氧化物;2是在制造过程中控制其处理温度。一些用有机半导体和高分子材料做成的电流变体见表4。象以蒽、菲、萘、三苯化合物、二茂铁、芘等为底物的稠环芳醌类自由基聚合物、氧化聚丙烯腈等中都含有大 π 电子共轭结构,在电场中它们就会发生强烈的极化,其介电常数往往很高。这是一类非水型的电流变体材料。另一类是在大分子长链上含有易被极化的极性基团。聚丙烯酸、聚异丁烯酸、葡聚糖、淀粉等中都含有极性基团——羧基,它们也具有高的极化率。这些化合物都

表4 有机半导体、高分子材料型电流变体

分散相	分散介质	添加剂	文献
藻酸	多氯化联二苯、聚三氯乙烯、邻-二氯苯、对-氯甲苯或二甲苯	水	[45]
纤维素	氯化的绝缘油、液体石蜡、液压油、癸二酸二丁酯、氯甲苯或硅油	水、水化的氯化铵或别的电解质	[11]
阳离子交换型纤维素	绝缘油类 变压器油	水	[46] [47]
羧甲基钠纤维素	液体石蜡或硅油	水	[48, 49]
酞青铜	石蜡油酯或硅油	无	[48, 50]
动物胶	变压器油、橄榄油或矿物油		[5]
酸性或碱性离子交换树脂	邻苯二甲酸二丁酯、邻苯二甲酸二辛酯或苯六甲酸三辛酯等等	水	[51]
季戊四醇	矿物油、对二甲苯、聚甲基硅氧烷	水和甘油酯油酸盐	[25]
苯酚-甲醛型的离子交换树脂	溴化的二苯甲烷	水	[52]
二苯甲酮的锂、钠、铂或钨盐的酞青染料类物质	硅油	无	[49]
以蒽、萘、三苯化合物、二茂铁、菲等为底物的稠环芳醌类自由基聚合物	氯化的烃类、液体石蜡、石蜡酯或硅油	无	[49, 50]
聚丙烯酸与二丁烯基苯的钠盐交联物	氯化的烃或氯矿润滑油TS-5	水	[53]

表 4 (续)

分 散 相	分 散 介 质	添 加 剂	文 献
聚甲基丙烯酸的锂盐	氯化的烃油、极性的卤代芳烃或 氟碳润滑油	水	[53]
	五氯苯基苯甲醚	水	[7]
聚甲基丙烯酸和二丁烯基苯的锂盐、胍盐或锂盐和铬盐的混合物	氯化的烃油或氟碳润滑油 FS-5	水	[53]
聚乙烯醇	烃 油	水	[54]
葡聚糖羧甲基钠	多氯联苯、氟代丁烯基、邻二氯苯、对氯甲苯、二甲苯或以上各种的混合物	水和脱水的山梨糖醇酯油酸盐或脱水山梨糖醇酯单一倍半油酸盐	[45]
硫代的苯基葡聚糖	同上	同上	[45]
羧甲基葡聚糖	同上	同上	[45]
淀粉 (面粉)	矿物油、变压器油或橄榄油	水或脱水的山梨糖醇	[5]
	石油溶剂油或变压器油	水	[55]
	烃 油	水	[55]
	凡士林油	水	[55]
聚苯胺	硅 油		[56]
聚异丁烯酸	氯化烃油		[57]
聚丙烯酸、聚甲基丙烯酸	聚甲基3,3,3-三氟正丙基硅氧烷等聚氟烷基甲基硅氧烷类		[58]
微晶纤维素	油酸、液体石蜡、硅油、邻氯甲苯	可溶于水的一些电解质	[59]
聚硅氧烷-聚醚类的共聚物、烷氧或乙酰氧基聚硅氧烷	硅油或烃类油		[60]
十二烷基硫酸盐	硅 油	磨损较小的阴离子表面活性剂	[61]
氧化聚丙烯腈	硅 油		[5]

属于聚电解质类物质，聚电解质就是在分子链上带有许多可解离基团的高聚物，它有两点特点，1是有高的分子量，2是有高的电荷密度。天然的聚电解质有藻酸、明胶、动物胶、葡聚糖类等。合成的聚电解质有各种纤维素的衍生物、聚苯乙烯磺酸盐、聚丙烯酸、聚甲基丙烯酸等。几乎所有的聚电解质都能做成电流变体，这往往与其容易吸水有关^[51]。但有的人认为聚电解质本身的化学性质是决定电流变效应的主要因素，而不是水含量的多少^[62]。

用聚电解质做成的电流变体有很多优点，首先其密度较小，沉降性就比较好。其次流体对设备的磨损也较小。并且有可能用它做成具有电流变效应的溶液而不是通常所用的悬浮

体。已有正己基异氰酸盐溶液具有电流变效应的报道^[63]。

2.4 分散介质和添加剂

分散介质是一些绝缘的油类物质。Stangroom^[7]认为,一种理想的分散相应具备以下几个特点:①高沸点、低的凝固点,在整个工作温度范围内最好不要挥发;②低的粘度,以便使电流变流体的非场粘度很低;③高电阻,高的介质击穿强度,以便流体能承受很高的电压而不放电;④密度大,最好能大于 1.2g/cm^3 。因为只有当载液和悬浮颗粒的比重比较接近时,才不会发生沉降现象;⑤具有很高的化学稳定性,流体在存放和在装置中,不要发生降解或别的化学现象;⑥显著的疏水性;⑦无毒、价廉等。

添加剂在电流变体中含量虽然比较少($<5\text{wt}\%$),但往往举足轻重。常用的添加剂是水,此外还有一些酸、碱、盐类物质和一些表面活性剂。Kanbara^[40]总结了常见的各种添加剂。它们的共同特点就是都能在水中离解,没有水的存在,它们也就失去了对电流变效应的促进作用。

除水以外,其他极性液体对电流变效应也具有很强的促进作用。象乙醇、乙二醇、二甲基胺和甲酰胺等^[20]。Block^[20]认为,这些极性液体的存在给离子电导提供了“通道”,另外因它们的表面张力很大,它们会把分散的颗粒粘在一块。我们认为极少量极性液体的存在使电流变体的介电系数急剧增大,从而导致电流变效应增强。

常用的表面活性剂有油酸盐^[39]、山梨醇^[23]、甘油^[24,25]、二乙胺^[21]、低分子量的聚酰胺^[39]、琥珀酸酰亚胺^[16]、聚二甲基硅氧烷^[34]等硅(酮)类表面活性剂、苯酚盐、磺酸盐、磷酸盐^[40]等等,既有阴离子表面活性剂,又有阳离子表面活性剂、非离子型的表面活性剂和硅(酮)表面活性剂,但很少使用两性表面活性剂。表面活性剂具有增溶、润湿和渗透以及分散和絮凝的作用。Petrzhik^[39]等详细地研究了表面活性剂对电流变效应的影响。他们认为表面活性剂对电流变效应同样具有促进作用,并增强了悬浮体的稳定性。

由以上可知,如果把电解质与反离子的结合也当成是聚电解质的一种吸附的话,那么许多作为电流变体的材料,有一个共同特点就是它们都具有吸附性,是一种良好的吸附剂。象硅胶、凝胶、活性氧化铝、活性炭、吸附树脂、粘土、硅藻土、分子筛、聚电解质等等,它们既是构成电流变体的主要材料,同时也是常用的吸附剂。无论是无机材料,还是有机半导体和高分子材料,它们都是亲离子型的物质。它们或者本身能解离出离子,或者能吸附离子。可见适量导电离子的存在对电流变效应影响很大。

从分散状态来讲,电流变体和一般的悬浮体没有什么区别。它的奇特之处就是它在电场中的表现,这与流体的每一种成分均有关,但起关键作用的是分散在其中的固体颗粒,一般要求它具有强极性。究竟颗粒间如何作用?如何产生一种宏观的粘度突增效应?这是电流变效应机理要解决的问题。

3 电流变现象的机理

电流变效应的机理目前尚无精确的物理模型。人们试图通过探讨影响电流变效应的各种因素,以及通过研究流体的电性质(导电和介电性质)和力学性质的关系来揭示。从微观的角度来看,颗粒在电场中极化是使流体具有电流变效应的主要原因。极化形式包括有双电层在电场中的变形与交叠,发生在颗粒表面的界面极化,发生在颗粒内部的电子极化以及与颗粒本身的热运动相关的极化。据此相应地提出了电流变效应的双电层模型和介电极化模型。同

时根据电流变体在电场下的表现,人们又提出了描述电流变现象的微观结构模型——这就是目前被普遍接受的成纤化模型。从理论上讲,基于以上的各种模型,采用统计、模拟等手段,就可以得到描述电流变体力学性质的流变学模型和流变方程。从而从根本上揭示电流变体在电场作用下的变化规律和电流变效应的机理。

3.1 电流变效应的物理模型

从电流变学诞生起,人们就在不断地研究电流变现象的机理。在本节中,重点介绍一下目前已普遍接受的成纤化模型和双电层模型,以及电流变效应的介电机理。

3.1.1 成纤化模型

早在1947年,Winslow^[5]对电流变体的结构进行了显微观察,发现电流变体在电场作用下形成一束束纤维状的“桥”,横架于正负两电极之间。这是电流变体的特征之一。图1是氧化聚丙烯腈-硅油悬浮体系在电场作用下的成桥照片。

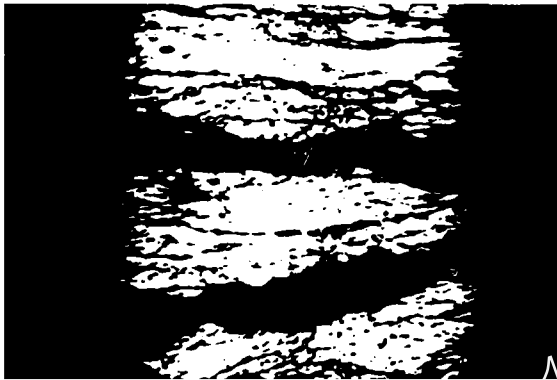


图1 氧化聚丙烯腈-硅油悬浮体系在电场 1.0 kV/mm 下的成桥照片,体积分数 $\phi=0.10$

对成纤化现象的物理解释是借助于“介电泳”这一概念。介电泳指的是本来中性的物质,在非均匀电场的作用下发生极化而带电,从而就有净的作用力作用在质点上,质点就会迁移重排,形成一束束的链。

成纤化模型基于电流变体在电场中的成纤化现象。颗粒在电场中极化后,其相互间的作用力增强,这种作用力通过链从电极的一端传递到另一端,从而使流体呈现出电流变效应。基于此,通过计算机模拟或其它手段,可以对电流变体的流变性质诸如流体的屈服应力、粘度和模量等进行理论预测。Block^[7]研究了转动的电介质颗粒在电场中的极化问题。他们从颗粒沿某一固定轴旋转时的极化理论入手,然后推广到任意的3维空间旋转的情形。由于数学处理的复杂性,仅考虑颗粒的布朗运动,最后得到了悬浮体的复介电系数与剪切速率间非常复杂的依赖关系,计算结果支持他们提出的FMP理论。在Block的处理中,假定施加的电场强度比较低,因此忽略了电场作用在颗粒上的力矩,而电流变体都是在高电场下工作的。Gast^[13]从球形电介质颗粒分散在连续介质中,加上电场后颗粒产生诱导偶极矩这样的前提出发,运用点偶极近似,得到了颗粒间相互作用力的表达式。据此得到的结论是,第1,极化的颗粒倾向于在电场中形成沿电场方向的长链。第2,极化力的大小受固-液两相材料的介电系数所控制。第3,如果给某种颗粒外表包裹一薄层介电常数很高的材料,那么整个颗粒就会具备很大的介电系数。这样就可以解释水为什么对电流变效应具有促进作用。

进一步的研究表明,在任何稀悬浮体中,偶极颗粒在外加电场作用下都有沿电场方向成链的趋势。链的长度依赖于颗粒大小、偶极强弱、颗粒的体积分数和热运动能。在浓悬浮体中,电场诱导产生的偶极矩依赖于悬浮体的内在构型,它可用颗粒的配分函数来表达。Hayter^[78]运用配分函数的概念研究了刚性的球对称偶极子在外加电场下的行为。结果表明

即使悬浮颗粒的体积分数比较小,颗粒也能沿着电场方向排列成连接两块电极板的长链,然而颗粒沿垂直于电场方向排列的几率则很低,除非颗粒的体积分数很大时才有可能。也就是说,当悬浮颗粒的体积分数较大时,体系中能形成一大网络状的结构,这与我们用逾渗理论处理电流变体得到的结论是一致的^[71]。

Klingenberg^[79]把电流变体看成是含有刚性的等价的球状颗粒的悬浮体,并假设颗粒是电中性的,连续相中也没有自由电荷,忽略颗粒在流动时的相互作用,只考虑由极化引起的静电作用力,运用多极展开方法,得到了悬浮体的屈服应力复杂的表达式,它与外加电场强度的平方、悬浮颗粒的体积分数的二次方成正比。理论计算值与实验结果比较符合。

从考虑颗粒在电场中极化,极化后的颗粒在电场中相互作用成桥这一点建立的成纤化模型,只能解释一部分电流变现象,象无机离子能增强电流变效应等等它都无法解释。这是由于成纤化模型①用点偶极近似和配分函数的处理方法过于简单,②没有考虑由漏导电所引起的电荷在颗粒表面的聚集以及电荷在固-液界面上的迁移,③只考虑到颗粒与颗粒间吸引力,没有考虑到颗粒间的静电排斥力。双电层模型则克服了以上缺点。

3.1.2 双电层模型

双电层模型是Klass^[6,24]为了解释“水”在电流变效应中所起的作用而首先提出来的。人们过去认为水是流体具备电流变效应所不可缺少的物质。因此,我们首先回顾一下曾经被普遍接受的“水”作用机理。

Stangroom^[19]对“水”作用机理做了很好的总结。他认为作为一个具有电流变效应的悬浮体,至少应满足以下几点条件:①载液必须是亲水的,②固体颗粒必须是亲水的和多孔状的,以便它能吸附和蓄留一定量的水。③固体颗粒表面吸附的水的含量极大地影响流体的电流变效应。这是因为水在颗粒间能形成一种“粘性桥”,当施加剪切力场时,就要克服表面张力而做功。另外,多孔状的颗粒含有类似于水分子的离子,加上电场后,离子从一个颗粒迁移到另外一个颗粒,相当于在颗粒间架起一座“水桥”。

“干性”的电流变体发明之后,对水在电流变效应中所起的作用重新进行了研究。结果表明,带电的阴、阳离子对电流变效应是必需的,不仅仅是水,其他能解离的无机酸、碱、盐类物质均能极大地增进流体的电流变效应。可能的原因是带电离子吸附在颗粒表面形成双电层,双电层在电场中的变形以及双电层之间的相互交叠使流体的剪切阻力变大。因此,提出了双电层作用模型。水作用机理和双电层模型在本质上是一致的。

Klass^[6,24]认为,成纤化模型中的颗粒成桥聚集过程太慢,不能解释电流变体毫秒数量级的快响应。电流变效应来源于颗粒周围双电层的诱导极化。在不加电场时,球形颗粒周围的双电层是球形对称的,加上电场后,双电层相对于颗粒沿着电场方向,并向着与双电层上的离子符号相反的电极运动。变形的双电层与带电颗粒之间,以及双电层与双电层间的长程静电斥力都增强了。特别是当双电层间相互交叠时,静电斥力就变得更强,双电层变形也变得更厉害,在剪切时就要消耗更多的能量。Deinaga^[73]对双电层模型做了进一步发展,他考虑了电荷在双电层扩散区的传递。自由电荷未在颗粒表面传递之前,颗粒的电导增加能导致极化作用增强,一旦电荷在颗粒间发生了转移,电流变效应就会迅速减弱。据此可以解释电流变效应对水份、温度的依赖性。

双电层极化模型成功地解释了电流变效应对电场频率和温度的依赖性,以及在高电场强

度下电流变效应的饱和现象。但是它没有说明为什么双电层的相互作用和交叠就能导致流体流变性质几个数量级的突变。双电层极化模型很强调颗粒的表面状态以及界面极化效应，因此在低频下对流体进行介电研究对揭示电流变效应的机理会有很大的帮助。

3.1.3 介电机理

首先使用“介电机理”这个词的是Uejima^[11]。不过他指的是颗粒周围双电层在电场中的极化是引起电流变效应的主要原因，并以此来解释水对电流变效应的影响。我们^[68,69]对几种电流变体在低频下的介电性质进行了研究，发现流体中慢极化的大小决定着流体电流变效应的强弱，并以此提出了筛选高性能电流变体的经验性判据。构成慢极化的主要部分是发生在流体中的界面极化（也称为Wagner极化），运用Wagner极化模型，可以很好地预测电流变体的工作温度范围和工作频率范围，以及能解释极性物质（如水）和分散颗粒的电导率对流体电流变效应的影响^[69,80]。对电流变流体的响应时间也能做很好的阐明。详细情况请参阅文献。

此外，基于一定的模型和流体中各种力（热运动力、范德华力、静电斥力、极化力和粘性阻力）大小的分析，可用计算机对电流变体在电场中的行为进行模拟，得到电流变体的屈服应力、实模量和虚模量的表达式，以及电流变体结构方面的信息，对了解电流变效应的机理很有帮助。

3.2 影响电流变效应的主要因素

影响流体电流变效应的因素有外加电场强度、颗粒的电导率、颗粒的介电性质、悬浮体的浓度、温度、外加电场频率、水份、油类介质等等，下面分别进行讨论。

3.2.1 外加电场强度的影响

电流变体的屈服应力值极大地依赖于外加电场强度。Stangroom^[64]认为电流变体的屈服应力 τ 和电场强度 E 成一种线性关系

$$\tau = k(E - E_c) \quad (1)$$

式中 E_c 称为临界场强，低于此场强，流体无电流变效应。 k 为常数。Tao^[65]也认为存在一临界场强 E_c ，当 $E > E_c$ 时，电流变流体才会从液态转变为固态。文献[6,17,50]的研究者们发现 τ 近似与 E^2 成正比，当电场强度足够高时，流体的屈服应力、表观粘度都不再随着场强的增大而增大，趋向于某一饱和值^[66]。电流变体的屈服应力值和电场强度的关系示意图如图2所示。 E_c 值一般在200 V/mm以下，不超过400 V/mm。 E_1 值大约在3.0 kV/mm左右。当 $E > 3.0$ kV/mm，即使流体的屈服应力值有所增大，增大的幅度也不会很大。

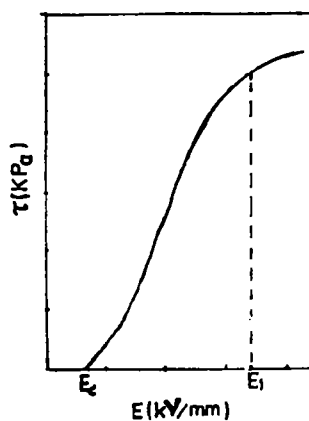


图2 电流变体的屈服应力与外加电场强度关系示意图

3.2.2 悬浮颗粒的电导率的影响

Block^[67]研究了不同电导率的稠环芳酰胺类自由基聚合物的电流变效应，发现流体的屈服应力值和材料的电导率有很大的关系（见图3）。当颗粒的电导率为 10^{-7} S/m左右时，流体的静态屈服应力值最大；低于或高于 10^{-7} S/m，其屈服应力值均会显著降低。我们实验室^[68]等研究了氧化聚丙烯腈悬浮体系的屈服应力与悬浮材料的电导率之间的关系，也发现了同样

的规律性。并认为这是由于只有在悬浮颗粒的电导率为 10^{-7}s/m 左右时悬浮体的界面极化才达到最大值造成的^[10]。

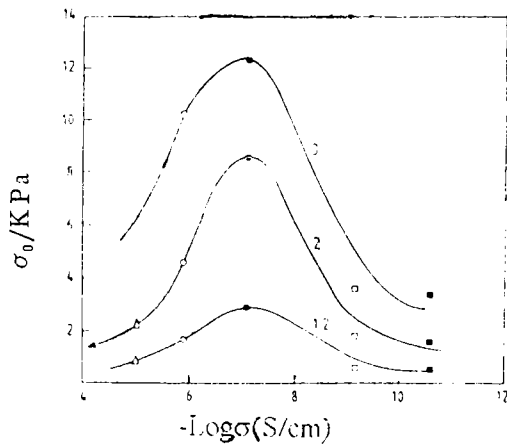


图3 稠环芳醌类流体的屈服应力与悬浮颗粒电导率之间的关系

3.2.3 悬浮颗粒体积分数的影响

悬浮颗粒的体积分数对悬浮体的屈服应力、表观粘度等影响很大。对于电流变体其影响关系比较复杂。Klingenberg^[70]根据电流变体的成纤化模型得到了流体的屈服应力基本上与体积分数的一次方成正比的关系式。Klass^[24]认为体积分数对电流变效应的影响缘于颗粒周围双电层之间的相互交叠。Uejima^[11]研究了结晶型的纤维素分散在卤化绝缘油中的电流变体的相对粘度（为场粘度和非场粘度之比）和颗粒的重量百分数之间关系，发现二者并不存在单一的递增关系，而存在一个最大值。当重量百分数为10%时，体系的相对粘度值达到最大。Block^[97]研究了稠环芳醌类聚合物型的电流变体，体积分数在0.15—0.35的范围内时，流体的屈服应力并未出现最大值，而呈抛物线递增。许元泽等^[17]研究了氧化聚丙烯腈

类电流变体，也发现了悬浮体的复数粘度随着悬浮颗粒的体积分数的增大而递增的规律，但未发现高浓度下降的趋势。我们^[71]用逾渗的观点研究了这个问题。发现存在一临界体积分数 ϕ_c （见图4），当悬浮颗粒的体积分数 $\phi < \phi_c$ 时，悬浮体的模量、粘度随体积分数的增大变化很小。一旦 $\phi > \phi_c$ ，马上出现一个飞跃，这被认为是整个悬浮体系中出现了3维大网络结构所引起的。 ϕ_c 值大约为0.37，它不随外加电场的变化而变化，是体系的一个特征量，也是体系在电场作用下从“液态”向“固态”转变时的转变

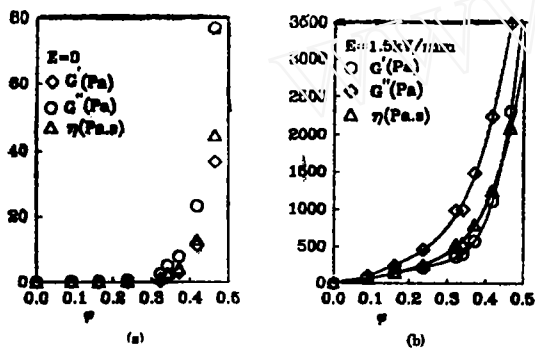


图4 聚丙烯腈类电流变体的模量、复数粘度与悬浮颗粒体积分数之间的关系。
(a) 不加电场，(b) 外加场强 1.5 kV/mm

点。当 ϕ 较大时，悬浮体的电流变效应变强，但零场粘度变大，不利于流体在工程上的使用。临界体积分数的确定，为选择合适的体积分数值提供了依据。

3.2.4 水份的影响

在非水型电流变体问世以前，人们一直认为少量水的存在对流体的电流变效应是至关重要的。Deinega^[72]等研究了粘土矿物类和聚乙烯醇类电流变体的屈服应力与水份含量的关系。随着水含量的增加，电流变效应增强，然后达到最大值，之后电流变效应迅速减弱（见图5）。流体的屈服应力达到最大值时所对应的水的含量因悬浮颗粒的不同而不同。这被认为是由于各种粒子吸附水的能力的不同造成的。屈服应力最大值时的湿度接近粒子束缚水的含量，超过该湿度，体系中出现自由水，电导率迅速增大，自由电荷在颗粒间的运动导致极化相互作用力降低，甚至出现相互排斥的情况，因此电流变效应就随着减弱。

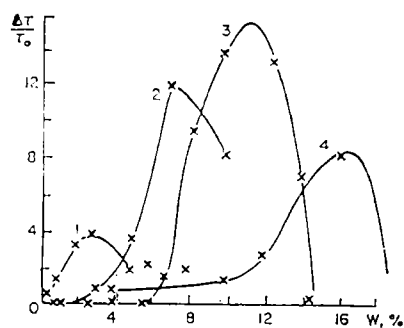


图5 各种粘土矿物电流变体的屈服应力与水份含量的关系，1为高岭土，2为蒙脱土，3为蛭石，4为坡缕石。外加电场 $E = 2.8$ kV/mm，体积分数 0.33

Stangroom^[45]研究了藻酸分散在防火油中的悬浮体系，发现在相对湿度大约为20%时，体系的电流变效应最强。Uejima^[11]也研究了水份对纤维素分散在卤化绝缘油中的悬浮体系电流变效应的影响。在水份含量不高时，随着含水量的增加，体系的表观粘度增大，当含水量超过某一值时，出现饱和现象，表观粘度不再随着含水量的增加而增大，但也并没有出现降低的趋势。基于水份对电流变效应的影响，Stangroom^[10]提出了电流变效应的“水”作用机理。

3.2.5 颗粒的介电性质的影响

关于分散体系的介电性质，已有许多综述文章，但都没有把电流变体这类特殊的悬浮体包括在内。对于由不同介电常数、不同电导率的两种组份组成的悬浮体，只要一加电场，出现在低频的界面极化总是存在的。要了解极化情况，最常用的方法是介电测试。已有许多人研究了多种电流变体的介电系数随着外加电场频率的变化而变化的情况^[11,24,37,48,72]。

Klass^[24]研究了硅胶分散在烃油中的悬浮体的介电性质。实验在零剪切力场，5 MHz和室温下进行。界面极化往往出现在低频区，在5 MHz下，如果忽略电子极化和原子极化

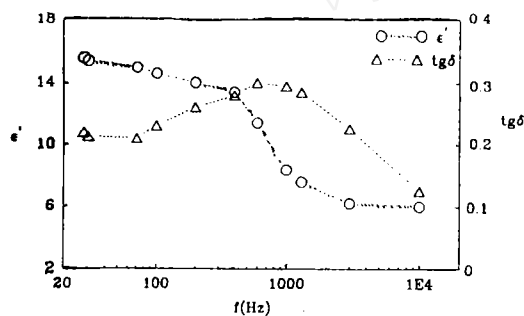


图6 零剪切场下，硅胶-烃油悬浮体系的介电系数、介电损耗和频率的依赖关系。悬浮颗粒的体积分数 $\phi = 0.46$ ，温度 20.4°C

等快极化的话，可以认为体系处于非极化状态。实验发现悬浮体的介电系数与颗粒的体积分数成线性递增关系。他认为这是由于双电层的相互交叠所引起的。双电层的变形不仅是由外加电场引起的，当悬浮颗粒的体积分数较大时，双电层与双电层的相互排斥也可以引起双电层的变形。同时，在零剪切力场和室温下，他们还研究了悬浮体系的介电系数以及介电损耗随着频率变化的情况。大约在1000 Hz的时候，出现了介电损耗峰。从30 Hz起，介电系数值开始下跌，到了

到了 10^4 Hz 时才趋于稳定的值（见图6）。Uejima 认为^[11]含有电解质溶液的悬浮体，它的介电常数要比不含电解质溶液的悬浮体大得多，原因是前者的颗粒周围生成了双电层，它

在电场作用下要发生强烈极化。郑田等^[66]研究了用几种不同材料做成的电流变体的介电系数以及介电损耗与其电流变效应的关系。发现悬浮体具备电流变效应的首要条件是悬浮颗粒的介电损耗首先要足够大，其次悬浮颗粒的介电系数越大，流体的电流变效应越强。发现对一些电流变悬浮颗粒，存在介电损耗 $\text{tg} \delta \geq 0.10$ 的近似判据。我们认为有向排列后的颗粒之间作用力的大小由颗粒在电场的极化，也就是颗粒的介电系数中的界面极化的贡献所决定。此外，我们发现Wagner极化模型^[60]可以用来预测电流变流体的介电行为^[69]，由此还可以确定电流变流体的最佳工作温度范围和最佳工作频率范围。

上面讨论的是零剪切力场下电流变体的介电性质。在剪切力场存在下，Block^[67]对电流变体的介电性质进行了研究，提出了流动修饰的介质极化理论（简称FMP理论）。这个理论认为，颗粒以及由颗粒形成的大的聚集体在强力场的作用下要重新取向，这能导致流体的介电系数、介电损耗和松弛频率的变化。当外加力场频率足够大时，在电场和力场之间出现了共振现象。在介电系数、介电损耗随着外加电场频率、力场频率变化的图中，每一个电场频率下都出现一个峰值，最大值所对应的剪切速率值 $\dot{\gamma}_c$ 与电场频率 f 之间满足以下的关系：

$$\dot{\gamma}_c = 4\pi f \quad (2)$$

也就是说，当剪切力场的频率和外加电场的频率满足上面的关系时，流体的介电系数值达到最大。在甲基丙烯酸锂分散在氯化石蜡中得到的电流变体中，观察到了明显的共振现象^[67]（见图7）。这也表明对电流变效应起主要作用的极化方式可能是界面极化和偶极极化。在界面极化中包含着载流子的迁移和电荷的重新分布。偶极极化指的是偶极子在电场中的转动，它并不包含电荷的迁移过程。流动能够打乱偶极子的取向和电荷在颗粒表面的分布状况，直到建立一种新的平衡为止。有时这种扰动使悬浮体的极化增强，有时却使它减弱。

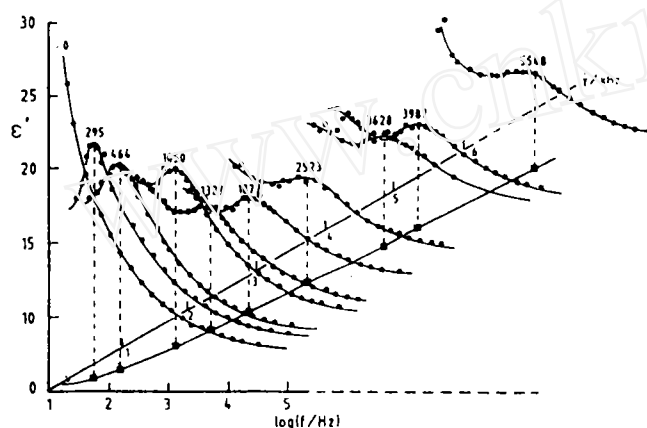


图7 聚甲基丙烯酸锂-氯化石蜡体系 FMP 共振现象，曲线顶点上标明的数据为剪切速率值。图中给出了剪切速率 $\dot{\gamma}$ 与电场频率 f 的关系线。

电流变体的介电性质还与外加电场强度有很大的关系。Deinca^[54]研究了含水的淀粉、聚丙烯醇和硅胶分散在烃油中的悬浮体的介电系数随着场强变化（0.4~4 kV/mm）的行为。对于含水的淀粉悬浮体，介电系数开始随着电场强度的增大而增大，然后趋向于稳定；对硅胶悬浮体观察到了相反的行为。Klass^[24]发现介电系数随着外加电场强度的变化趋势依赖于

悬浮体的体积分数。当体积分数小于 0.1 时，介电系数随着电场强度增大；当体积分数高达 0.46 时，介电系数随着电场强度的增大而减小。当电场强度不是太大时，介电系数与测量时使用的电场强度是没有关系的。只有在很强的电场中，才出现饱和效应。达到饱和后，在极性溶液中随着场强的增加，介电系数值略有降低。在非极性溶液中，介电系数值略有升高。流体的介电系数和外加电场强度的关系比较复杂，电流变体完全没有必要在很高的场强下工作。

3.2.6 电场频率的影响

电流变效应与所加电场的频率有很大的关系。Klass^[6,24] 首先研究了硅胶体系的表观粘度随着电场频率的变化情况（见图 8）。大约在 200 Hz 时，表观粘度迅速降低，然后又有所回升。当频率大于 2000 Hz 时，表观粘度趋于稳定值。Klass 对这一畸变未做任何解释。Block^[20,67] 则认为这是由于力场频率与电场频率共振所引起的。Uejima^[11] 研究了含水的纤维素分散在卤代烃油中的悬浮体的表观粘度随着电场频率的变化，也发现了类似的表观粘度随着频率衰减的现象。我们^[69] 认为这是由 Wagner 极化的特征所决定的。图 9 是用

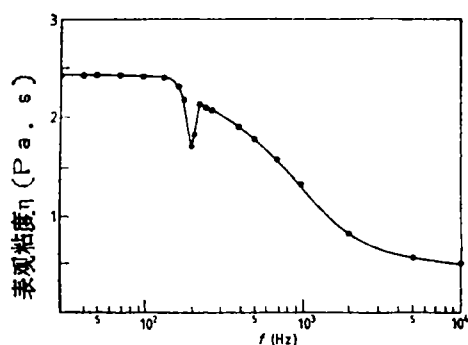


图 8 硅胶-烃油悬浮体系的表观粘度与外加电场频率的关系。体积分数 $\phi=0.46$ ，外加电场 $E=0.79$ kV/mm， $\eta=753$ s⁻¹，38℃

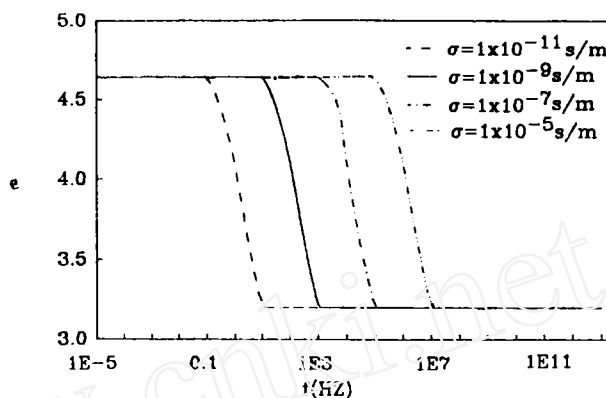


图 9 电流变体的介电系数值跌落的频率位置与悬浮颗粒的电导率的关系

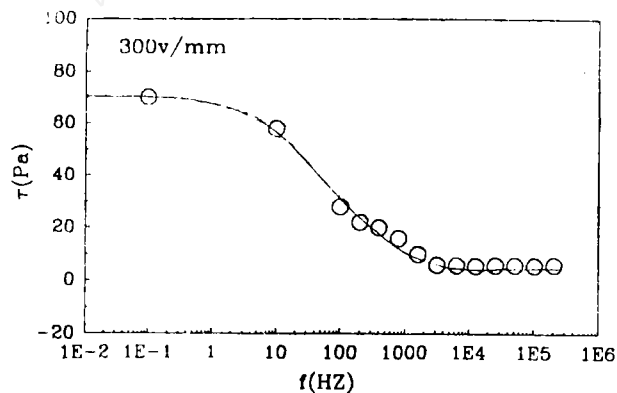


图 10 电导率为 1×10^{-8} S/m 的氧化聚丙烯腈-硅油体系的屈服应力值与外加电场频率的关系

悬浮体的体积分数。当体积分数小于 0.1 时，介电系数随着电场强度增大；当体积分数高达 0.46 时，介电系数随着电场强度的增大而减小。当电场强度不是太大时，介电系数与测量时使用的电场强度是没有关系的。只有在很强的电场中，才出现饱和效应。达到饱和后，在极性溶液中随着场强的增加，介电系数值略有降低。在非极性溶液中，介电系数值略有升高。流体的介电系数和外加电场强度的关系比较复杂，电流变体完全没有必要在很高的场强下工作。

3.2.6 电场频率的影响

电流变效应与所加电场的频率有很大的关系。Klass^[6,24] 首先研究了硅胶体系的表观粘度随着电场频率的变化情况（见图 8）。大约在 200 Hz 时，表观粘度迅速降低，然后又有所回升。当频率大于 2000 Hz 时，表观粘度趋于一稳定值。Klass 对这一畸点未做任何解释。Block^[20,67] 则认为这是由于力场频率与电场频率共振所引起的。Uejima^[11] 研究了含水的纤维素分散在卤代烃油中的悬浮体的表观粘度随着电场频率的变化，也发现了类似的表观粘度随着频率衰减的现象。我们^[69] 认为这是由 Wagner 极化的特征所决定的。图 9 是用

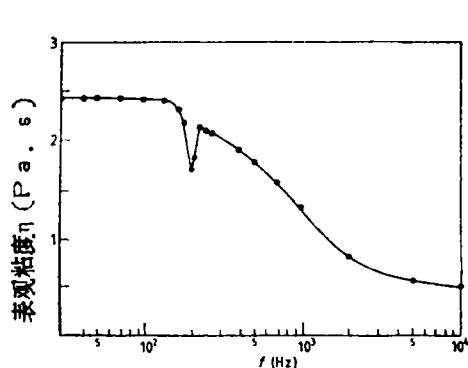


图 8 硅胶-烃油悬浮体系的表观粘度与外加电场频率的关系。体积分数 $\phi=0.46$ ，外加电场 $E=0.79$ kV/mm， $\gamma=753$ s⁻¹，38℃

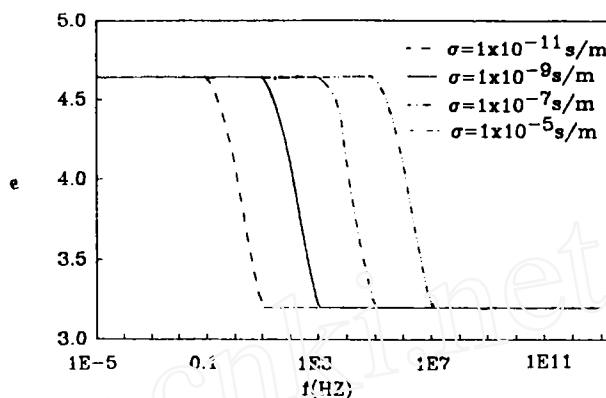


图 9 电流变体的介电系数值跌落的频率位置与悬浮颗粒的电导率的关系

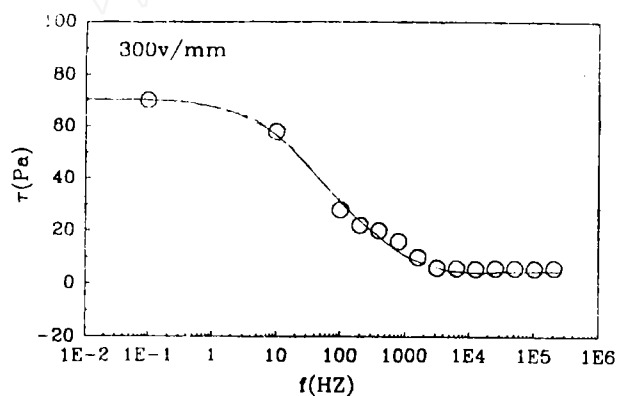


图 10 电导率为 1×10^{-8} S/m 的氧化聚丙烯腈-硅油体系的屈服应力值与外加电场频率的关系