

用含苯甲酸甲氧基苯酯的聚硅氧烷组成 均相电流变液及其智能阻尼特性的研究*

马会茹, 官建国**, 瞿伟廉, 张清杰, 袁润章
(武汉理工大学材料复合新技术国家重点实验室, 武汉 430070)

摘要: 在合成并表征含苯甲酸甲氧基苯酯的侧链液晶聚硅氧烷高分子的基础上, 制备了均相电流变(ER)液及其智能阻尼器. 测试了 ER 液及其智能阻尼器在室温下的性能. 结果表明, 用含苯甲酸甲氧基苯酯的侧链液晶聚硅氧烷能组成在室温下表现出较强 ER 活性的均相 ER 液, 它在外加电场 $E = 2.2 \text{ kV/mm}$, 剪切速率为 300 s^{-1} 时, 剪切应力达到 1550 Pa ; 增加 E 和振动频率, 均相 ER 液智能阻尼器的阻尼力均增加, 阻尼效果提高.

关键词: 聚硅氧烷; 液晶高分子; 均相电流变液; 智能阻尼器

中图分类号: O361 文献标识码: A

Homogeneous Electrorheological Liquid Based on Side-Chain Liquid Crystal Polysiloxanes Containing *p*-Methoxyl Phenyl Benzolate and Its Smart Damper*

Ma Huiru, Guan Jianguo**, Qu Weilian, Zhang Qingjie, Yuan Runzhang
(State Key Laboratory of Advanced Technology for Materials Synthesis
and Processing, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070)

Abstract Based on the synthesis and characterization of side-chain liquid crystal polysiloxanes containing *p*-methoxyl phenyl benzolate, the homogeneous electrorheological (ER) liquid and its smart damper were fabricated. The properties of the homogeneous ER liquid and its smart damper were tested. The results indicated that the homogeneous ER liquid with significant ER effect at room temperature is obtained by mixing the side-chain liquid crystal polysiloxanes containing *p*-methoxyl phenyl benzolate and silicone oil. Its shear stress reached 1550 Pa at electrical field strength (E) of 2.2 kV/mm and shear rate of 300 s^{-1} . The damping forces of the smart damper based on the homogeneous ER liquid enhanced if E and oscillation frequency increased. Consequently, an effective way for semi-active control using the smart damper based on the homogeneous ER liquid was put forward to reduce the seismic responses of the structures.

Key words Polysiloxane, Liquid crystal polymer, Homogeneous electrorheological liquid, Smart damper

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (59832090) and the Grant 863 Program of China (2001AA339020).

** Corresponding author, Tel: 027-87218832, Email: guanjj@mail.whut.edu.cn

Received 12 May 2004; in final form 26 January 2005.

1 引言

电流变(ER)液在外加电场的作用下能产生明显的电流变效应,即可以在液态和固态之间进行可逆、可控和连续的变化,而且这种转变极为迅速,仅需几个毫秒^[1-5]. 由于 ER 液的这种独特性及其对振动控制的适用性,因此,将装有 ER 液的阻尼器称为 ER 液智能阻尼器,它可作为很好的半自动减振装置^[6,7]. 均相 ER 液作为一种新型的智能材料,不但能够避免粒子悬浮型 ER 液的稳定性差和在使用过程中粒子对电极易产生磨损等的弊端^[8],而且用它设计 ER 器件时,能使用很小的电极间距(可小于 0.1 mm),从而能明显降低控制电源的输出电压和功率^[9]. 介晶基元苯甲酸酯的极性很强,用它合成的侧链液晶聚硅氧烷具有较强的 ER 活性,但它的各向同性转变温度(清亮点温度 T_{CI})较高,在室温下零场粘度大,ER 特性不明显^[8-11]. 本工作用硅烷加成的方法合成了含苯甲酸甲氧基苯酯的侧链液晶聚硅氧烷高分子,并表征了侧链液晶聚硅氧烷高分子的结构. 表明含苯甲酸甲氧基苯酯的侧链液晶聚硅氧烷高分子在室温下表现出了显著的 ER 效应,用它设计的智能阻尼器在外加电场作用下能

自动调节减振器的刚度和阻尼力.

2 实验

2.1 主要原料与试剂

二甲基硅氧烷和甲基氢硅氧烷的共聚物(二者的摩尔比为 1:1)与 4-丙烯基氧苯甲酸 4'-甲氧基苯酯由本实验室制备,详细描述见文献[7];其它试剂如甲苯、氯铂酸、无水乙醇和四氢呋喃等均为分析纯,直接使用.

2.2 含苯甲酸甲氧基苯酯的侧链液晶聚硅氧烷高分子的合成与表征

反应流程见图 1. 在装有 0.03 mol 4-丙烯基氧苯甲酸 4'-甲氧基苯酯,适量的二甲基硅氧烷和甲基氢硅氧烷的共聚物与 60 mL 甲苯的三口烧瓶中,加入 0.4 mL 10 g/L 的 $H_2PtCl \cdot 6H_2O$ 乙醇溶液作为催化剂. 在氮气氛围中缓慢加热至 100 °C 左右并恒温 24 h,最后蒸馏除去甲苯即得到产物含苯甲酸甲氧基苯酯的侧链液晶聚硅氧烷高分子. 用美国 Nicolet DX-10 型傅立叶红外光谱仪测试产物的红外光谱(FTIR),制样用 KBr 压片法. 用 DRX 400 核磁共振质谱仪测试聚硅氧烷液晶高分子的 ^1H-NMR 谱(溶剂选用 $CDCl_3$, 标样选用 TMS).

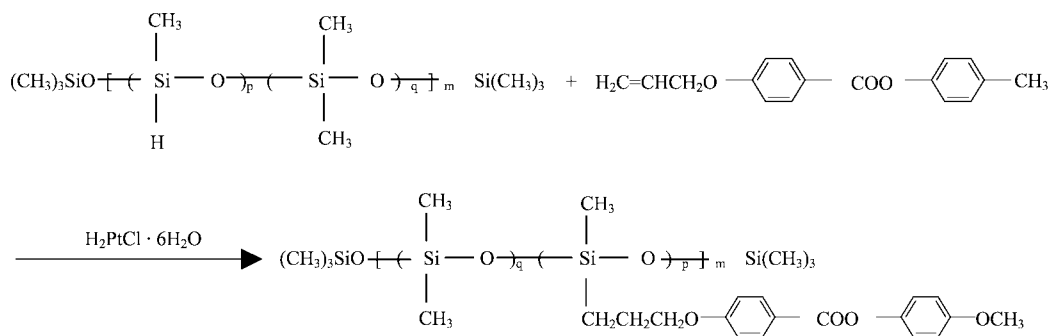


图 1 含苯甲酸甲氧基苯酯的侧链液晶聚硅氧烷高分子的合成反应式

Fig. 1 Scheme for synthesis of side-chain liquid crystalline polysiloxanes containing *p*-methoxyl phenyl benzoate

2.3 均相 ER 的制备与 ER 性能测试

将含苯甲酸甲氧基苯酯的侧链液晶聚硅氧烷高分子、聚二甲基硅氧烷(质量比为 1:3)和适量的四氢呋喃(作为增溶剂)在 100 °C 下搅拌混合均匀,在 60 °C 真空干燥除去四氢呋喃,冷却到室温,得到均相 ER 液. 用德国 HAAKE CV20 电流变仪测试均相 ER 液在不同外加电场(E)下的剪切应力与剪切速率的关系.

2.4 智能阻尼器的装配与阻尼特性测试

将制备好的均相 ER 液灌入阻尼器(见图 2)中,即装配得到智能阻尼器. 用 INSTRON 1341 电液伺服材料试验机测试智能阻尼器在不同 E 和振动频率下的阻尼特性.

3 结果与讨论

3.1 结构分析

图 3 是含苯甲酸甲氧基苯酯的侧链液晶聚硅氧

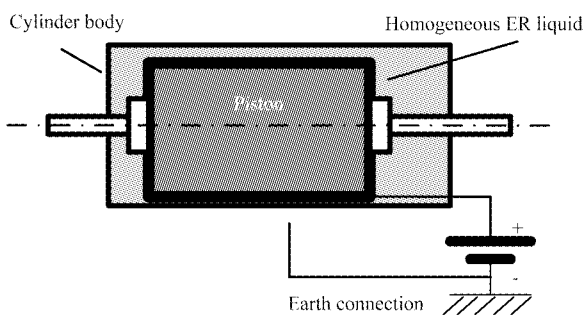


图2 均相电流变液智能阻尼器示意图
Fig.2 Schematic diagram of the homogeneous ER liquid smart damper

烷高分子的 FTIR 谱. 1261 cm^{-1} 为 $\text{Si}-(\text{CH}_3)_2$ 的 $\text{Si}-\text{C}$ 的振动峰; 1590 cm^{-1} 处为苯环上的 $\text{C}=\text{C}$ 峰; 2930 cm^{-1} 为 CH_2 中 $\text{C}-\text{H}$ 的伸缩振动峰; 1737 cm^{-1} 处为芳香羧酸酯中的伸缩振动峰; 1252 cm^{-1} 处为芳香醚中 $\text{C}-\text{O}$ 伸缩振动峰; 在 1600 cm^{-1} 附近未发现烯丙基中的 $\text{C}=\text{C}$ 峰, 且 2161 cm^{-1} 处的 $\text{Si}-\text{H}$ 的伸缩振动峰消失. 这表明二甲基硅氧烷和甲基氢硅氧烷的共聚物主链上的 $\text{Si}-\text{H}$ 基团与液晶基元反应较完全, 通过硅氢加成反应得到了聚硅氧烷液晶高分子.

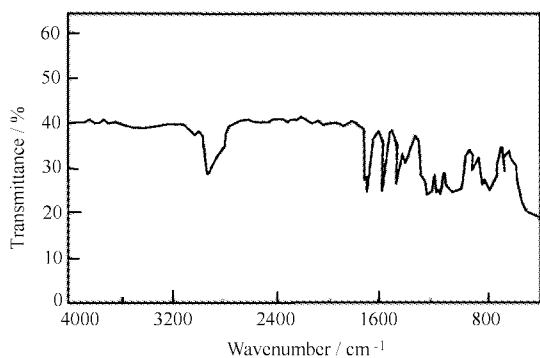


图3 含苯甲酸甲氧基苯酯的侧链液晶聚硅氧烷高分子的红外光谱
Fig.3 FTIR spectrum of side-chain liquid crystalline polysiloxanes containing *p*-methoxyl phenyl benzoate

图4 是二甲基硅氧烷和甲基氢硅氧烷的共聚物和含苯甲酸甲氧基苯酯的侧链液晶聚硅氧烷高分子的 $^1\text{H-NMR}$ 图. 在图4a中, $\delta = 0$ 附近的吸收峰为 $\text{Si}-\text{CH}_3$ 质子分裂峰, $\delta = 5$ 附近的吸收峰为 $\text{Si}-\text{H}$ 的质子分裂峰, $\delta = 7.6$ 附近的吸收峰为溶剂 CDCl_3 中杂质 CHCl_3 的质子峰; 而在图4b中, $\delta = 4.5 \sim 6$ 处均无吸收峰, 表明含苯甲酸甲氧基苯酯的侧链液晶聚硅氧烷高分子中不存在 $\text{Si}-\text{H}$ 键. 这进一步说明液

晶基元与聚甲基氢硅氧烷确实发生了加成反应, 而且反应程度比较完全.

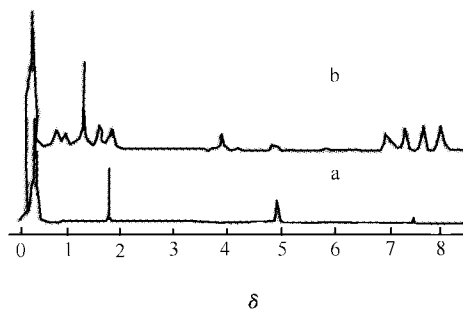


图4 二甲基硅氧烷和甲基氢硅氧烷的共聚物(a)和含苯甲酸甲氧基苯酯的侧链液晶聚硅氧烷高分子(b)的核磁共振氢谱
Fig.4 $^1\text{H-NMR}$ spectra of poly(dimethylsiloxane-co-methylhydrosiloxane) (a) and side-chain liquid crystalline polysiloxanes containing *p*-methoxyl phenyl benzoate (b)

3.2 均相 ER 液的电流变性能

图5 为均相 ER 液在不同电场强度下的剪切应力与剪切速率的关系. 可见, 均相 ER 液的粘度在室温下随外加电场的增加而提高, 但没有表现出电致屈服应力, 其 ER 特性可描述为:

$$\tau = \eta(E)\dot{\gamma} \quad (1)$$

τ 为剪切应力; η 为剪切粘度; $\dot{\gamma}$ 为剪切速率. 这与悬浮型 ER 液有本质的区别, 后者在外加电场作用下, 产生电致屈服应力. 当 $E = 2.2\text{ kV/mm}$, 剪切速率为 300 s^{-1} 时, 均相 ER 液的剪切应力达到 1550 Pa , 是零场剪切应力的 8 倍左右, 这说明用含苯甲酸

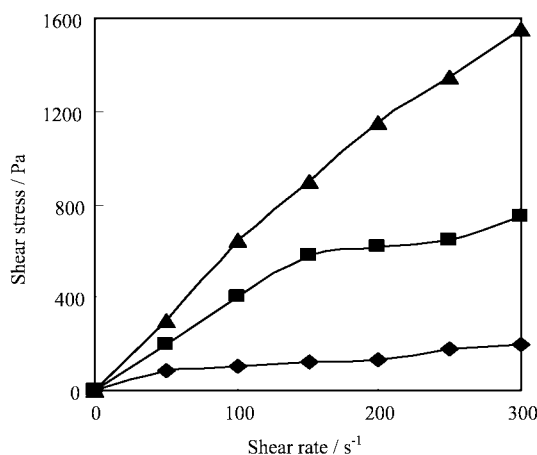


图5 均相电流变液在不同电场强度下的剪切速率与剪切应力的关系
Fig.5 Shear stress vs shear rate for the homogeneous ER liquid under different electric field strength 0 (◆), 1.0 kV/mm (■), 2.2 kV/mm (▲).

甲氧基苯酯的侧链液晶聚硅氧烷高分子组成的均相 ER 液在室温下具有较好的 ER 活性. 这可归结为含苯甲酸甲氧基苯酯的侧链液晶聚硅氧烷高分子的 T_{GI} 低于室温, 用它组成的均相 ER 液在室温下零场粘度较小所致.

3.3 均相 ER 液智能阻尼器的阻尼特性

利用均相 ER 液的表观粘度、剪切应力随电场强度的改变而改变的智能特性, 将其灌入阻尼器中可制成智能阻尼器(图 2). ER 液智能阻尼器是以电流变阀控制的活塞型流体阻尼器. 由于在活塞与缸体的间隙之间充满了均相 ER 液, 当在电流变阀的两极上施加电场时, 阻尼器中 ER 液的粘度会迅速增加. 这样, 阻尼器中的活塞只有克服了 ER 液的电致剪切应力, 才能在缸体中运动. 因此, 只要调整施加 ER 液上的电场强度, 就可调整使阻尼器中的活塞运动的阻尼力大小.

图 6 为不同振动频率下均相 ER 液智能阻尼器的阻尼力与电场强度的关系图. 可见, 增加 E , 由于均相 ER 液的粘度增加, 导致了智能阻尼器的阻尼力变大. 当 $E = 2.2 \text{ kV/mm}$, 频率为 0.5 Hz , 振幅为 $\pm 5 \text{ mm}$ 时, 智能阻尼器的阻尼力达到 560 N , 约为零场时(280 N)的两倍, 说明该智能阻尼器在电场的作用下能提高阻尼效果. 改变振动频率为 1.0 Hz , 阻尼器的阻尼力提高到 980 N , 约为零场时阻尼力(370 N)的 2.6 倍. 这说明随着振动频率的增大, 智能阻尼器的阻尼力变大, 阻尼性能提高. 这可解释为: 增加阻尼器的振动频率, 将提高 ER 液的剪切速

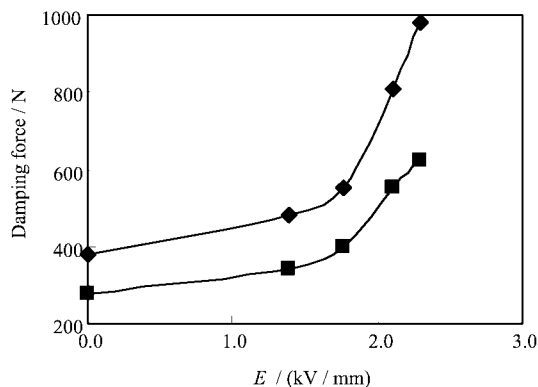


图 6 不同振动频率下均相 ER 液智能阻尼器的阻尼力与电场强度的关系图

Fig. 6 Relationship between damping force and E for the damper based on homogeneous ER liquid under vibrating range of 5 mm and different vibrating frequency 0.5 Hz (■), 1.0 Hz (◆).

率, 由于剪切力与剪切速率成正比, 所以剪切力变大. 可见, 增加阻尼器的振动频率和电场强度均会提高均相 ER 液智能阻尼器的阻尼效果. 这与悬浮型 ER 液有本质的区别, 后者构成的智能阻尼器的阻尼效果随振动频率的提高而变差.

图 7 为活塞与缸体相对位移与阻尼力关系的滞回曲线. 可见, 用均相 ER 液组成的智能阻尼器的滞回曲线为饱满的椭圆型, 其面积随 E 的增加而增大. 另外, 我们将该智能阻尼器放置一周后, 重新测试其阻尼特性发现, 在与前次相同的条件下(频率、振幅、电场变化), 阻尼器的阻尼力基本不变. 这说明均相 ER 液性能稳定, 用它建立的智能阻尼器具有结构简单、可靠, 易控制等特点. 但当前研制出的悬浮型 ER 液在运输过程中或随着时间的推移, 其性能大多数明显降低, 甚至降到原来的 20% 左右, 从而使重复性和耐久性好的 ER 液成为研制高性能 ER 液的焦点之一.

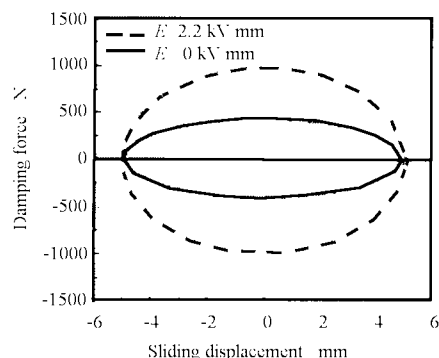


图 7 活塞与缸体相对位移与阻尼力关系的滞回曲线

Fig. 7 Hysteresis loop between damping force and sliding displacement for the damper based on homogeneous ER liquid

4 结 论

1. 用硅氢加成的方法成功地合成了聚硅氧烷侧链液晶高分子. FTIR 和 $^1\text{H-NMR}$ 分析均表明, 含氢硅油中的 Si-H 与液晶基元中的 C=C 双键发生了加成反应, 且反应较完全.

2. 聚硅氧烷液晶高分子与聚二甲基硅氧烷(质量比 1:3)配置成均相电流变液, 在直流电场下, 表现出牛顿流体的特性, 剪切粘度随电场强度的增大而增加. 当 $E = 2.2 \text{ kV/mm}$, 剪切速率为 300 s^{-1} 时, 剪切应力为 1550 Pa , 具有较好的电流变特性.

3. 均相 ER 液智能阻尼器的阻尼力随着外加电

场强度和振动频率的增加而提高,且具有较好的稳定性和重复性.

由于均相 ER 液智能阻尼器具有结构简单、可靠,易控制,响应快速等特点. 因此,高性能的均相 ER 液阻尼器在工程结构的半主动控制等方面有着重要的应用前景.

参 考 文 献

- [1] Wang X M (王晓明), Shen Y P (沈亚鹏), Yin L (尹林). *Advances in Mechanics* (力学进展), 1995, **25**: 209
- [2] Wei J H (魏建红), Guan J G (官建国), Shi J (石兢), *et al. Chin. J. Chem. Phys.* (化学物理学报), 2003, **16**: 425
- [3] Xie H Q, Guan J G, Guo J S. *J. Appl. Polym. Sci.*, 1997, **64**: 1641
- [4] Yin J B (尹剑波), Zhao X P (赵小鹏). *Chin. J. Chem. Phys.* (化学物理学报), 2001, **14**: 745
- [5] Wen W J, Huang X X, Yang S H, *et al. Nature*, 2003, **2**: 727
- [6] Xu Y L, Qu W L. *Earthquake Engineering and Structural Dynamics*, 2000, **290**: 557
- [7] Jin Z T (靳争团), Gao Y F (高跃飞), Ren J T (任建亭), *et al. Chin. J. Chem. Phys.* (化学物理学报), 2001, **14**: 620
- [8] Inoue A, Maniwa S. *J. Appl. Polym. Sci.*, 1996, **59**: 797
- [9] Guan J G (官建国), Ma H R (马会茹), Zhao S L (赵素玲). *Chemical Journal on Internet* (化学通报网络版), 2001, **c01059**: 1
- [10] Ma H R (马会茹). Master's Degree Dissertation (硕士学位论文), Wuhan (武汉): Wuhan University of Technology (武汉理工大学), 2001.
- [11] Inoue A, Maniwa S. *J. Appl. Polym. Sci.*, 1995, **55**: 113