

文章编号: 1001-4888(2009)02-0096-07

钛酸钙系电流变液在直流电场下损耗模量的研究

陈恒¹, 龚兴龙^{1*}, 江川霞², 江万权², 张忠³

(1. 中国科学技术大学 近代力学系, 安徽合肥 230027;

2. 中国科学技术大学 化学系, 安徽合肥 230026;

3. 国家纳米科学中心, 北京 100080)

摘要: 研究了直流电场下钛酸钙系电流变液在动态振荡剪切模式下损耗模量的变化。用流变仪测试了不同颗粒体积分数材料在不同的温度和电场下损耗模量随应变的关系曲线。讨论了颗粒体积分数、温度、电场强度以及频率对材料损耗模量的影响。以理论推导和试验数据拟合的方法给出了损耗模量与颗粒体积分数、振荡频率、温度以及电场强度等参数的半经验数学关系式。理论值对比试验结果表明, 本文损耗模量表达式与试验结果符合较好, 可以用于预测直流电场下钛酸钙系电流变液在动态振荡剪切模式下颗粒体积分数、温度、电场强度、频率和剪切应变对损耗模量的影响。

关键词: 电流变液; 动态剪切; 损耗模量

中图分类号: O37; O469 **文献标识码:** A

0 引言

电流变液体一般由纳米到微米尺度的介电颗粒与绝缘的基体组成, 在电场作用下其流变性能发生急剧变化, 液体的表观粘度成数量级增长, 甚至可以从液体转换为类固体, 这种现象最早由 Winslow 发现, 被称为 Winslow 效应^[1]。电流变材料的性能变化具有可逆性和连续性, 且这种变化可以在极短的时间内完成(毫秒量级)^[2-5]。这种可由外加电场控制力学性能的特性, 使得电流变液材料有很大的应用前景, 可以应用于电流变阻尼器, 离合器以及电流变阀等^[6-8]。但是, 这些潜在用途还没有得到广泛的商业化和被大规模应用到实际中, 主要原因是电流变材料的屈服应力还比较低, 外加电场需要比较高, 而且在应用中的密封性能都需要更好的解决。近年来在材料的优化和制备方面有了新的发展^[6, 9-12], 香港科技大学 Wen 等人^[13], 物理所 Lu 等人^[14-16]制备了巨电流变液, 屈服应力提高到 100kPa。另外, 在材料的微观机理研究取得不少进展从颗粒极化形成的链柱纤维模型^[15], 双电子层结构模型, 水桥模型, 以及最近的 Wen 解释巨电流变效应的饱和极化模型^[13]和 Lu 等人提出的极性分子模型^[14]。

在力学模型的研究方面, 目前比较常见的是用宾汉模型描述材料连续剪切模型下剪切应力和剪切速率的关系。而对于材料在动态振荡模式下本构关系很少涉及。但材料的损耗模量是粘塑性材料的一种重要的参数, 通过测试损耗模量, 可以预测材料在振荡过程中能量的损耗情况, 判断材料的力学性能。本文旨在系统地研究温度、电场强度、体积分数等参量对钛酸钙系电流变液在动态振荡模式下损耗模量的影响, 通过振荡过程中能量损耗计算损耗模量与应变, 温度以及电场强度等参数的关系, 预测电流变

* 收稿日期: 2009-01-10; 修订日期: 2009-03-20

基金项目: 国家重点基础研究发展计划资助项目(2007CB936800)

通讯作者: 龚兴龙(1966-), 男, 教授, 博士生导师。主要从事电磁流变材料和振动控制的研究。E-mail: gongxl@ustc.edu.cn

液材料在动态振荡剪切下损耗模量的响应。

1 试验方法

1.1 材料制备

原料选用钛酸丁酯,草酸,乙醇,聚乙二醇,氨水(分析纯,国药集团化学试剂有限公司),无水氯化钙(分析纯,上海美兴化工有限公司),用草酸共沉淀法合成钛酸钙(CTO)^[16],将该颗粒进行洗涤、过滤后干燥,便可得到 CTO 纳米颗粒。将 CTO 纳米颗粒均匀分散于硅油中,配制成体积分数为 15%,30%,60%以及 70%的电流变液样品。

1.2 测试方法

试验采用奥地利 Anton Paar 公司的 Physica MCR 301 型流变仪来测试电流变液的力学响应。为测量电场下的力学性能,使用电流变附件 HV5/ERD180 及 CC10-E 测量头,温度控制采用控温附件 Physica VT2。样品放置在上述两个同心圆桶之间,测试时应力应变载荷通过测头施加到样品上,同时通过与测头相连的传感器采集上盘片受到的扭矩信号。两同心圆桶间距 0.42mm,内外圆桶之间接电极,在空隙间形成均匀电场。

为了研究不同颗粒体积分数对材料损耗模量的影响,对三份颗粒体积分数分别为 15%,30%,以及 60%的钛酸钙纳米颗粒/硅油悬浮液在温度为 25℃,电场强度为 1kV/mm,振荡频率为 10/s 下测量材料的损耗模量随应变的变化关系曲线。为了研究电场强度对材料损耗模量的影响,对颗粒体积分数为 30%的样品在温度为 25℃,振荡频率为 10/s 下分别在电场强度为 0kV/mm,0.5kV/mm,1.0kV/mm,以及 2.0kV/mm 下测量损耗模量随应变的变化关系曲线。为了研究温度对材料损耗模量的影响,固定振荡频率为 10/s,对 60%样品在 1kV/mm 的电场强度下保持温度分别为 10℃,20℃,30℃,40℃,60℃,测试损耗模量随应变的变化关系曲线。为了研究振荡频率对材料损耗模量的影响,保持振幅为 0.1%,对颗粒体积分数为 30%的样品在温度为 25℃,分别在电场强度为 0kV/mm,0.5kV/mm,1.0kV/mm,以及 2.0kV/mm 时测量不同电场强度下的损耗模量随频率(1~50 赫兹频带内)的变化关系曲线。最后为了研究温度对颗粒间作用力的影响,对体积分数为 70%样品在 1kV/mm 的电场强度下,分别为 5℃,10℃,20℃,40℃,60℃,70℃ 温度下测量材料准静态剪切的应力-应变曲线。

2 试验结果和讨论

图 1 中试验值的数据给出了颗粒体积分数分别为 15%,30%,以及 60%的钛酸钙纳米颗粒/硅油悬浮液在温度为 25℃,电场强度为 1kV/mm,振荡频率为 10/s 下损耗模量随应变的变化关系。图中损耗模量在小应变的情况下随应变增加略有降低但是变化不大。在应变值为 0.02%情形下,体积分数分别为 15%,30%,以及 60%的三份样品损耗模量分别为 93Pa,225Pa,774Pa,可以假设与材料颗粒体积分数平方近似成线性关系。图 2 中试验值的数据给出了体积分数为 30%的样品温度为 25℃,振荡频率为 10/s 下分别在电场强度为 0kV/mm,0.5kV/mm,1.0kV/mm,以及 2.0kV/mm 下损耗模量随应变的变化关系。图中材料损耗模量随电场强度的增加大幅度的增长,但是在小变形范围内应变对损耗模量影响不大。图 3 中试验值的数据给出了 60%样品振荡频率为 10/s,1kV/mm 的电场强度下在温度 10℃,20℃,30℃,40℃,60℃ 下损耗模量随应变的变化关系。图中材料损耗模量随温度的升高而大幅度的增长,但是在小变形范围内应变对损耗模量影响不大。图 4 中试验值的数据给出了体积分数为 30%的样品振幅为 0.1%,温度为 25℃ 下在电场强度为 0kV/mm,0.5kV/mm,1.0kV/mm,以及 2.0kV/mm 下损耗模量随频率的变化关系曲线。从图中可以得出损耗模量随频率的增加而近似线性增长。图 5 给出了钛酸钙系电流变液在 1kV/mm 的恒定电场强度,不同温度下剪切应力与剪切应变的关系的试验结果。由图 5,材料在 5℃ 到 10℃ 的变化区间,应力基本没有增加,10℃ 到 60℃ 区间变化明显,而 60℃ 到 70℃ 停止变化。

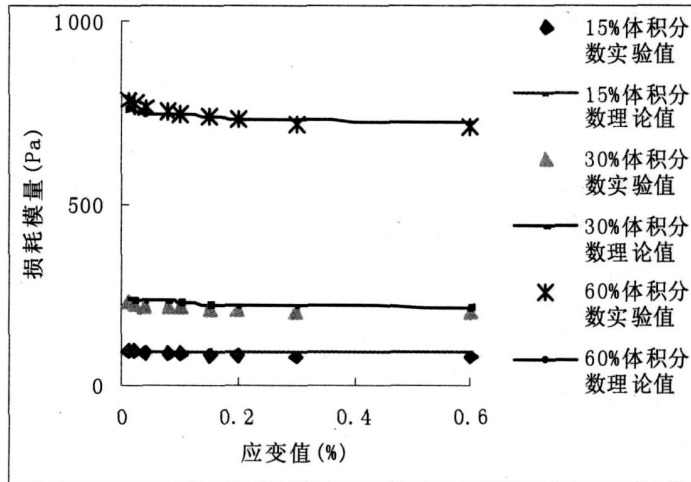


图 1 不同颗粒体积分分数材料损耗模量随应变值变化

Fig. 1 Loss modulus versus strain in different particle fraction

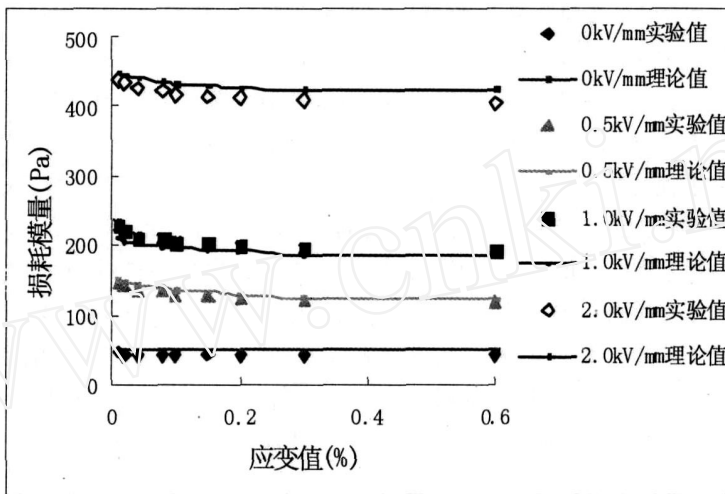


图 2 不同电场强度下的损耗模量随应变变化

Fig. 2 Loss modulus versus strain in different electric field strength

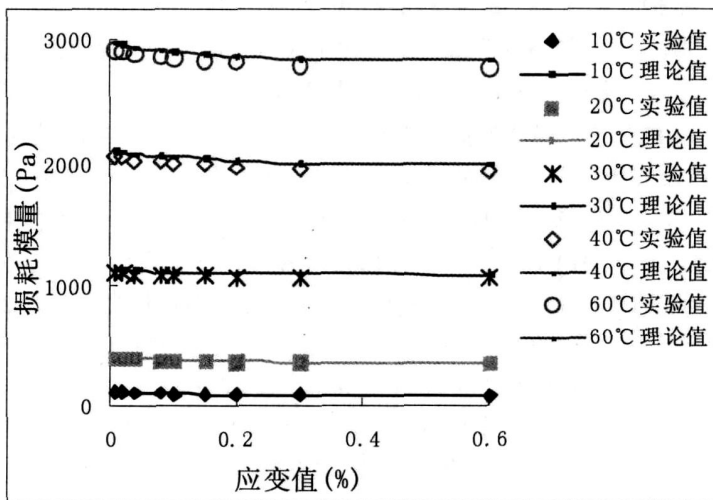


图 3 不同温度下的损耗模量随应变变化

Fig. 3 Loss modulus versus strain in different temperatures

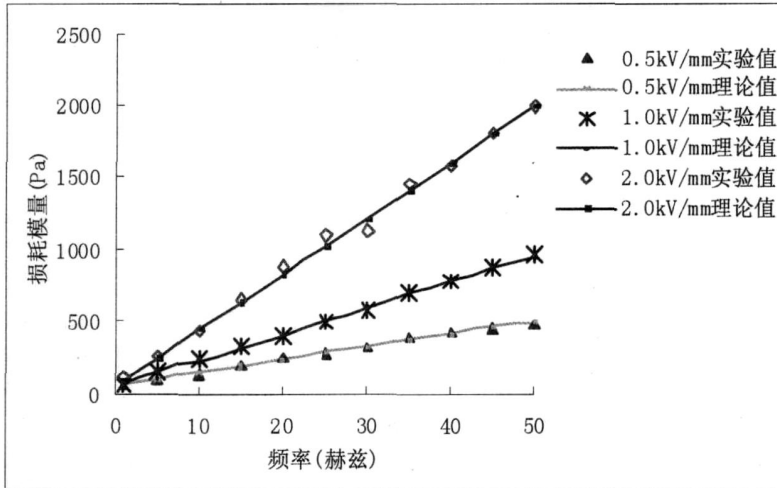


图 4 不同电场强度下损耗模量与频率关系

Fig. 4 Loss modulus versus frequency in different electric field strength

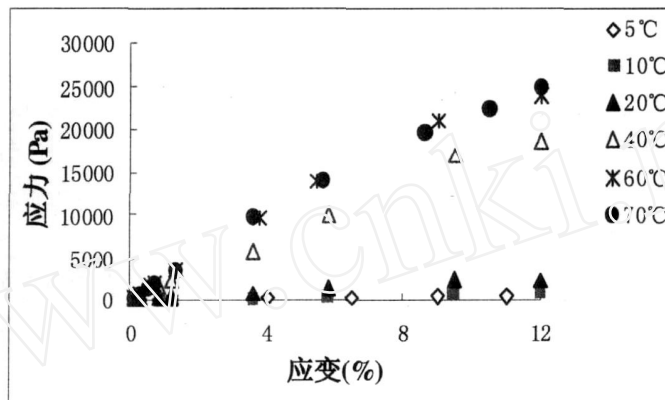


图 5 不同温度下的剪切应力和应变的试验值(电场强度为 1kV/mm)

Fig. 5 Shear stress versus shear stain under different temperatures(electric field strength 1kV/mm)

根据试验结果和物理意义损耗模量可以假设成与材料在振荡剪切过程中能量耗散的功率成线性关系：

$$= 0 + \omega^2 P_f$$

为损耗模量，为系数，为体积分， P_f 为颗粒间摩擦力做功的功率。则 $P_f = f F v$ ，其中 f 为摩擦系数， F 为两颗粒间的吸引力， v 为相对运动的速度，可以写成 $v = \omega r$ ，为常数， ω 为振荡频率：

$$= 0 + f F \omega r \tag{1}$$

F 由两部分作用力 F_1 和 F_2 组成， F_1 为颗粒极化形成偶极子在电场中的作用力， F_2 为颗粒表面的极性分子在电场中的作用力。

首先计算颗粒极化形成偶极子在电场中的作用力 F_1 ：

$$F_1 = K \frac{q^2}{R^2} \tag{2}$$

其中 q 为电量， R 为颗粒半径， K 为比例常数。 q 与偶极距 μ 相关：

$$\mu = q(2R + d) \tag{3}$$

其中 d 为两个颗粒间隙，在加入电场颗粒成链后 d 很小，可以忽略。另外：

$$\mu = E_1 = C_1 E \tag{4}$$

其中为粒子极化率， E 为外加电场， C_1 为局部场的修正系数。

在粒子为球形的情况下，其极化率为^[17]：

$$= 4 \epsilon_0 \epsilon_f R^3 \quad (5)$$

其中 ϵ_p 和 ϵ_f 分别是颗粒和基体的介电常数。 $\mu = \frac{\epsilon_p - \epsilon_f}{2\epsilon_f + \epsilon_p}$ 代入(5)得到:

$$\mu = 4 \epsilon_0 \epsilon_f R^3 (C_1 E) \quad (6)$$

将其代入(4),得到:

$$q = 4 \epsilon_0 \epsilon_f R^3 (C_1 E) / (2R + d) \quad (7)$$

从(3)式,可以得到 F_1 为:

$$F_1 = K \frac{q^2}{R^2} = \frac{1}{4 \epsilon_0 \epsilon_f R^2 (2R + d)^2} \mu^2 = 4 \epsilon_0 \epsilon_f R^6 \epsilon^2 (C_1 E)^2 / (2R + d)^4 \quad (8)$$

当有剪切小应变 ϵ 时,上式可以近似表示为:

$$F_1 = \epsilon_0 \epsilon_f R^2 \epsilon^2 (C_1 E)^2 / [4(1 + \epsilon)^4] \quad (9)$$

F_2 为颗粒表面极性分子与颗粒极化形成的电荷的吸引力^[14]:

$$F_2 = \frac{2A(T) \rho_m \mu_p R^4 \epsilon_0 \epsilon_f (C_2 E)}{\epsilon_0 \epsilon_f d^2 (2R + d)} \quad (10)$$

当发生剪切小应变 ϵ 时,上式近似为:

$$F_2 = \frac{A(T) \mu_p R^3 \epsilon_0 \epsilon_f C_2 E}{\epsilon_0 \epsilon_f d^2 (1 + \epsilon)^3} \quad (11)$$

其中 $A(T)$ 为温度相关的系数, ρ_m 为极性分子的密度, μ_p 为极性分子偶极距, ϵ_0 、 ϵ_f 、 C_2 为常数。根据材料的性质和极性分子型电流变液机理^[15],原因是温度对颗粒表面极性分子的影响,当温度低于 10℃ 时,可以假设分子活性不够粘附在颗粒表面不能自由转动^[14,18],当温度高于 60℃ 时极性分子全部释放。结合图 5 给出的钛酸钙系电流变液在不同温度对剪切应力的影响的试验结果。作出一个假设描述不同温度时表面极性分子活化的概率密度,在 10℃ 到 60℃ 之间假设颗粒表面吸附的极性分子由于温度的升高释放出活性的概率密度为:

$$f(t) = \begin{cases} \frac{4}{(T_2 - T_1)^2} (t - T_1), & T_1 \leq t \leq \frac{T_1 + T_2}{2} \\ \frac{4}{(T_2 - T_1)^2} (T_2 - t), & \frac{T_1 + T_2}{2} \leq t \leq T_2 \\ 0, & \text{其他} \end{cases} \quad (12)$$

而 $A(T) = \int_0^T f(t) dt$ (13)

$$F = F_1 + F_2 = K_1 E^2 / (1 + \epsilon)^4 + K_2 A(T) E / (1 + \epsilon)^3 \quad (14)$$

其中 $K_1 = \frac{1}{4} \epsilon_0 \epsilon_f R^2 \epsilon^2 C_1^2$, $K_2 = \frac{\mu_p^2 R^3 \epsilon_0 \epsilon_f C_2}{\epsilon_0 \epsilon_f d^2}$, 则有:

$$F = \epsilon_0 \epsilon_f E^2 \left[K_1 E^2 / (1 + \epsilon)^4 + K_2 A(T) E / (1 + \epsilon)^3 \right] \quad (15)$$

根据此次材料的零场下试验结果可知 $\epsilon_0 = 50$, 当温度为 10℃ 时 $A(10) = 0$, 振荡频率为 10/s, 对 60% 样品在 1kV/mm 的电场强度下应变 $\epsilon = 0.001$ 时损耗模量值为 122Pa, 从(15)式可以得到 $f = K_1 = 20$ 。当温度为 20℃ 时 $A(20) = 0.08$, 振荡频率为 10/s, 对 60% 样品在 1kV/mm 的电场强度下应变 $\epsilon = 0.001$ 时损耗模量值为 412Pa, 从(15)式可以得到 $f = K_2 = 1010$ 。代入(15), 得到:

$$\begin{aligned} F &= \epsilon_0 \epsilon_f E^2 \left[K_1 E^2 / (1 + \epsilon)^4 + K_2 A(T) E / (1 + \epsilon)^3 \right] \\ &= 50 + 20 \epsilon^2 E^2 / (1 + \epsilon)^4 + 1010 \epsilon^2 A(T) E / (1 + \epsilon)^3 \end{aligned} \quad (16)$$

根据(16)式可得到振荡剪切下损耗模量与颗粒体积分数、应变、温度以及电场强度等参数的半经验关系。将之与试验结果比较:图 1 为不同颗粒体积分数的材料损耗模量随应变值变化的理论值与试验对比。在颗粒体积分数较小(体积分数 15% 和 30%)的情况下理论计算值很好地符合试验结果,在体积分数为 60% 的情况下试验结果随应变的变化略比理论计算明显,可能由于高体积浓度造成颗粒分布的更加不均匀的缘故。图 2 为不同电场强度下的损耗模量随应变变化的理论值与试验对比;从图中可以

看到在低电场 (0 kV/mm , 0.5 kV/mm , 1.0 kV/mm) 下, 理论计算值很好地符合试验结果, 在电场为 2.0 kV/mm 下试验值略低于理论计算值, 可能是由于在振荡过程中部分链柱结构被破坏的原因。图 3 为不同温度下的损耗模量随应变变化的理论值与试验对比。从图中可以看到在温度较低 (10 , 20 , 30) 下, 理论计算值很好地符合试验结果, 在温度相对较高时 (40 , 60) 下试验值略低于理论计算值, 同样可能是由于在振荡过程中部分链柱结构被破坏的影响。图 4 为不同电场强度下损耗模量与频率关系的理论值与试验对比, 理论值和试验值很好地拟合。总的来说根据以上理论和试验的对比, 式 (16) 很好的拟合了损耗模量随温度、电场强度、体积分数等参量的变化。

3 结论

本文对不同体积分数钛酸钙系电流变液在不同温度、电场强度下动态振荡剪切过程中损耗模量的变化进行了系统的研究, 给出了一个损耗模量与体积分数、应变、温度以及电场强度四个因数之间关系的半经验公式。将经验公式与试验结果进行了对比, 结果吻合得很好。根据该公式可以得出: (1) 在各种不同的体积分数、电场强度以及温度下, 损耗模量在小应变的情形中随应变的增加略有降低但是变化幅度不大。(2) 损耗模量变化近似与振荡频率成线性关系。(3) 在温度 10 到 60 区间温度对损耗模量影响明显, 随温度升高损耗模量明显增大; 同时电场强度和颗粒体积分数的影响剧烈, 损耗模量随电场强度和体积分数的增加而增长。

参考文献:

- [1] Winslow W M. Induced fibrillation of suspension[J]. J. Appl. Phys., 1949, 20:1137 - 1140.
- [2] Chen Y, Sprecher A F, Conrad H. Electrostatic particle-particle interactions in electrorheological fluids[J]. J. Appl. Phys., 1991, 70: 6796 - 6803.
- [3] Halsey T C. Electrorheological Fluids[J]. Sci., 1992, 258: 761 - 766.
- [4] McLeish T C B, Jordan T, Shaw M T. Viscoelastic response of electrorheological fluids: 1. Frequency-dependence [J]. J. Rheol., 1991, 35:427 - 448.
- [5] Halsey T C, Toor W. Structure of electrorheological fluids[J]. Phys. Rev. Lett., 1990, 65:2820 - 2883.
- [6] Hao H. Electrorheological suspension[J]. Adv. Colloid Interface Sci., 2002, 97:1 - 35.
- [7] Coulter J P, Weiss K D, Carlson J D. Material aspects of electrorheological systems[J]. J. Intell. Mater. Syst. Struct., 1993, 4:13 - 34.
- [8] Stanway R, Sproston J L, El-Wahed A K. Dynamic modelling of an ER vibration damper for vehicle suspension applications[J]. Smart Mater. Struct., 1996, 5:591 - 606.
- [9] Yang I, Shine A D. Electrorheology of a nematic poly(*n*-hexyl isocyanate) solution[J]. J. Rheol., 1992, 36:1079 - 1104.
- [10] Tam W Y, Yi G H, Wen W, Ma H, Loy M M T, Sheng P. New electrorheological fluid: theory and experiment [J]. Phys. Rev. Lett., 1997, 78:2987 - 2990.
- [11] Filisko F E, Henley S, Quist G. Recent developments in the properties and composition of electrorheological fluids[J]. J. Intell. Mater. Syst. Struct., 1999, 10:476.
- [12] Kim J W, Noh M H, Choi H J, Lee D C, John M S. Synthesis and electrorheological characteristics of SAN-clay composite suspensions[J]. Polymer 2000, 41:1229 - 1231.
- [13] Wen W J, Huang X X, Yang S H, Lu K Q. The Giant Electrorheological Effect in Suspensions of Nanoparticles [J]. J. Nature Mater, 2003, 2: 727 - 730.
- [14] Lu K Q, Shen R, Wang X Z. Polar molecule dominated electrorheological effect[J]. Chin. Phys., 2006, 15:2476 - 2480.
- [15] Lan Y, Men S, Zhao X, Lu K. The dependence of particle permittivity on the shear stress of electrorheological fluids[J]. Appl. Phys. Lett., 1998, 72:653 - 655.
- [16] 王学昭, 沈容, 温维佳, 孙刚, 陆坤权. 钛酸钙体系电流变液的研究[J]. 功能材料, 2006, 37:681 - 683 (WANG Xue-zhao, SHEN Rong, WEN Wei-jia, SUN Gang, LU Kun-quan. The research on calcium titanate nanoparticle

ER fluid[J]. Journal of Functional Materials, 2006, 37:681 - 683 (in Chinese))

- [17] Lan Y, Men S, Zhao X, Lu K. The dependence of particle permittivity on the shear stress of electrorheological fluids[J]. Appl. Phys. Lett., 1998, 72:653 - 655.
- [18] Shih Y T, Liao Y Y, Chuu D S. Rotational states of an adsorbed dipole molecule in an external electric field[J]. Phys. Rev. B, 2003, 68:075402(1 - 10).

On the Loss Modulus of Ca_2TiO_3 Based ER Fluid in DC Field

CHEN Heng¹, GONG Xing-long¹, JIANG Chuan-xia², JIANG Wan-quan², ZHANG Zhong³

(1. CAS Key Laboratory of Mechanical Behavior and Design of Materials, Department of Modern Mechanics, University of Science and Technology of China, Hefei 230027, China; 2. Department of Chemistry, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China; 3. National Center for Nanoscience and Technology (NCNST) of China, Beijing 100080, China)

Abstract : Results of investigation on loss modulus of Ca_2TiO_3 based electrorheological (ER) fluids in a dynamic shear mode and a DC field is presented in this paper. The loss modulus-strain curves of materials with various particle volume fractions were obtained by using Rheometer at various temperature and electric field strength. The effect of particle volume fraction, temperature, electric field strength, frequency and shear strain on the loss modulus were discussed. By methods of theoretical deduction and data fitting, a semi-empirical mathematical expression relating the loss modulus with particle volume fraction, oscillation frequency, temperature and electric field strength was proposed. Simulation results show a good agreement between the expression and the experimental data. The semi-empirical expression can be used to predict the loss modulus behavior of Ca_2TiO_3 based ER fluids in various particle volume fractions, temperature, electric field strength, frequency and shear strain in a dynamic shear mode and a DC field.

Key words : electrorheological fluid; dynamic shear; loss modulus