

# 表面改性纳米氧化钛的强电流变效应\*

乔荫颇 尹剑波 赵晓鹏

(西北工业大学电流变技术研究所 西安 710072)

**摘 要** 以十二烷基硫酸钠 (SDS) 为表面改性剂, 用溶胶凝胶方法制备出无定型改性纳米氧化钛颗粒, 平均粒径为 100 nm. 颗粒表面改性极大地提高了纳米氧化钛与硅油的浸润性和所配制电流变液的力学性能. 颗粒浓度为 3.0 g/ml 时, 材料显示最佳的电流变效应, 其静态剪切应力值可达 130 kPa(4 kV/mm 直流电场). 与微米电流变液比较, 纳米电流变液的抗沉降性能有较大的改善. 颗粒的纳米粒径尺度、与基液良好的润湿性是形成改性纳米颗粒强电流变效应的主要原因.

**关键词** 无机非金属材料, 纳米氧化钛, 表面改性, 浸润性, 强电流变效应

**分类号** TB381

**文章编号** 1005-3093(2006)04-0417-05

## Strong electrorheological effect of surface-modified titania nano-particles

QIAO Yinpo YIN Jianbo ZHAO Xiaopeng\*\*

(Institute of Electrorheological Technology, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072)

\* Supported by the National Natural Science Foundation of China (No.50272054), the National Natural Science Foundation of China for Distinguished Young Scholars (No.50025207) and the Doctoral Science Foundation of NPU (No.CX200515). Manuscript received July 25, 2005; in revised form April 3, 2006.

\*\* To whom correspondence should be addressed, Tel:(029)88495950, E-mail: xpzhao@nwpu.edu.cn

**ABSTRACT** The SDS-modified titania nano-particles were prepared by the sol-gel method, which showed the good oleophilicity and the strong ER effect. The average size of the spherical modified particles is about 100nm. The wettability curve slope of modified particles was as five times as that of unmodified particles. With the improvement of dispersing and contact state, the ER fluid showed the best ER effect and its static yield stress was over 130 kPa when its particle concentration was 3.0 g/ml under 4 kV/mm DC. Furthermore, this ER fluid was also found to show excellent suspended stability. The particles with nano-scale size and good wettability to the oil medium are importance for the strong ER effect.

**KEY WORDS** inorganic non-metallic materials, nano-titania, surface-modification, oleophilicity, strong electrorheological effect

电流变液 (electrorheological fluid) 在电场的作用下可在瞬间实现液-固相转变, 且这种转变行为具有快速、可逆、可调控等特点, 具有重要的应用价值<sup>[1,2]</sup>.

电流变液的典型分散相材料有聚合物半导体<sup>[3]</sup>、无机氧化物<sup>[4]</sup>、多孔材料<sup>[5]</sup>以及多种复合颗粒<sup>[6~8]</sup>, 虽然材料的力学值能够满足简单应用的要求, 但是其数值较低、抗沉降性差, 严重地阻碍了电流变技

术的实用化<sup>[9]</sup>. 本实验室研究了一系列改性氧化钛电流变液, 其力学性能有较大的改善<sup>[10,11]</sup>, 但是其微米级分散相颗粒影响沉降性能的进一步提高. Conrad 等<sup>[12]</sup>的研究表明, 颗粒间作用的尺寸效应、颗粒表面结构等因素对电流变性能有较大影响, 并且提出多层包覆结构核壳型复合颗粒强电流变效应模型. 据此, Wen<sup>[13]</sup>等通过外包覆极性分子研制了具有强电流变活性极性分子修饰的纳米电流变颗粒, 获得很高的静态力学值. 但是, 这种材料的制备具有一定难度, 虽然作者提出了“表面极化饱和”模型来解释其巨电流变效应, 但对电流变效应的机理尚没有给出清楚的解释, 对颗粒与硅油的表面界面润湿性也没有深入的研究. 本文采用湿化学方法制备表面活性剂改性的纳米氧化钛电流变材料, 研究其电流变效应.

\* 国家自然科学基金 50272054、国家杰出青年基金 50025207 和西北工业大学博士创新基金 CX200515 资助项目.

2005 年 7 月 25 日收到初稿; 2006 年 4 月 3 日收到修改稿.

本文联系人: 赵晓鹏, 教授

## 1 实验方法

### 1.1 材料制备与表征

以化学纯的钛酸正丁酯为水解原料,分析纯的无水乙醇为溶剂,分析纯的冰乙酸为抑制剂,分析纯的十二烷基硫酸钠(SDS)为改性物,去离子水为溶剂制备改性的纳米氧化钛颗粒材料.先将 10 ml 钛酸正丁酯、1 ml 冰乙酸溶解入 100 ml 乙醇中,搅拌得到黄色清亮溶液;同时将 5 g SDS 加入到 400 ml 去离子水中,搅拌配制澄清溶液;然后在搅拌的条件下将钛酸正丁酯的醇溶液缓慢滴加入 SDS 的水溶液中,滴加完毕后再继续搅拌足够时间以使反应完全,过夜陈化后得到乳白色的溶胶液;将该溶胶液抽滤、水洗和乙醇洗涤后获得滤饼,再将滤饼置于 120 °C 真空干燥箱中干燥,研磨后得到氧化钛粉体.

用日本理学 Rigaku D/MAX-III A 型 X 射线衍射分析仪测量样品的 X 射线衍射图谱,使用日立 H-800 透射电子显微镜进行 TEM 观测,用英国 Zetasizer-ZS90 纳米粒度分析仪测量颗粒的粒度,用 EQUINOX55 型红外光谱分析仪和 KBr 压片法测量红外光谱.

### 1.2 电流变液的配制及性能测试

将得到的纳米氧化钛粉体与甲基硅油 ( $\rho = 0.993\sim 1.001 \text{ g/cm}^3$ ,  $\epsilon_f = 2.60\sim 2.80$ ,  $\eta \approx 800 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ , 25 °C) 混合均匀,研磨后制得表面改性的纳米氧化钛电流变液.将该电流变液再在 120 °C 红外灯下烘制 12 h,用自制的平板粘度计测量其静态剪切应力;用微安表测量漏电流,用 GYW-010 型直流电源产生高压,调节范围为 0~10 kV.用 Washburn 粉末浸润法定性测量颗粒与硅油的浸润特性<sup>[14]</sup>,用连接有 CCD 的设备观测硅油在粉体表面的铺展行为.采用观察法测量电流变液的抗沉降性能,其沉降率为下层电流变液与总电流变液的高度之比.

## 2 结果与讨论

实验所得的改性氧化钛颗粒主要为无定型结构(图 1),呈球形颗粒的粒径为 70~120 nm(图 2),氧化钛红外光谱图中 2910  $\text{cm}^{-1}$  附近是 SDS 的 C-H 吸收峰(图 3),表明颗粒的表面被表面活性剂成功地进行了改性.同时,还发现改性氧化钛中有大量的羟基存在,有利于提高颗粒在油相中的极化.

因为纳米颗粒具有高的表面积与表面能,在油相中的分散状态势必影响其极化和电流变活性.近来的研究表明,微粒与油性介质之间的润湿性主要取决于颗粒的表面微观结构<sup>[15]</sup>和对表面的修饰改性<sup>[16]</sup>.由图 4 可见,表面未改性氧化钛纳米颗粒因其表面的亲水性而对非极性的硅油介质润湿性很差;而表面经

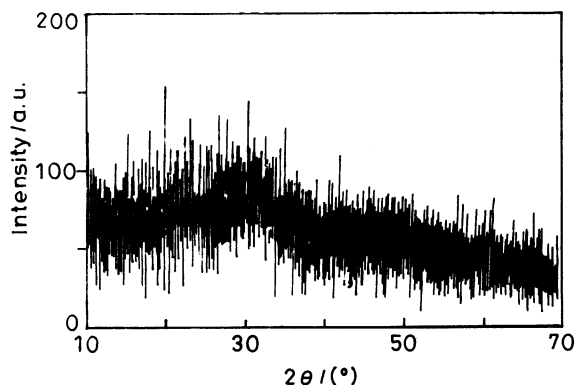


图 1 样品的 XRD 图谱

Fig.1 XRD patterns of surface-modified  $\text{TiO}_2$  particles

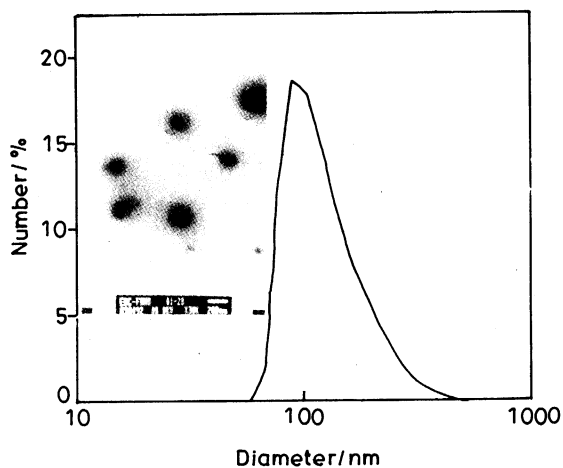


图 2 改性的纳米氧化钛颗粒粒径分布图(插图为颗粒的 TEM 照片)

Fig.2 Distribution of particle size of modified  $\text{TiO}_2$  nano-particles (Inset shows the TEM of particles)

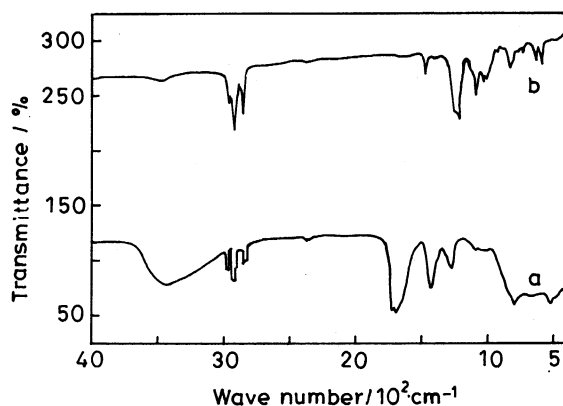


图 3 实验所得样品的红外光谱图

Fig.3 IR spectra of particles (a) surface-modified particles (b) SDS

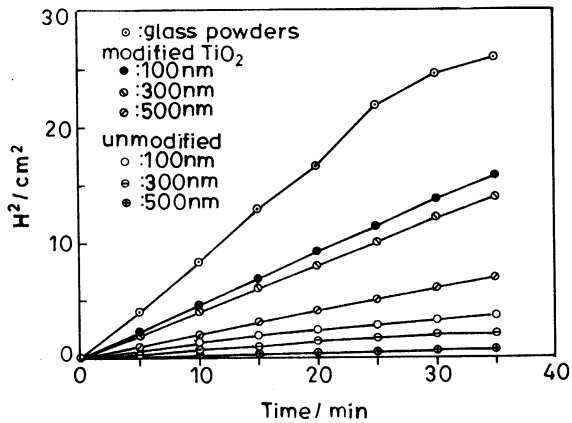


图 4 改性与未改性 TiO<sub>2</sub> 粉体与硅油之间的浸润性曲线

Fig.4 Curve of wettability between unmodified & modified particles and silicone oil

活性剂改性的纳米氧化钛颗粒不仅质感光滑, 对硅油的浸润能力也有大幅度提高, 其对硅油的浸润能力随着改性后颗粒的粒径而变化: 颗粒粒径越大, 其比表面积相对越小, 同时其与硅油的接触界面增大, 从而使得接触角增加; 当改性颗粒粒径降至 100 nm 左右时, 表现出较好的亲油性能. 粒径 100 nm 左右改性颗粒的润湿曲线斜率是未改性颗粒润湿曲线斜率的 5 倍. 图 5 展示了用高速 CCD 设备录制的硅油在颗粒粉末表面的润湿铺展过程示意图 (截取时间为硅油液滴滴加后 5s). 与图 4 相对应, 经过改性的颗粒与硅油的浸润性明显改善. 其原因是, 在颗粒的制备过程中表面活性剂形成的胶束体系修饰于氧化钛颗粒表面, 亲油基团的外向型结构极大地改善了颗粒的表

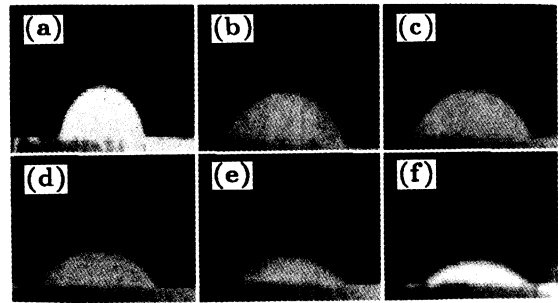


图 5 硅油在不同氧化钛颗粒表面的铺展示意图由 a 到 f 依次为未改性的 500 nm, 300 nm, 100 nm TiO<sub>2</sub> 和改性的 500 nm, 300 nm, 100 nm TiO<sub>2</sub>

Fig.5 Picture of the drop of silicone oil on the particles surface

(a) unmodified particles 500 nm, (b) unmodified particles 300 nm, (c) unmodified particles 100 nm, (d) modified particles 500 nm, (e) modified particles 300 nm, (f) modified particles 100 nm

面状态, 增加了其与硅油的浸润性, 从而能够达到良好的亲油效果. 颗粒的这种亲油性改善了颗粒间的接触状态与相互作用, 使颗粒之间完全被硅油填充, 减小了颗粒间的自由空隙, 从而可有效地提高颗粒的介电极化以及成纤结构的致密性和强度, 提高电流变液的电流变性能.

图 6 表明, SDS 的表面改性极大地提高了材料的静态剪切应力. 在 4 kV/mm 直流电场下, 分散相颗粒浓度为 2.5 g/ml(定义为分散相颗粒质量与硅油体积之比, 以下相同) 时, 未改性的氧化钛电流变液的

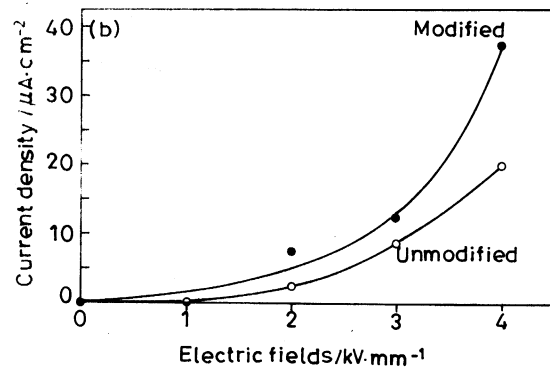
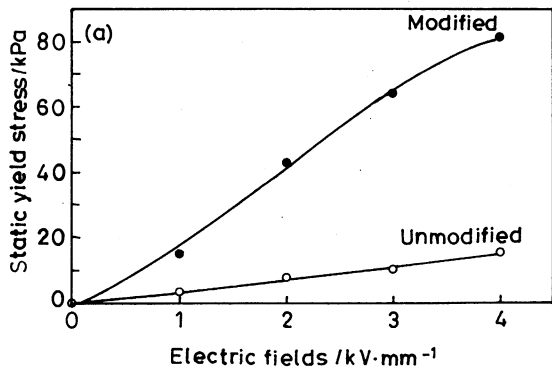


图 6 未改性氧化钛和改性的氧化钛电流变液的静态剪切应力和漏电流密度与电场强度的关系

Fig.6 Relationship between static yield stress (a) and current density (b) and electrical field for unmodified TiO<sub>2</sub> and modified TiO<sub>2</sub> ER fluids

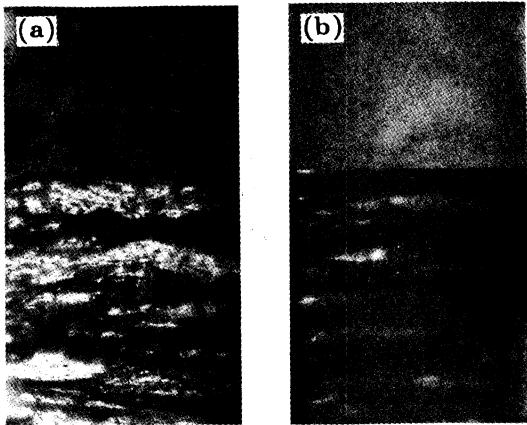


图7 未改性 (a) 和改性 (b) 氧化钛在硅油中的分散和对电场的响应

Fig.7 Dispensing state in the silicone oil and response under the electric fields of unmodified (a) and modified (b)  $\text{TiO}_2$  particles

剪切应力只有 15 kPa, 而改性纳米氧化钛电流变液的静态剪切应力值可达 80 kPa 以上 (图 6a). 同时, 表面活性剂的加入使得改性电流变液的漏电流密度较未改性电流变液有所增加 (图 6b).

这里电流变液力学性能的显著提高的主要原因是: 首先, 颗粒粒径的减小使颗粒之间的堆积更加紧密, 具有比大尺寸颗粒更大的比表面积和堆积密度, 使单位油相体积内的颗粒浓度增大, 有利于提高其电流变效应. 其次, 由于未改性颗粒与硅油的接触角较大, 在硅油中的分散状态很差, 在电场作用下, 成链较细, 强度较小; 表面改性后颗粒与硅油的良好浸润性使得其堆积变得相对集中, 在相同体积内可以堆积更多的颗粒, 且颗粒之间多为面接触, 使界面极化更容易发生并在颗粒间快速传递<sup>[17,18]</sup>; 同时, 纳米颗粒的堆积因颗粒数量增多而实现了紧密的柱状结构, 在电场作用下, 颗粒的成纤化更加强烈, 成为柱状或者簇状结构, 使电流变效应明显增强 (图 7). 此外, 良好的浸润性使颗粒的分散状态改善, 促进了体系中大量羟基等有机基团的作用, 使电流变效应获得很大的提高.

由图 8 可见, 电流变液的静态剪切应力随着颗粒浓度的增加而迅速增大, 这表现在电流变液的静态剪切应力值的陡增出现在一个特定的浓度之后. 在此浓度以下, 其剪切应力值的增加并不显著; 而大于这个浓度时, 其剪切应力值明显地大幅度提高. 纳米电流变液剪切应力值随着颗粒浓度的增加而有所增加, 在较高的电场下出现了陡增的趋势. 当颗粒浓度为 1.5 g/ml 或更低时, 电流变液的静态剪切应力值在 4 kV/mm 直流电场下不超过 20 kPa; 随着颗

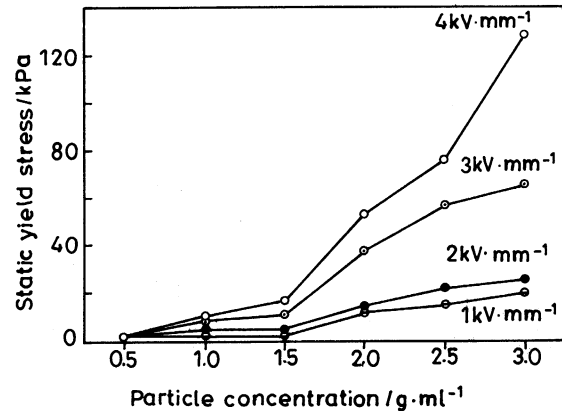


图8 改性氧化钛电流变液静态剪切应力与颗粒浓度的关系

Fig.8 Relation between static yield stress and particle concentration of surface-modified  $\text{TiO}_2$  ER fluids

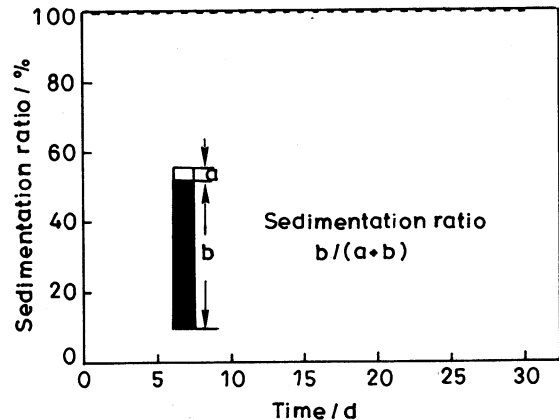


图9 改性纳米氧化钛电流变液的沉降性能曲线

Fig.9 Sedimentation ratio of modified  $\text{TiO}_2$  ER fluids

粒浓度的增加, 在相同电场强度下剪切应力值有所增加. 当颗粒浓度达到 3.0 g/ml 时, 在 4 kV/mm 的直流电场下静态剪切应力值可达 130 kPa. 浓度较低时, 由于纳米颗粒成链较细, 在电场的作用下油相对流运动对纳米颗粒的细链干扰较大, 使力学值不高; 在较高的电场下, 颗粒的极化增强, 较高的颗粒浓度使颗粒之间的接触面积增大, 形成了更加浓密的簇、柱状结构, 导致其静态力学值大幅提高.

图 9 表明, 与微米  $\text{TiO}_2$  电流变液相比, 纳米  $\text{TiO}_2$  电流变液的抗沉降性能有很大改善. 静置 30 d 未发生可观察到的沉降现象. 其主要原因是纳米颗粒的尺寸效应引起的表面亲油状态的改善和与硅油之间良好的浸润性.

### 3 结 论

改性氧化钛颗粒为无定型态, 颗粒呈球形, 粒径分布在 70~120 nm 范围内. 表面改性使颗粒与硅油的浸润性提高, 粒径 100 nm 左右颗粒的润湿曲线斜率是未改性颗粒润湿曲线斜率的 5 倍. 良好的浸润性能使得颗粒的分散状态和接触状态明显改善, 与未改性的氧化钛电流变液相比较, 改性颗粒的电流变效应获得极大提高: 在颗粒浓度为 3.0 g/ml, 4 kV/mm DC 下其静态剪切应力达 130 kPa. 纳米电流变液的抗沉降性比微米电流变液有很大的提高.

### 参 考 文 献

- ZHAO Xiaopeng, LUO Chunrong, ZHOU Benlian, *Materials Review*, **7**(6), 12(1993)  
(赵晓鹏, 罗春荣, 周本濂, *材料导报*, **7**(6), 12(1993))
- T.Hao, *Adv. Mater.*, **13**, 1847(2001)
- H.J.Choi, M.S.Choa, K.To, *Physica A: Statistical and Theoretical Physics*, **254**, 272(1998)
- H.Block, J.P.Kelly, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **21**, 1661(1998)
- V.Pavlynek, O.Quadrat, B.Porsch, P.Sáhaa, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **155**, 241(1999)
- GAO Ziwei, ZHAO Xiaopeng, SI Gang, *Chinese Journal of Materials Research*, **16**(2), 126(2002)  
(高子伟, 赵晓鹏, 司刚, *材料研究学报*, **16**(2), 126(2002))
- LU Jun, ZHAO Xiaopeng, *Chinese Journal of Materials Research*, **16**(4), 640(2002)  
(路军, 赵晓鹏, *材料研究学报*, **16**(4), 640(2002))
- WANG Baoxiang, LI Jia, ZHAO Xiaopeng, *Chinese Journal of Materials Research*, **17**(3), 235(2003)  
(王宝祥, 李佳, 赵晓鹏, *材料研究学报*, **17**(3), 235(2003))
- T.Durrschmidt, H.Hoffmann, *Colloids Surf. A*, **156**, 257(1999)
- X.P.Zhao, J.B.Yin, *Chem. Mater.*, **14**, 2258(2002)
- J.B.Yin, X.P.Zhao, *Chem. Mater.*, **16**, 321(2004)
- C.W.Wu, H.Conrad, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **31**, 3312(1998)
- W.J.Wen, X.X.Huang, S.H.Yang, K.Q.Lu, P.Shen, *Nature Mater.*, **2**, 727(2003)
- Z.C.Bi, W.S.Liao, L.Q.Qi, *Appl. Surf. Sci.*, **221**, 25(2004)
- JIANG Lei, *Chemical Industry and Engineering Progress*, **22**(12), 1258(2003)  
(江雷, *化工进展*, **22**(12), 1258(2003))
- WANG Guohong, LI Dinghuo, *Chemical Industry Times*, **18**(4), 25(2004)  
(王国宏, 李定或, *化工时刊*, **18**(4), 25(2004))
- H.Block, P.Rattay, in: *Progress in Electrorheology* K.O.Havelka, F.E.Filisko (Eds.) (Plenum Press, New York, 1995) p.19
- T.Hao, A.Kawai, F.Ikazaki, *Langmuir*, **14**, 1256(1998)