

电流变液中悬浮颗粒的体积与形状的变化*

周小清**

(吉首大学物理系, 吉首 416000)

摘要: 基于偶极近似, 运用电极化方法, 定量研究了电流变液中悬浮颗粒在外电场作用下其体积和形状的变化, 并计算了其体积和形状的相对变化率. 研究结果表明: 悬浮颗粒的体积和形状的相对变化率均与电场强度的平方成正比, 并与 ER 本身的性质有关. 一般情况下, 颗粒的体积和形状的相对变化率分别为 8.4% 和 12.5%, 对总体积变化率的贡献为 1.68%. 这种变化对于 ER 系统的电涨和电热都作出了贡献, 仅当将颗粒当作刚性球时, 其自由能才与电场强度的平方成正比.

关键词: 电流变液; 电场; 电极化; 形变

中图分类号: O373; O648 **文献标识码:** A

The Change of Volume and Shape of Particles Suspended in Electrorheological Fluids*

Zhou Xiaoqing**

(Department of Physics, Jishou University, Jishou 416000)

Abstract Based on the dipolar approximation, the change of volume and shape of particles suspended in electrorheological fluids (ER) are investigated by using the electric polarization method. The relative variational rate is calculated for the volume and shape of particles. The results of computation show that the relative variational rate of the volume and shape of particles is in direct proportion to the square of electric field intensity, and relates to the character of ER. The relative variational rate of the volume and shape of particles is 8.4% and 12.5%, and the contribution to integral volume is 1.68% under the general condition. The contribution is devised by the change for electrodilancy and electric heating of ER. The free energy is in direct proportion to the square of electric field intensity when particles are imagined as rigid balls.

Key words Electrorheological fluids, Electric field, Electric polarization, Deformation

1 引言

电流变液是由高介电常数的固体颗粒悬浮于某种低介电常数、低粘性的不导电液体中形成的. Winslow 通过显微观察表明^[1], 电流变液加上电场后, 流体中的粒子首先排成“链”, 而后成“柱”. Klingenberg 利用计算机模拟发现电流变流体先从液

态变为液晶态^[2], 最后成为固态. Halsey 等人后来观察到了电涨效应^[3]. 但至今为止, 对于上述现象的微观机理仍不清楚. 后来 Tao 应用球形悬浮颗粒并采用点偶极子模型^[4], 研究了 ER 的结构. 《化学物理学报》(14 卷第 5 期, 流变学专辑) 刊登了国内学者的大量研究成果, 这充分说明了 ER 已引起了我国学者的高度重视. 连东侠等人还研究了不同介电

* 湖南省教育厅自然科学基金资助课题(02C307)、湖南省教育厅项目自然科学基金资助课题(01C308).

** 通讯联系人, E-mail: Zhouxq_jd@163.com 收稿日期: 2002-03-29; 修回日期: 2002-07-16.

常数悬浮颗粒的电流变液固态结构^[5]. 纵观以上研究成果, 所提出的电流变效应机制可分为三类^[6]: 粒子相互作用和纤维化, 双层极化和重叠, 分立粒子的排列. 但以上所有模型均是在将粒子作为刚性球(或柱)的基础上导出的, 且仅讨论了粒子间的相互作用, 对于粒子本身的变化对 ER 的贡献却未见讨论. 而实际上不存在绝对的刚性物体, 球形电介质粒子在强电场的作用下其形状的变化是非常可观的, 粒子本身的变化对 ER 的贡献也不容忽视. 本工作利用电极化理论方法, 定量研究球形的悬浮颗粒在电场中其体积和形状的变化对 ER 的贡献, 从而论证了在研究电流变液的各种性质时, 除考虑各悬浮微粒之间的相互作用外, 还应考虑它们自身的变化对各种性质的影响.

2 理论推导

2.1 体积变化

设一介电颗粒悬浮在一均匀电场中, 由于其总热力学势 φ 为:

$$\varphi = \varphi_0 - \frac{1}{2} EP \quad (1)$$

其中, φ_0 是指物体的 p 、 T 保持给定值而电场不存在时的热力学势; E 为外加电场强度; P 为介电颗粒的电偶极矩. 设场强与 x 轴平行, 则总偶极矩为:

$$P = \frac{abc}{3} \frac{\varepsilon - 1}{1 + n(\varepsilon - 1)} E \quad (2)$$

其中, $\varepsilon = \varepsilon^{(i)}/\varepsilon^{(e)}$ 为颗粒与悬浮液的介电常数之比; a 、 b 、 c 为颗粒的三个半轴; n 为退极化系数. 将(2)式代入(1)式, 可得:

$$\varphi = \varphi_0 - \frac{V}{8\pi} \frac{\varepsilon - 1}{n\varepsilon + 1 - n} E^2 \quad (3)$$

将(3)式对压强求微分(T 和 E 不变), 于是得体积 V 的相对变化率为:

$$\frac{V - V_0}{V} = \frac{E^2}{8\pi} \left[\frac{\varepsilon - 1}{n\varepsilon + 1 - n} \frac{1}{K} - \frac{1}{(n\varepsilon + 1 - n)^2} \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial p} \right)_T \right] \quad (4)$$

式中 $\frac{1}{K} = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T$ 为物体的压缩系数. 对于介电颗粒体积分数为 k 的电流变液, 由于悬浮颗粒的体积变化而引起总体积的相对变化率为:

$$\frac{k}{1+k} \frac{V - V_0}{V} = \frac{k}{1+k} \frac{E^2}{8\pi} \left[\frac{\varepsilon - 1}{n\varepsilon + 1 - n} \times$$

$$\frac{1}{K} - \frac{1}{(n\varepsilon + 1 - n)^2} \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial p} \right)_T \right] \quad (5)$$

式中, V_0 为颗粒在未加电场时的体积; V 为加电场后的体积 ($V - V_0/V$) 为电场引起的体积变化率. 由于 ε 一般只与颗粒本身的物理性质有关, 在定量计算时, 可近似认为(5)式的第二项为零, 由此可得

$$\frac{k}{1+k} \frac{V - V_0}{V} > 0$$

所以, 当给电流变液加上外电场时, 悬浮颗粒的体积将会膨胀, 这种变化对于整个电流变液的电涨效应会产生较大的影响, 且这种影响的强弱与外电场强度的平方成正比, 并与物体的压缩系数 K 、相对介电常数 ε 、退极化系数 n 和介电常数对压强的偏导(等温)有关(同理, 悬浮液也会发生类似的变化).

为估算体积变化的数量级, 我们不妨近似认为相对介电常数 ε 不随压强变化, 则(4)式中的第二项为零. 取外电场强度 $E = 1.0 \text{ kV/mm}$, 相对介电常数 $\varepsilon = 20/2.5$, 退极化系数 $n = 1/3$, 压缩系数 $K = 1.0 \times 10^{10}$, 将以上数据代入(4)式计算可得:

$$\frac{V - V_0}{V} \times 100\% = 8.4\%$$

也即电流变液在通常的液态下其悬浮颗粒的体积随电场强度的增加而增加, 随电场强度的减小而减小(见图1), 其变化率在8%左右. 对于体积分数为25%的电流变液, 悬浮颗粒体积变化对总体积变化率的贡献为:

$$\frac{k}{1+k} \frac{V - V_0}{V} \times 100\% = 1.68\%$$

另外, 若将(3)式中的 $\varphi - \varphi_0$ 对温度求微分, 再乘上 T 后, 可得颗粒膨胀时所吸收的热量为:

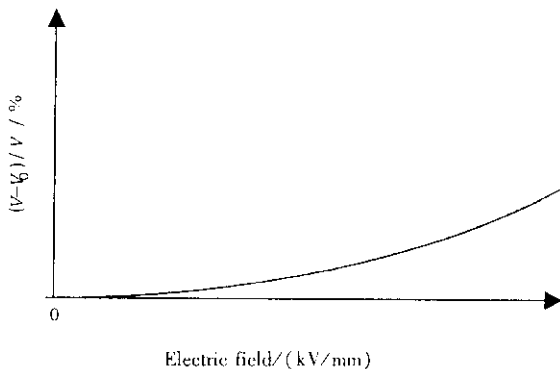


图1 颗粒的体积相对变化率随电场强度变化的理论曲线

Fig. 1 The theoretical curve of the relative change rate of the volume of particle with electric field

$$Q = \frac{TVE^2}{8\pi} \left[\frac{\varepsilon - 1}{n\varepsilon + 1 - n} \alpha + \frac{1}{(n\varepsilon + 1 - n)^2} \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial T} \right)_p \right] \quad (6)$$

式中的 $\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$ 为热膨胀系数。由(6)式可知, 当对电流变液加上电场后, 由于悬浮颗粒膨胀对外做功, 吸收热量, 从而对总电流变液电热效应的贡献由(6)式确定。颗粒吸收的热量与电场强度的平方、绝对温度和颗粒的体积成正比, 此外还与悬浮液和颗粒的介电常数、热膨胀系数、退极化系数和介电常数随温度的变化率都有关。

2.2 球形介电颗粒在电场中形状的变化

由于形变物体的平衡条件可以表述为静电能和弹性能之和为极小值的条件, 所以只需求出 $u_{(电能)} + u_{(弹性)}$, 然后对其求极值即可。

2.2.1 电能 球形的颗粒在电场中极化后, 由于两极的极化电荷受电场的作用力而使球体产生拉伸形变而成为一个旋转椭球, 在稳定状态下, 其长轴将沿场强方向, 设该轴为 x 轴, 则其静电能为

$$u_{电能} = -\frac{pE}{2} = -\frac{V}{8\pi} \frac{\varepsilon^{(x)} - 1}{1 + n(\varepsilon^{(x)} - 1)} E^2 \quad (7)$$

其中, V 为球体的体积 (此处忽略体积的变化); $\varepsilon^{(x)}$ 为形变后颗粒的介电常数与悬浮液介电常数的比值。由于

$$\begin{aligned} \varepsilon^{(x)} &= \frac{\varepsilon_0^{(i)}}{\varepsilon^{(e)}} - a_1 u_{xx} \\ &= \frac{\varepsilon_0^{(i)}}{\varepsilon^{(e)}} + \frac{2}{3} a_1 (u_{xx} - u_{yy}) \\ &= \frac{\varepsilon_0^{(i)}}{\varepsilon^{(e)}} + \frac{2}{3} a_1 \frac{a-b}{R} \end{aligned} \quad (8)$$

其中, $\varepsilon_0^{(i)}/\varepsilon^{(e)}$ 为未产生形变时颗粒的介电常数与悬浮液的介电常数之比; a_1 为常数; R 为介电颗粒未产生形变时的半径。将(8)式代入(5)式可得

$$u_{电能} = -\frac{V}{8\pi} \frac{3R \left(\frac{\varepsilon_0^{(i)}}{\varepsilon^{(e)}} - 1 \right) + 2a_1(a-b)}{3R + n \left(\frac{\varepsilon_0^{(i)}}{\varepsilon^{(e)}} - 1 \right) + 2na_1(a-b)} E^2 \quad (9)$$

2.2.2 弹性能 由于形变是轴对称的(对场方向— x 轴) 因而不为零的只是形变张量的分量: u_{xx} 和 $u_{yy} = u_{zz}$ 。我们研究的平衡是相对于形状变化而言的(假定体积不变), 即: $u_{ii} = 0$ 。因此弹性能可写成:

$$u_{弹性能} = V \frac{u_{ik} \sigma_{ik}}{2} = \frac{1}{3} (\sigma_{xx} - \sigma_{yy}) (u_{xx} - u_{yy}) V \quad (10)$$

其中 σ_{ik} 为弹性应力张量, 于是有

$$(\sigma_{xx} - \sigma_{yy}) = 2\mu(u_{xx} - u_{yy}) \quad (11)$$

式中 μ 为切变模量, 而 $u_{xx} - u_{yy} = (a-b)/R$, 所以有

$$u_{弹性能} = \frac{2\mu(a-b)^2}{3R^2} V \quad (12)$$

2.2.3 形变 因为, 总自由能为总电能与总弹性能之和, 所以,

$$u_{自由能} = u_{电能} + u_{弹性能} \quad (13)$$

将式(9)和(12)代入式(13), 有

$$\begin{aligned} u_{自由能} &= -\frac{V}{8\pi} \frac{3R \left(\frac{\varepsilon_0^{(i)}}{\varepsilon^{(e)}} - 1 \right) + 2a_1(a-b)}{3R + n \left(\frac{\varepsilon_0^{(i)}}{\varepsilon^{(e)}} - 1 \right) + 2na_1(a-b)} \times \\ &E^2 + \frac{2\mu(a-b)^2}{3R^2} V \end{aligned} \quad (14)$$

对于旋转椭球有 $n \approx \frac{1}{3} - \frac{4(a-b)}{15R}$, 代入(14)

式并对 $(a-b)$ 求极值, 便可得

$$\frac{a-b}{R} = \frac{9E^2 \left(\varepsilon_0^{(i)}/\varepsilon^{(e)} - 1 \right) + 5a_1}{40\pi\mu \left(\varepsilon_0^{(i)}/\varepsilon^{(e)} + 2 \right)^2} \quad (15)$$

因为形变 $(a-b)/R \neq 0$, 所以带电球形介质在外电场 $E^{(e)}$ 的作用下将会产生形变而成为一旋转椭球。由(15)式和图2可知, 形变的相对变化率与外场强的平方成正比, 与颗粒的切变模量成反比, 还近似与相对介电常数成反比, 当 $\varepsilon_0^{(i)}/\varepsilon^{(e)} \rightarrow \infty$ (即颗粒的介电常数远远大于悬浮液的介电常数)时, 其相对形变率趋近于零, 椭球退变为球体。这也是在研究电流变液而将颗粒作为球体模型时, 总是选取介电常数大的物质作为悬浮颗粒, 而选取介电常数小的液体

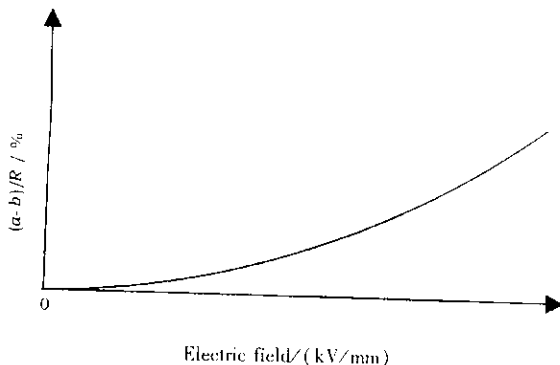


图2 颗粒的形状相对变化率随电场强度变化的理论曲线
Fig.2 The theoretical curve of the relative change rate of the shape of particle with electric field

作为悬浮液的原因.

另外,和上述相同的原因,电解液的分子在电场力的作用下也会产生极化而形成电偶极子,其外形也会产生形变而成为椭球体,由上节讨论可知,其对称轴也将沿外场强方向.这种沿场强方向拉伸的变化及有可能就是电流变液纤维化的微观机理,吴峰等人还研究了 ER 成链过程的序参量描述^[7].

为估算悬浮颗粒在电场作用下的相对形变率,我们不妨近似认为其介电常数在发生形变后仍为原值,则 $a_1 = 0$;取 $\varepsilon = \varepsilon_0^{(i)}/\varepsilon^{(e)} = 20/2.5$,电场强度 $E = 1.0 \text{ kV/mm}$ (此时电流变液呈液态),切变模量 $\mu = 40 \text{ GPa}$,将以上数据代入(15)式计算可得 $(a - b)/R \times 100\% \approx 12.5\%$.由此可知,悬浮在电解液中的球形颗粒在外场的作用下其形状的相对变化率在 12.5% 左右,所以将悬浮颗粒作为刚性球(或圆柱)来讨论电流变液的性质是不妥当的,这将产生较大的误差.郭志荣等人采用近邻相互作用能的方法也证明了粒子的形状对 ER 的固态结构和作用能产生了较大的影响^[8].

由(14)式可知,介电颗粒的自由能与悬浮液和颗粒的介电常数、电场强度、切变模量、颗粒的形状(a, b)有关,何沛等人通过计算不同形状的颗粒的相互作用能^[9],证明了电流变液的相互作用能与颗粒的形状有关.仅当将颗粒作为刚性球时($a = b$),其自由能才与电场强度的平方成正比.

此前的众多研究中,均将悬浮颗粒当作刚性球来研究电流变液的性质,至使许多现象无法解释;文献[10]考虑了球的形变,但仅定性分析一下而已,故本研究的定量分析数据暂无法同实验数据比较.

3 结 论

1. 悬浮在液体中的球形颗粒由于受电场力的作用而使其体积和形状均会发生变化,其体积的变化将会对电流变液整体的电涨效应产生贡献.且这种贡献的强弱与外电场强度的平方成正比,并与物体的压缩系数 K 、相对介电常数 ε 、退极化系数 n 等有关.对于悬浮颗粒与悬浮液的相对介电常数为 20/2.5 的系统,当外加电场强度加到 1.0 kV/mm 时(此时为液态),悬浮颗粒的体积变化率约为 8%,对于体积分数为 25% 的电流变液,由于悬浮颗粒的体积变化而对总体积变化率的贡献约 1.68%.

2. 悬浮在液体中的球形颗粒由于受电场力的

作用而使其体积膨胀时会对电流变液整体的电热效应产生贡献.且颗粒吸收的热量与电场强度的平方成正比,与绝对温度和颗粒的体积成正比.此外还与悬浮液和颗粒的介电常数、热膨胀系数、退极化系数和介电常数随温度的变化率有关.

3. 悬浮在液体中的球形颗粒(以及悬浮液的分子)在电场力的作用下,在电场方向产生拉伸形变,从而使其形状变为一旋转椭球,由于受电力矩的作用,力图使其旋转轴转到与场强一致的方向上,在稳定状态下,其旋转轴与场强方向一致.其形状的相对变化率与外场强的平方成正比,与颗粒的切变模量成反比,还近似与相对介电常数成反比,当 $\varepsilon_0 = \varepsilon_0^{(i)}/\varepsilon^{(e)} \rightarrow \infty$ (即颗粒的介电常数远远大于悬浮液的介电常数)时,其相对形变率趋近于零,椭球退变为球体.一般情况下,当外加电场强度达 1 kV/mm 时,其形状的相对变化率达 12.5% 左右.

4. 介电颗粒的自由能与悬浮液和颗粒的介电常数、电场强度、切变模量、颗粒的形状(a, b)均有关,仅当将颗粒当作刚性球时($a = b$),其自由能才与电场强度的平方成正比.

综上所述,在研究电流变液的各种性质时,除考虑各悬浮微粒之间的相互作用外,还需考虑它们自身的变化对各种性质的影响.

参 考 文 献

- [1] Winslow W M. *J. Appl. Phys.*, 1949, **20**: 1137
- [2] Klingenberg D J, Frank Van Swol, Zukoski C F. *J. Chem. Phys.*, 1989, **91**: 7888
- [3] Halsey T C. *Science*, 1992, **258**: 761
- [4] Tao R. *Int. J. Modern Phys. B*, 1992, **6**: 2635
- [5] Lian Dongxia (连东侠), Guo Zhirong (郭志荣), Ni Yong (倪勇), et al. *Chin. J. Chem. Phys.* (化学物理学报), 2001, **14**: 527
- [6] Zhi Yong (智涌), Shen Yan (沈岩), et al. *Xinyang Shi-fan Xueyuan Xuebao* (信阳师范学院学报), 1995, **8**: 155
- [7] Wu Feng (吴峰), Zou Jie (邹杰), Ni Yong (倪勇), et al. *Chin. J. Chem. Phys.* (化学物理学报), 2001, **14**: 644
- [8] Guo Zhirong (郭志荣), Shi Bing (石兵), et al. *Chin. J. Chem. Phys.* (化学物理学报), 2002, **15**: 103
- [9] He Pei (何沛), Wu Feng (吴峰), et al. *J. Uni. Sci. Techn. Chin.* (中国科学技术大学学报), 2000, **30**: 213
- [10] Parthasarathy M, Klingenberg D J. *Mater. Sci. Eng.*, 1996, **R17**: 57