

γ 射线辐照法制备硅橡胶基各向同性磁流变弹性体

王银玲¹, 胡源¹, 付丽华¹, 龚兴龙², 江万权³, 陈祖耀³

(1. 中国科学技术大学 火灾科学国家重点实验室, 安徽 合肥 230027;

2. 中国科学技术大学 力学和机械工程系, 中科院材料力学行为与设计重点实验室, 安徽 合肥 230027;

3. 中国科学技术大学 化学系, 安徽 合肥 230026)

摘要: 磁流变弹性体是一种新型的智能材料, 其力学性能可由磁场控制, 因而在自适应减震器、阻尼可调部件和汽车悬浮刷等方面具有广泛的应用前景。本文选择羰基铁作为磁性粒子, 在无任何外加磁场下, 采用 γ 射线辐照法固化硅橡胶基体, 制备各向同性的磁流变弹性体。作者详细研究了制备过程中可能影响磁流变效应及力学性能的各种因素, 特别是固化时间以及不同添加剂, 包括增塑剂、增强剂的种类及其含量等的影响, 以获得硅橡胶弹性体磁流变效应和力学性能的优化, 并提出了各向同性的磁流变弹性体的作用机理。

关键词: 磁流变弹性体; 磁流变效应; γ 射线辐照法; 硅橡胶

中图分类号: O644.22

文献标识码: A

文章编号: 1001-9731(2006)05-0771-03

1 引言

磁流变材料是一类流变性质可由外加磁场来控制的智能材料。磁流变液作为其中最早的成员已经得到普遍的关注并在工程上有所应用^[1,2]。然而磁性粒子易于沉降, 严重影响了其性能的稳定性。磁流变弹性体是新一代的磁流变材料, 它是将可磁化粒子分散在聚合物基体中制得的。由于磁性粒子被高分子锁住, 因而克服了磁流变液中颗粒沉降的问题。磁流变弹性体具有磁场可控的弹性模量, 而且对磁场响应迅速, 因而在可调吸振器, 可调刚度的悬挂系统等领域有着广阔的应用前景^[3]。

根据磁流变弹性体的结构可以将其分为两类: 各向异性和各向同性。各项异性的磁流变弹性体是指将磁性粒子分散在没有固化的高分子基体后, 固化过程在磁场下进行, 这样磁性粒子就会在基体中磁场方向形成链状结构, 从而提高在某一方向的磁流变效应^[4~6]。然而制备此类弹性体所用的磁场比较大, 约为 8×10^6 A/m^[7], 这使得制备过程比较复杂, 方法难以推广。各项同性的磁流变弹性体是指在制备过程中不加磁场, 铁粒子自由分布在基体中。Lokander 和 Stenberg^[8] 对各项同性的磁流变弹性体进行了研究。他们应用常规的橡胶加工法, 将铁粒子加入丁腈橡胶,

天然橡胶等, 固化后为各项同性的磁流变弹性体。研究结果表明较大的铁粒子置入其中后具有较高的绝对效应, 但相对效应较低, 而且所需的铁粒子含量较高。

本章选择微米级羰基铁粒子作为磁性粒子, 采用溶剂法将其分散在硅橡胶中, 以 γ 辐照法固化基体, 在不加磁场条件下, 制备了各项同性的磁流变弹性体, 并研究了其磁流变效应及力学性能。

2 实验

2.1 试剂与仪器

羰基铁粉: 平均粒径约 $3 \sim 5 \mu\text{m}$, 型号为 FTF-4, 江油和宝纳米材料有限公司。110-2 甲基乙烯基硅橡胶: 乙烯基含量为 0.7%, 东爵精细化工(南京)有限公司。二甲基硅油: 型号为 201-500, 上海树脂厂瑞申化工工贸公司。甲苯: 分析纯, 上海苏懿化学药品有限公司。活性白炭黑: 中煤三建公司化工总厂。

2.2 磁流变弹性体的制备及测试

2.2.1 磁流变弹性体的制备

首先将一定量甲苯加热至 90°C , 加入硅橡胶, 保温搅拌 1h 使其溶解, 然后将羰基铁粉分散在其中, 加入硅油, 搅拌 1h, 将样品倒出, 置于 80°C 烘箱内干燥 24h, 在平板硫化机上压制成一定形状, 用辐照法交联固化, 辐照剂量率为 $167.2 \text{Gy}/\text{min}$, 文中所涉及到的样品的组成见表 1。

表 1 样品的组成

Table 1 Composition of samples

样品	硅橡胶 (g)	羰基铁粉 (g)	硅油 (g)	白炭黑 (g)	辐照时间 (h)
1	50	150	2	0	4
2	50	150	2	0	6
3	50	150	4.5	0	6
4	50	150	9	0	6
5	50	150	2	4	6
6	50	150	2	8	6

2.2.2 扫描电镜(SEM)

利用 XL30 ESEM-TMP 环境扫描电镜观察样品中铁粒子的分散情况。测试前蒸金使样品导电, 测试电压为 15kV 。

* 基金项目: 国家自然科学基金资助项目(50403014); 高等学校博士学科点专项科研基金资助项目(20050358010)
收到初稿日期: 2005-12-15 收到修改稿日期: 2006-02-07 通讯作者: 龚兴龙
作者简介: 王银玲 (1979-), 女, 安徽淮北人, 在读博士, 师承胡源教授, 从事功能材料的研究。

2.2.3 磁流变性能测试

磁流变性能的测试是在我们组自己设计的装置上进行的。该装置具体的实验原理可见文献[9]。在本试验中,样品尺寸统一为 $30\text{mm}\times 8\text{mm}\times 3\text{mm}$ 。本文中相对磁流变效应是指加磁场前后剪切模量的变化值与未加磁场时剪切模量的比值。

2.2.4 力学性能测试

样品的拉伸测试在长春产 WSM-20KB 电子万能实验机上进行。样品裁成哑铃形,厚度为 3mm ,测试时拉伸速度为 $50\text{mm}/\text{min}$ 。测试温度为 25°C 。

2.2.5 凝胶含量的测定

将一定质量(m_1)的样品,用铜网包好(此时质量计为 m_2),放入沸腾的甲苯溶液中,回流 24h ,然后放入真空烘箱干燥,直至质量不再有变化。(此时铜网和样品的质量为 m_3)。

凝胶含量(G)的计算公式:

$$G = \frac{m_1 - (m_2 - m_3)}{m_1} \times 100\%$$

3 结果与讨论

3.1 各向同性的硅橡胶磁流变弹性体的制备及机理的推测

一般地硅橡胶为基的磁流变弹性体是采用室温固化硅橡胶胶黏剂和铁粉直接混合制备的。为了更好地研究各种影响因素对磁流变效应的影响,我们采用溶剂法将铁粉分散在甲基乙基硅橡胶中,采用 γ 辐射固化的方法制备了一系列磁流变弹性体。我们之所以采用 γ 射线辐照固化而不是硫化固化,原因在于前者更简单方便,不引入杂质,可以更准确地考察各种制备条件的影响。图1是该法制备的磁流变弹性体的微观形貌。可见铁粉在基体中是均一分布的,不具有方向性。研究表明各向同性的磁流变弹性体也具有磁流变效应,图2给出了可能的机理:铁粒子均匀地分布在基体中,当加磁场时,铁粒子被磁化,彼此吸引,并在磁场方向有一定的排列,由于铁粒子和基体有一定的作用,铁粒子的排列必然牵动基体的变形,铁粒子在磁场方向的重新排列和基体的变形共同导致了磁流变弹性体在磁场下剪切模量发生变化,即产生磁流变效应。

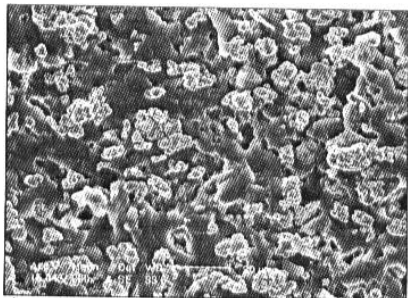


图1 各向同性的硅橡胶磁流变弹性体的微观形貌
Fig 1 Morphology of isotropic MR elastomers based on silicon rubber

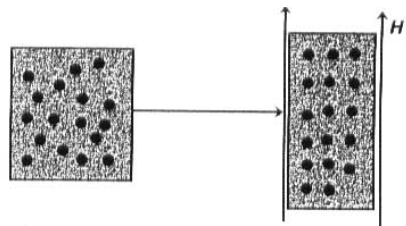


图2 各向同性的磁流变弹性体的机理的示意图
Fig 2 The sketch of mechanism of isotropic MR elastomers under magnetic fields

3.2 固化时间对磁流变效应的影响

图3是不同固化时间下的相对磁流变效应。可见在一定的固化时间下,磁流变效应随着磁感应强度的增加而增大,不过随着固化时间的延长,相对磁流变效应下降。这是因为在一定范围内,随着固化时间的增加,硅橡胶基体凝胶含量增加,机械强度增大,本身变形的潜力较小,同时铁粒子在磁场方向的重新排列受到的阻碍也变大,从而导致相对磁流变效应下降。其中硅橡胶凝胶含量随固化时间的变化见表2。

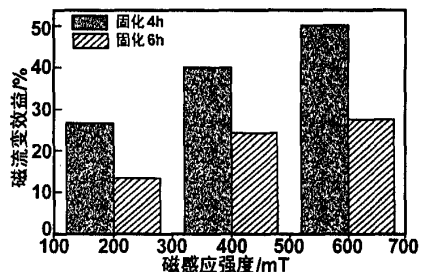


图3 固化时间对磁流变效应的影响

Fig 3 Effect of time for curing on MR effect

表2 不同固化时间的凝胶含量

Table 2 Gel content of MR elastomers cured for different time

固化时间(h)	凝胶含量(%)
4	98.44
6	99.86

3.3 增强剂对磁流变效应的影响

硅橡胶为基的磁流变弹性体力学强度较差,可以通过添加补强剂来提高。白炭黑是硅橡胶最常用的补强剂。随着白炭黑含量的增加,磁流变弹性体的拉伸强度增加,断裂伸长率下降。然而白炭黑的加入在提高力学性能的同时,对磁流变效应也有一定的影响。图4是相对磁流变效应随白炭黑添加量的变化图。可见白炭黑的加入使相对磁流变效应下降,而且白炭黑含量越高,磁流变效应越低。原因可能为:白炭黑提高了磁流变弹性体的力学性能,说明它对硅橡胶分子具有一定的限制作用,同样导致基体变形能力差,铁粒子在基体中难以在磁场方向重新排列,所以磁流变效应随着白炭黑的加入而下降。这一结果进一步证明了我们对磁流变效应机理的推测。

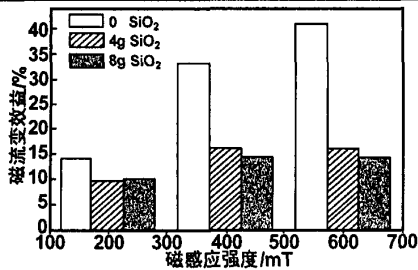


图4 白炭黑含量对磁流变效应的影响

Fig 4 Effect of the content of SiO₂ on the MR effect

3.4 增塑剂对磁流变效应的影响

二甲基硅油是一种聚二甲基硅氧烷,它与硅橡胶具有较好的相容性,可以起到增塑剂的作用。表3给出硅油对硅橡胶力学性能的影响结果。硅油的加入明显降低了基体的强度。图5则表明了硅油含量对磁流变效应的影响。

表3 硅油含量对拉伸性能的影响

Table 3 Effect of content of silicon oil on the tensile properties of MR elastomers

硅油含量(g)	拉伸强度(MPa)	断裂伸长率(%)
4.5	0.941	374
9.0	0.637	407

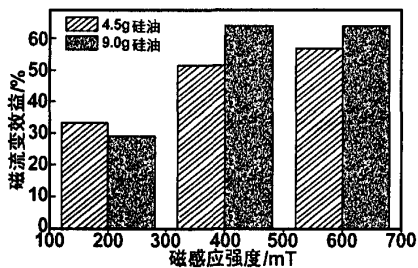


图5 硅油含量对磁流变效应的影响

Fig 5 Effect of content of silicon oil on the MR effect

可见随着硅油含量的增加,磁流变弹性体的磁流变效应在较高磁场下有所提高。这是由于在一定范围内,增塑剂的增加使基体更易于变形,铁粉更易于在磁场方向成链。而在磁场强度为200mT时,硅油含量高,磁流变效应反而低些,这大概是因为硅油含量高时,

分子间距离较大,磁场较小时,对模量影响较小。可见,适当加入增塑剂降低基体的模量可以提高相对磁流变效应。

4 结论

选择微米级羰基铁作为磁性粒子,在无任何外加磁场下,采用 γ 射线辐照法固化硅橡胶基体,制备了各向同性的磁流变弹性体并且研究了各种因素包括固化时间,增强剂,增塑剂对磁流变效应的影响。结论如下:

- (1) 随着固化时间的延长,弹性体交联度增加,相对磁流变效应下降而力学性能增强;
- (2) 体系中适量增塑剂的加入,有助于提高材料的磁流变效应,对于力学性能的改善不利;
- (3) 体系中增强剂的加入,能提高材料的力学性能,但不利于磁流变相对效应的改善。

上述试验结果,进一步证明了我们对于无磁场下磁流变弹性体基体的推测,对设计制备磁流变效应和力学性能兼顾的磁流变弹性体提供了思路。

致谢:感谢中国科学院“百人计划”对本课题的大力支持!

参考文献:

- [1] Dyke S J, Spencer Jr B F, Sain M K, et al. [J]. Smart Materials and Structures, 1998, 7(5): 693-703.
- [2] Marathe S, Gandhi F, Wang K W. [J]. J Inter Mater Syst & Struct, 1998, 9(4): 272-282.
- [3] Ginder J M, Nichols M E, Elie L D, et al. [J]. Proc of SPIE, 2000, 3985: 418-425.
- [4] Shiga T, Okada A, Kurauchi T. [J]. J Appl Polym Sci, 1995, 58: 787-792.
- [5] Mitsumata T, Ikeda K, Gong J P, et al. [J]. J Appl Phys, 1999, 85: 8451-8455.
- [6] Demchuk S A, Kuz'min V A. [J]. J of Eng Phys and Thermophys, 2002, 75: 396-400.
- [7] Shen, Y, Golnaraghi M F, Heppler G R. [J]. J Intell Mater Syst Struct, 2004, 15: 27-35.
- [8] Lokander M, Stenberg B. [J]. Polym Test, 2002, 3: 245-251.
- [9] 方生, 龚兴龙, 张先舟, 等. [J]. 中国科学技术大学学报, 2004, 34: 456-463.

Preparation of isotropic MR elastomers based on silicon rubber by γ -ray radiation

WANG Yin-ling¹, HU Yuan¹, FU Li-hua¹, GONG Xing-long², JIANG Wan-quan³, CHEN Zu-yao³

(1. State Key Laboratory of Fire Science, University of Science & Technology of China, Hefei 230027, China;

2. CAS Key Laboratory of Mechanical Behavior and Design of Materials, Department of Mechanics and Mechanical Engineering, University of Science and Technology of China, Hefei 230027, China;

3. Department of Chemistry, University of Science & Technology of China, Hefei 230026, China)

Abstract: Magnetorheological (MR) elastomers are a new kind of smart materials whose mechanical properties such as shear modulus can be controlled by the application of an external magnetic field. So MR elastomers hold promise in adaptive tuned vibration absorbers, stiffness tunable mounts, and automobile suspensions. In this paper we prepared MR elastomers containing carbonyl iron particles based on silicon rubber without using magnetic fields during curing by γ -ray radiation and the corresponding MR effect and mechanical properties was studied. To obtain MR elastomers with better properties, some factors in the preparing process including curing time, the addition of silane coupling agents and plasticisers and reinforcement agents were investigated relate to MR effect and mechanical properties. At last the mechanism of MR effect of isotropic MR elastomers are discussed according to the experiment results.

Key words: magnetorheological (MR) elastomers; MR effect; γ -ray radiation; silicon rubber