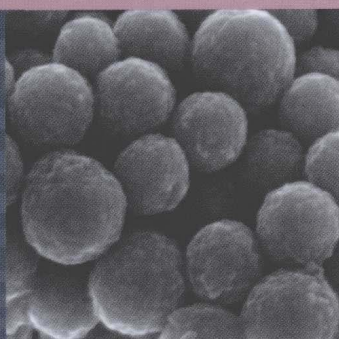
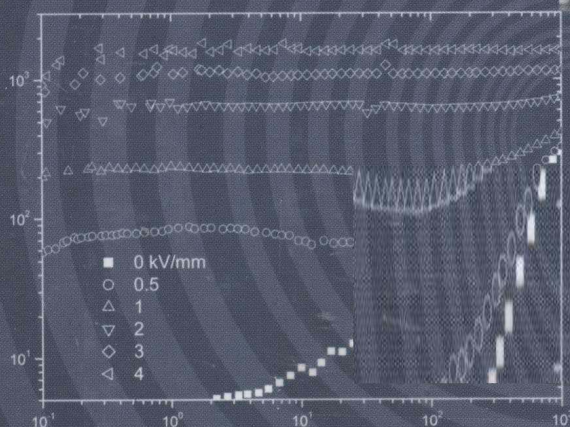


Smart Soft Materials Tuned
by Electric Fields

电场调控的智能软材料

赵晓鹏 尹剑波 著



科学出版社

电场调控的智能软材料

赵晓鹏 尹剑波 著

科学出版社

北 京

前 言

软物质 (soft matter) 是指一种处于固体和理想流体之间的复杂态物质, 其基本特征是对外界微小作用的敏感性、自组织及非线性行为等. 作为一类具有自身特殊运动规律的物质形态, 软物质提供了新的学科平台, 形成一个与物理学、化学、生命科学、材料科学等紧密联系并相互交叉的学科领域. 1991 年法国科学家德热纳 (de Gennes) 的诺贝尔物理奖演讲“软物质”, 进一步推动了科技界对软物质越来越多的关注. 智能材料即先进功能材料, 是材料科学与信息科学的交汇点. 20 世纪 80 年代国际上提出智能材料概念, 把兼具有感知、驱动双重功能的材料归结到智能材料范畴; 把智能材料复合到结构中构成智能复合材料与结构, 以实现感知、驱动与控制功能, 是智能材料的重要发展方向. 国内从 20 世纪 90 年代逐步开展了软物质和智能材料研究. 2007 年科学技术部组织了软物质科学香山会议, 2008 年国家自然科学基金委员会组织了软物质材料双清论坛, 智能材料与器件的研究已经被列入国家中长期发展规划.

智能软材料是一大类性能在服役过程中可调控的材料, 在机械控制、振动与噪声抑制、机器人、人工肌肉、光学开关、显示技术等领域都有许多潜在应用, 在国内外得到广泛研究. 本书基于作者及其课题组自 1991 年以来在国内外杂志、刊物发表的 230 多篇研究论文和授权或公开的 70 多项国家专利, 系统总结了在仿生智能软材料领域的研究成果. 主要包括电流变液、电场响应凝胶和智能软材料电场调控性能等内容, 全书分为三篇 14 章. 上篇电流变材料, 包括第 1 章到第 7 章. 第 1 章电流变液与电流变效应, 介绍软物质与复杂流体的基本概念, 叙述电流变液现象及其结构特征, 电流变液的极化与电导模型, 各类电流变液组成及其性能评价、影响因素, 特别指出电流变液的应用与存在问题. 第 2 章无机电流变材料设计、制备与性能, 提出电流变液仿细胞结构模型与三参数介电设计, 从稀土离子改性二氧化钛入手, 介绍了溶胶-凝胶制备, 电流变液配制与流变学性能、介电分析. 另外, 对过渡金属离子改性二氧化钛、稀土离子掺杂钛酸钡和介孔稀土离子改性二氧化钛低温水热法制备与性能、蒸发诱导分子自组装制备与性能进行了仔细研究. 第 3 章蒙脱土基纳米复合电流变材料, 首先介绍了蒙脱土层状纳米材料, 然后分别就聚苯胺及其衍生物/蒙脱土纳米复合、蒙脱土/氧化钛纳米复合电流变材料介绍了溶胶-凝胶制备与结构、流变学性能、介电性质. 第 4 章高岭土基纳米复合电流变材料, 研究了极性小分子、极性大分子插层高岭土复合、极性小分子插层高岭土/氧化钛纳米三元复合材料制备、流变学性能, 特别给出微纳结构高岭土/钛氧化物复合材料

制备、介电性质与润湿性等. 第 5 章环糊精及其衍生物电流变材料, 研究了自组装 β - 环糊精包结物、 β - 环糊精超分子配合物和环糊精淀粉类树脂电流变材料. 第 6 章纳米电流变材料, 是近年开展的新领域, 包括高聚糖与无机氧化物杂化电流变材料、极性分子修饰的氧化物纳米颗粒巨电流变液、双液相电流变液材料、无机钛酸盐纳米管和聚苯胺纳米管电流变液、纳米海胆状电流变材料. 第 7 章含碳电流变材料, 包括分级多孔碳质电流变材料、含碳纳米管电流变材料和基于超材料模型的含碳电流变材料制备、流变与介电性能. 中篇电场响应凝胶, 介绍了另一类智能软材料, 包括第 8、第 9 两章. 第 8 章电流变弹性体, 包括电流变弹性体与电场响应机制, 组成和制备、性能与评价、影响因素, 含有电流变液的弹性体及其应用. 第 9 章电刺激水凝胶, 主要内容有电刺激水凝胶的电场响应、组成和制备、性能及其评价、性能的影响因素及应用与存在问题. 智能软材料电场调控性能对前边内容的可能应用做了一些介绍, 下篇电场调控物理性能, 由第 10 章到第 14 章组成, 对智能软材料的主要物理性能做了一些介绍. 第 10 章电流变液/压电材料复合的自耦合器件, 包括基于电流变液的传统智能器件、电流变液/压电材料复合的智能器件工作原理和第二代电流变液/压电材料复合自耦合智能器件. 第 11 章电流变液的可调控声学性能, 主要介绍柔性电流变液复合夹层、柔性夹层膜的振动-辐射模型与柔性夹层膜的声波透射行为. 第 12 章电场调控电流变液的微波性能, 包括微波与电流变液相互作用理论模型、电流变液微波透射与反射行为、相互作用的频率选择特征和电流变液调谐的微波左手超材料. 第 13 章电流变液的可调控光学性能, 内容有电流变液光学可调谐物理模型、透射和反射可调控性能、双折射与旋光行为、纳米流体的电致双折射与旋光效应. 第 14 章电子墨水是电流变液在显示技术方面的应用, 包括电子墨水基本概念、红绿蓝复相微米胶囊材料制备、纳米复相胶囊制备与性能及电场调控微胶囊显示特征.

研究工作期间, 作者先后主持国家自然科学基金重点项目 (59832090)、国家杰出青年科学基金 (50025207)、“863”计划 (2001AA327130)、国家自然科学基金 (69585007, 90101005, 50272054, 50602036) 等项目, 使得研究过程持续进行.

本书完成之际, 作者深切怀念导师中国科学院院士、中国科学院金属研究所周本濂先生. 20 世纪 80 年代周先生在国内最早开拓仿生复合材料研究领域, 对作者开展仿生智能材料研究给予了很大的鼓励和支持. 正是在先生锐意创新、孜孜以求精神激励下, 我和学生们才能坚持下来. 作者感谢中国科学院物理研究所梁敬魁院士、陆坤权研究员, 复旦大学周鲁卫教授, 北京大学李俊然教授及国内许多前辈、同行, 长期以来的关心和帮助; 感谢美国 Temple 大学 R. Tao 教授、韩国 Inha 大学 H. J. Choi 教授多年对我们工作的帮助和友谊; 感谢我的合作者西北工业大学罗春荣教授和我的学生尹剑波博士、提供部分章节主要内容的路军博士 (第 3 章)、王宝祥博士 (第 4 章)、高子伟博士 (第 5 章)、刘根起博士 (第 9 章)、唐宏博士 (第

11 章)、郭慧林博士、王建平博士 (第 14 章) 和赵乾、高玲香等 20 多位博士及 40 多位硕士和 50 多位本科生, 特别编写附录辑录了所有参加相关研究工作的同学所发表论文和专利目录, 表示对大家的感谢; 特别感谢科学出版社刘凤娟编辑的辛劳, 是所有朋友多年的心血使本书得以付梓. 由于我们的学识所限, 书中难免有不妥之处, 诚恳希望各位专家和读者提出批评改进意见.

赵晓鹏

于西安西北工业大学

2010 年 8 月

目 录

上篇 电流变材料

第 1 章 电流变液与电流变效应	3
1.1 软物质	3
1.1.1 基本概念	3
1.1.2 软物质的驱动力与自组织特征	3
1.1.3 软物质结构与行为关系	4
1.2 电流变液	4
1.3 电流变机理	6
1.3.1 极化模型	6
1.3.2 双电层模型	9
1.3.3 水桥模型	9
1.4 电流变液的分类与组成	11
1.4.1 两相电流变液	11
1.4.2 均相电流变液	23
1.5 电流变液性能及其评价	25
1.5.1 流变学性能	25
1.5.2 电学性能	28
1.5.3 响应时间	29
1.5.4 稳定性	29
1.5.5 性能评价	31
1.6 电流变液性能影响因素	31
1.6.1 电流变材料	32
1.6.2 外场	36
1.7 电流变液的应用	40
1.7.1 流变学性能应用	40
1.7.2 其他应用	42
参考文献	43
第 2 章 无机电流变材料设计、制备与性能	58
2.1 仿细胞结构模型与三参数介电设计	58

2.2 稀土掺杂 TiO_2 电流变材料	59
2.2.1 溶胶-凝胶制备	59
2.2.2 电流变液配制与流变学性能	61
2.2.3 介电分析	65
2.3 铬掺杂二氧化钛电流变材料	69
2.3.1 Cr-TiO_2 的制备与结构	69
2.3.2 Cr-TiO_2 的电流变性能	72
2.3.3 微观结构	75
2.3.4 介电和电导性质	76
2.4 稀土掺杂钛酸钡电流变材料	78
2.4.1 溶胶-凝胶制备	78
2.4.2 电流变行为	81
2.4.3 微观结构与电学性质	82
2.5 介孔稀土掺杂 TiO_2 电流变材料	84
2.5.1 低温水热法制备与性能	84
2.5.2 蒸发诱导自组制备与性能	91
2.6 介孔 Cr 掺杂 TiO_2 电流变材料	96
参考文献	107
第 3 章 蒙脱土基纳米复合电流变材料	112
3.1 引言	112
3.1.1 蒙脱土结构与性质	113
3.1.2 蒙脱土基纳米复合电流变材料的设计	114
3.2 聚苯胺及其衍生物/蒙脱土纳米复合电流变材料	115
3.2.1 形成机理和制备方法	115
3.2.2 聚苯胺/蒙脱土电流变材料	118
3.2.3 聚 <i>N</i> -甲基苯胺/蒙脱土电流变材料	124
3.2.4 聚邻苯二胺/蒙脱土电流变材料	129
3.2.5 性能对比	135
3.3 蒙脱土/氧化钛复合颗粒	137
3.3.1 蒙脱土/氧化钛复合颗粒制备与结构	137
3.3.2 流变学性能	141
3.3.3 介电性质	147
参考文献	149
第 4 章 高岭土基纳米复合电流变材料	153
4.1 高岭土基电流变材料设计	153
4.1.1 高岭土结构与性质	153

4.1.2 高岭土基电流变材料	154
4.2 极性小分子插层高岭土电流变材料	155
4.2.1 高岭土层间化合物制备	155
4.2.2 二甲基亚砷插层高岭土材料	156
4.3 极性大分子/高岭土电流变材料	160
4.3.1 淀粉衍生物/高岭土	160
4.3.2 三元复合电流变材料	168
4.4 包覆型高岭土/二氧化钛电流变材料	174
4.4.1 高岭土/二氧化钛	174
4.4.2 二甲基亚砷插层高岭土/二氧化钛	178
4.4.3 微纳结构复合电流变颗粒	184
参考文献	191
第 5 章 环糊精及其衍生物电流变材料	194
5.1 引言	194
5.2 环糊精聚合物的结构	195
5.2.1 线形聚合物	196
5.2.2 交联聚合物	198
5.2.3 固载化聚合物	200
5.2.4 聚合物包合物	201
5.2.5 有机-无机杂化聚合物	202
5.3 β -环糊精包结物电流变材料	203
5.3.1 β -环糊精聚合物/1-(2-吡啶偶氮)-2-萘酚超分子配合物	203
5.3.2 β -环糊精聚合物/3-羟基-2-萘甲酸超分子配合物	212
5.4 环糊精淀粉类树脂电流变材料	222
5.4.1 β -环糊精淀粉树脂	222
5.4.2 超分子配合物	228
5.5 β -环糊精聚合物材料的分子调控特点	239
5.5.1 主体分子结构调节	239
5.5.2 客体分子结构调节	240
5.5.3 超分子配合物分子结构调节	241
参考文献	243
第 6 章 纳米电流变材料	248
6.1 引言	248
6.2 高聚糖与无机氧化物杂化材料	248

6.3 极性分子修饰的纳米电流变材料	251
6.3.1 表面活性剂改性纳米氧化钛	252
6.3.2 丙烯酸胺/表面活性剂改性纳米氧化钛	262
6.3.3 离子改性纳米氧化钛	265
6.4 氧化钛有机溶胶材料	267
6.4.1 制备	268
6.4.2 萃取机理与表面活性剂的影响	268
6.4.3 电流变效应	270
6.5 超细氧化钛油基纳米流体	271
6.5.1 制备	272
6.5.2 电流变效应	273
6.6 一维纳米电流变材料	274
6.6.1 无机钛酸盐纳米管	275
6.6.2 聚苯胺纳米管	283
6.7 纳米海胆状电流变材料	299
6.7.1 制备	299
6.7.2 结构特征	300
6.7.3 电流变性能	304
6.7.4 介电性质和微观结构	312
参考文献	314
第 7 章 含碳电流变材料	320
7.1 引言	320
7.2 多孔碳质电流变材料	320
7.2.1 分级多孔碳颗粒制备	320
7.2.2 淀粉基本性质与分级多孔碳	321
7.2.3 润湿性	325
7.2.4 电流变液配制	326
7.2.5 介电性能	327
7.2.6 电流变性能	328
7.3 含碳纳米管电流变材料	331
7.3.1 N-CT 制备	332
7.3.2 N-CT 结构	332
7.3.3 N-CT 悬浮液流变特性	336
7.3.4 N-CT 悬浮液介电性能	338
7.3.5 N-CT 悬浮液分散稳定性	340

7.3.6 温度稳定性	340
7.4 基于超材料模型的含碳电流变材料	341
7.4.1 材料制备	341
7.4.2 生成机理	342
7.4.3 结构分析	343
7.4.4 电流变性能	345
7.4.5 介电分析	348
参考文献	349

中篇 电场响应凝胶

第 8 章 电流变弹性体	355
8.1 引言	355
8.2 电流变弹性体的组成	355
8.2.1 基体材料	356
8.2.2 分散粒子	357
8.3 电流变弹性体性能及其影响因素	358
8.3.1 电场强度影响	358
8.3.2 电场频率影响	359
8.3.3 分散颗粒影响	359
8.3.4 基体影响	360
8.4 电流变弹性体举例	360
8.4.1 钛酸钡/明胶电流变弹性体	361
8.4.2 淀粉/甘油/明胶水凝胶复合弹性体	364
8.5 含有电流变液的电流变弹性体	367
8.5.1 淀粉/硅油/硅橡胶弹性体	367
8.5.2 淀粉/变压器油/硅橡胶弹性体	371
参考文献	375
第 9 章 电刺激水凝胶	379
9.1 引言	379
9.2 研究概况	380
9.3 溶胀、收缩和弯曲响应	382
9.4 形变机理	383
9.4.1 非接触电场作用下的弯曲理论	383
9.4.2 接触电场作用下体积相转变理论	390

9.5 举例	391
9.5.1 明胶基水凝胶	391
9.5.2 海藻酸钙凝胶	396
9.5.3 明胶-海藻酸钠半互穿网络	405
9.6 应用	410
9.6.1 化学阀	410
9.6.2 药物控制释放	411
9.6.3 化学机械系统和人工肌肉	413
9.6.4 调光材料	415
9.6.5 其他用途	415
9.7 存在问题	416
参考文献	416

下篇 电场调控物理性能

第 10 章 电流变液/压电材料复合的自耦合器件	425
10.1 引言	425
10.2 电流变液/压电材料复合的智能器件	426
10.2.1 自耦合阻尼器工作原理	426
10.2.2 第一代自耦合阻尼器	426
10.2.3 第二代自耦合智能器件	433
参考文献	443
第 11 章 电流变液的可调控声学性能	446
11.1 引言	446
11.2 柔性复合夹层声透射行为	446
11.2.1 柔性薄层结构与实验	446
11.2.2 柔性薄层声共振模型	455
11.3 单面栅形电极薄层声响应行为	465
11.3.1 单面栅形电极薄层结构与实验	465
11.3.2 理论分析	470
11.4 声-电场交互作用下纳米电流变胶响应行为	472
11.4.1 样品制备与实验	473
11.4.2 理论分析	476
参考文献	478
第 12 章 电场调控电流变液的微波性能	480
12.1 引言	480

12.2 微波在电流变液中透射理论模型	480
12.2.1 无外电场情况	481
12.2.2 加电场情况	485
12.3 电流变液中透射率实验	488
12.3.1 淀粉电流变液微波透射调控	488
12.3.2 钛酸钡电流变液微波透射	488
12.4 微波反射可调控性	496
12.5 电流变液与微波相互作用的频率选择特征	497
12.6 电流变液对微波左手超材料的调控	499
12.6.1 电流变液调谐负磁导率材料	499
12.6.2 电流变液对树枝状左手材料通带调谐	502
12.6.3 连通树枝状结构左手材料的电流变液调控	504
参考文献	507
第 13 章 电流变液的可调控光学性能	511
13.1 引言	511
13.2 电流变液的光学透射、反射和衍射	511
13.2.1 光透射	511
13.2.2 光散射	513
13.2.3 光衍射	513
13.2.4 微乳液电致激光衍射	514
13.3 电流变液的电致双折射	516
13.4 电流变液的电致旋光	517
13.4.1 理论模型	517
13.4.2 实验证实	524
13.5 微乳液电致旋光	531
13.5.1 电致微乳液旋光的机理	531
13.5.2 电致微乳液旋光实验	533
参考文献	536
第 14 章 电子墨水	540
14.1 引言	540
14.2 电子墨水组成	542
14.2.1 分散相 —— 电泳颗粒	542
14.2.2 分散介质	543
14.2.3 染料	543
14.2.4 电荷控制剂	544

14.2.5	稳定剂	544
14.2.6	柔性基材	545
14.3	电子墨水制备及性能	546
14.3.1	红色电子墨水	546
14.3.2	绿色电子墨水微胶囊	552
14.3.3	蓝色电子墨水的制备及性能	561
14.4	纳胶囊化电子墨水	574
14.4.1	纳米胶囊制备方法	574
14.4.2	细乳液聚合法制备电子墨水纳胶囊	576
14.5	存在问题	585
	参考文献	587
	附录	591

上篇 电流变材料

第1章 电流变液与电流变效应

1.1 软 物 质

1.1.1 基本概念

软物质 (soft matter) 是某种物理性质在小的外力作用下能产生很大变化的凝聚态物质, 因此又称软凝聚态物质 (soft condensed matter). 它一般由大分子或基团 (固、液、气) 组成, 如液晶、聚合物、胶体、膜、泡沫、颗粒物质、生命体系等均为典型的软物质^[1].

软物质也称为复杂流体, 这是由于软物质在较长的时间尺度 (小时或天) 上表现出可流动性. 所谓“复杂”, 是指它不同于一般的流体系统, 不满足牛顿流体的规律, 在宏观上或小的时间尺度上表现出一些固态物质才具有的特征, 是一种兼有液态和固态特性的特殊系统.

软物质的重要特征在于系统性质在小扰动下产生强的变化. 因此, 对于软物质, 其概念的提出者法国科学家德热纳 (P. G. De Gennes)^[2] 曾给出一个简洁的特征: 弱力引起大变化. 实际上扰动的类型可以有电扰动、磁扰动、热扰动、机械扰动、化学扰动、掺杂等.

1.1.2 软物质的驱动力与自组织特征

我们都知道物质分子或原子的相互作用会导致有序和组织, 而热运动则引起无序和混乱. 在统计物理描述中表现为玻尔兹曼因子里 E 和 kT 的对比, 在热力学理论中表现为 H 和 TS 的消长, 即自由能公式

$$G = -kT \ln Z(T) \quad (1-1)$$

$$G = H - TS \quad (1-2)$$

式中, H 为系统的焓; T 和 S 分别是系统的温度和熵 (是热运动和无序的宏观量度).

在硬物质中, 分子或原子的相互作用能很大, 因此焓变对自由能的影响远超过熵, 这样在硬物质系统中, 物质的结构和性能主要由焓变决定, 而热涨落只起微扰作用. 但对于软物质, 构成物质的分子间的相互作用通常比较弱, 如果受到的外力不大 (即小的扰动), 那么其焓的改变也不会大. 而在这样的弱力作用下, 又要求体系发生比较大的变化, 那么就一定要求它的熵变化剧烈. 也就是说, 在软物质中体

系的变化主要是由熵变引起的,或者说熵占据了主导地位.这样软物质就可称作是由熵操纵的物质.在软物质中,是由熵的变化产生系统偏离熵极大状态时的恢复力,软物质系统对外界扰动的响应基本上由这种类似“熵力”所驱动.

在“熵力”驱动作用下,软物质的一个非常重要的响应就是通过分子或基团自身自组装在空间区域形成一种相干的有序结构,即自组织结构.自组织有序结构有两种:①空间取向或周期有序,如液晶;②标度对称性,即空间自相似结构,这类有序结构广泛存在于非平衡的自组织现象里.

1.1.3 软物质结构与行为关系

材料的用途取决于它的性质,而性质则由材料的结构所决定.决定软物质性质的,不仅仅是组成它的分子本身,更大程度上依赖于这些分子或基团所经过的自组织过程.也就是说分子结构只是间接影响物质的性能,而介观尺度下的聚集态结构才是直接影响软物质性质的因素.

软物质由于柔软,易于自组装、设计和控制的特点,对新材料制备提供了大量的挑战和机遇.但不像硬物质,软物质自组装形成的结构稳定性将会成为软物质的一个重要问题:一方面由于动力学效应和熵驱动会影响软物质的重构,甚至有可能形成一种完全不同的新结构;另一方面在外界驱动下形成的结构,一旦外界作用消失,是否仍会继续保持长时间的稳定.在软物质自组织趋向有序的途径中影响的因素极其复杂,与固态硬物质相比,软物质如复杂液体具有高的流动性和热涨落,动力学效应和熵效应的共同参与,使得软物质自组织结构既复杂又丰富.特别是人们通常认为动力学流动、熵效应和涨落这些因素是不利于系统出现有序结构的,而恰恰在软物质系统中,我们往往观察到由于一定程度的动力学效应、熵效应和外界涨落的引入,软物质系统在纳米和亚微米尺度下形成高度有序的结构.

1.2 电 流 变 液

电流变液 (electrorheological fluids) 是一种重要的智能软物质,它是由微纳米尺寸的介电颗粒分散在绝缘油中组成的复杂流体.在外加电场作用下,分散颗粒被极化产生相互吸引形成链柱状自组织结构(图 1-1).这些链柱状结构的产生使得电流变液体体系的黏度迅速增加,甚至可以从液体状态变为固体状态而具有屈服应力以抵抗外界剪切形变(图 1-2).有趣的是,这种黏度变化或液固转变是可逆的,当外加电场撤去时,电流变液又很快恢复原来的状态.这种复杂流体的电控流变行为的可逆变化现象通常被称为电流变效应 (electrorheological effect)^[3~5].

电流变效应发现之前人们已经研究过电场对液体黏度的影响,例如 1896 年,美国的 Duff^[6] 在研究外电场对一些液体的影响时发现,甘油、蓖麻油和重石蜡油