

1997-08-28

Electrorheological Characters of Polyaniline Suspensions

Guangyao Su

Deshu Gao

Changqing Zhang

Recommended Citation

Guangyao Su, Deshu Gao, Changqing Zhang. Electrorheological Characters of Polyaniline Suspensions[J]. *Journal of Electrochemistry*, 1997, 3(3): Article 16.

DOI: 10.61558/2993-074X.3134

Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol3/iss3/16>

This Article is brought to you for free and open access by Journal of Electrochemistry. It has been accepted for inclusion in Journal of Electrochemistry by an authorized editor of Journal of Electrochemistry.

聚苯胺粒子悬浮液的电流变特性

苏光耀* 高德淑 张长青

(湘潭大学化学系 湖南 411105)

摘要 将聚苯胺(PAn)作为分散粒子,电绝缘油作为分散介质组成电流变流体(ERF),研究了电场强度(E),温度(T)等因素与ERF的静态屈服应力(τ)和电流密度(i)的关系。结果表明: τ 和 i 随电场强度的变化皆成指数关系($\tau \propto E^{0.7}$, $i \propto E^{2.18}$),而当施加一个恒电压于ERF时,由于极化作用ERF将发生介质吸收,电流的衰减速度方程可表示为:

$$i = (E/R) \exp(-t/RC_d)$$

关键词 电流变流体,聚苯胺粒子,屈服应力

电流变流体(Electrorheological Fluid 简称ERF)源于Winslow效应^[1],但于本世纪的80年代^[2]才在世界范围内被引起广泛注意。由于ERF在外控电场的作用下可在流体和固体属性之间实现快速、无级、连续地转换,它的这一特性无疑将会对未来的智能化控制以及高性能的机电一体化技术产生巨大作用。然而,欲使ERF技术能更接近于实用,拓开更广阔的应用领域,开发和研讨高性能的ERF粒子材料,则是其关键性技术之一^[3]。

聚苯胺是近年来被开发的一种功能性高分子材料,它不但在空气中稳定,而且制备方法简便,通过控制掺杂度,其电导率可从绝缘体状态连续地变化到金属导体状态,色彩亦可随所控电极电位和pH值的不同而不同^[4-6]。作为化学物理电源材料,色电显示及电磁屏蔽材料,已有付诸应用的实例。另外,基于聚苯胺有较高的热稳定性,且密度又小,特别是PAn的介电常数 ϵ 和电导率 ρ 均可按需调整。根据这一特性,本研究特将PAn用为ERF的分散粒子,就其电流变特性进行了初步探讨。

1 实验部分

1.1 聚苯胺粉末的合成

取去离子水400 mL,36%的HCl 43 mL,苯胺46 mL(使用前在氮气保护下进行重蒸馏)依次混合,另取2 mol/L的H₂SO₄溶液1.5 L,加入到上述HCl-苯胺混合液中,作为母液,冷却到0℃,将116 g(NH₄)₂S₂O₈溶于去离子水中,然后缓慢滴加到母液中。由于反应放热,其加入的速度应据体系温度的变化情况控制,以使整个反应都在0℃条件下进行,当氧化剂加完后,继续控温搅拌1 h,过滤,水洗,再经丙酮洗净后,真空干燥15 h,将干燥后的聚苯胺粉末溶于NH₃·H₂O溶液中,搅拌数小时去杂后过滤,洗至中性,再用丙酮洗,真空干燥,粉碎,过筛,备用。

1.2 聚苯胺溶液的粘性流动特点

将去杂的 PA_n 溶于 N-甲基-吡咯烷酮(NMP) 溶液中, 用同济大学产旋转式粘度计测定粘度 η 及粘度随温度的变化关系

1.3 聚苯胺的电流变特性

实验所用电流变液的基液为 20 号变压器油(密度约 0.83~0.88 g/cm³, 介质常数约 2~2.3), 将准确量取的 PA_n 粒子和变压器油充分混合, 形成高分散的 PA_n 粒子悬浮液体系, 然后用屈服应力仪测量其屈服应力 τ ^[7] 等参量

2 结果与讨论

2.1 聚苯胺的粘流特性

以粘度 η 表示聚苯胺溶液的流动阻力大小, 测得聚苯胺的粘度 η 随温度 T 的变化关系能很好符合 Arrhenius 方程, 即

$$\eta = A \exp(\Delta E/RT)$$

以 $\ln \eta - 1/T$ 作图, 即如图 1 由直线的斜率和截距可得聚苯胺的表观流动活化能 ΔE (= 19 147 J · mol⁻¹) 和指数前因子 A .

可见, 随着温度的升高, 粘度下降。据 Klass 和 Marfinek 等提出的诱导极化机理^[8], 零场粘度的下降, 在粒子受外电场作用极化后, 应会更有利于分子转动取向排列成链, 进而使屈服应力增大。然而在本实验中却发现由聚苯胺粒子组成的 ERF, 其屈服应力均随温度上升而降低, 并使电流上升(见表 3)。这可能是一方面由于温度升高, 分子间相互作用力减弱, 粘度降低, 从而转动取向容易进行, 另一方面温度升高, 分子热运动加剧, 对取向的干扰增大, 反而不利于转动取向排列, 具体属哪种情况还要视这两个因素的消长而定

2.2 聚苯胺的电流变特性

1) 静态屈服应力 τ 及电流 i 随电场强度的变化

聚苯胺粒子组成的 ER 流体, 在不同电场强度下的静态屈服应力 τ 和电流密度的关系如图 2 所示。实验表明, 随着电场强度的增大, 静态屈服应力和电流密度都相应增加, 但静态屈服应力的增加有渐缓的趋势, 远不及电流强度的增加来得快。若再进一步增加电场强度, 会导致 ER 流体的击穿, 烧焦而失效。图 2 示出屈服应力和电流密度随电场强度变化的对数直线关系

由斜率可知: $\tau \propto E^{0.7}$, $i \propto E^{2.18}$ 。据文献[9, 10]推论 τ 与 E 的指数关系低于极化机理的预测值($i \propto E^{2.0}$), 可能是由于 ERF 的电导率较高所致

2) 聚苯胺电流变体的电流衰减现象

在 ERF 电流变特性的测试过程中, 当施加一恒定电压于 ERF 时, 可观测到电流随时间的衰减现象(见图 3), 衰减速度开始非常快, 之后随时间的推移而渐缓, 可持续近 60 min 而趋于稳

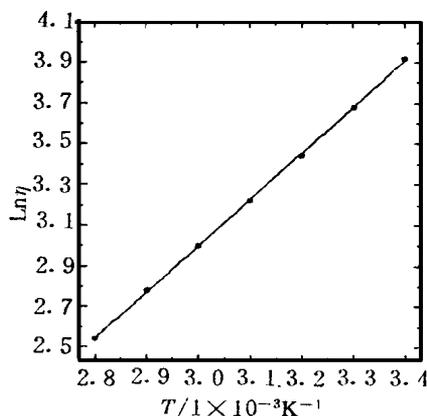


图 1 聚苯胺溶液的粘度与温度的关系

Fig. 1 Viscosity of polyaniline solution versus temperature

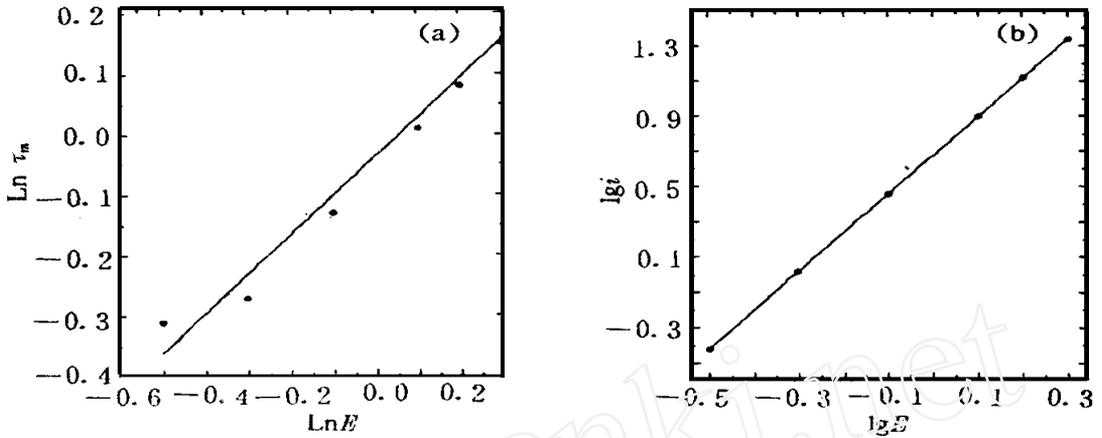


图 2 聚苯胺流体屈服应力 τ_m 及电流密度 i 随电场强度的对数变化
 a) $\ln \tau_m \sim \ln E$ 的关系 b) $\lg i \sim \lg E$ 的关系

Fig. 2 Variation of yield stress τ_m and current density i with field strength for polyaniline electro-rheological fluid (ERF)

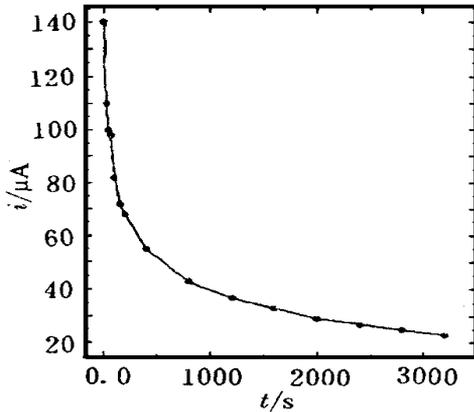


图 3 聚苯胺电流变流体的电流随时间的衰减曲线

Fig. 3 The current attenuatic curve of with time for polyaniline electro-rheological fluid

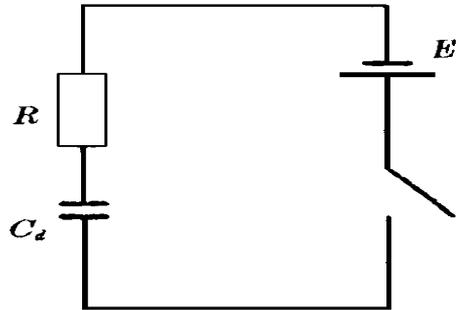


图 4 聚苯胺 ERF 的等效电路

Fig. 4 The equivalent circuit of polyaniline ERF

定值 一般说来,高聚物在电场作用下都会产生极化,引起介质吸收,但通常完成变形极化或取向极化所需时间都非常短,考虑到本 ER 液在制备时并没有进行特别处理和添加其它的添加剂,而只是将去杂处理的 PA_n 与变压器油经充分混合而形成的悬浮液 所以它必有多相界面存在 在电场的作用下,载流子在相界面处的聚集而产生极化,由于这种极化涉及到比偶极子等更大的质点,所需时间也就更长^[11,12]。基于高聚物的介电性质总是和它的极化程度紧密联系在一起,如果把此时的电流变体体系,视为是由一个理想极化电极和一个高度分散的悬浮体构成的电解池看待,则可用一个等效的 RC 电路模拟^[13,14](见图 4)。当施加一个数值为 E 的电势阶跃时,电流 i 随时间 t 的变化行为可用如下方程表示

$$i = (E/R) \exp(-t/RC_d)$$

由方程可知电流是以时间常数 $k = RC_d$ 作指数衰减, 即吸收电流持续的时间长短, 与时间常数 k 有关

3) 聚苯胺粒子的大小对电流变特性的影响

表 1 给出由不同大小的聚苯胺粒子组成的电流变流体的零场屈服应力 τ_0 和现场屈服应力 τ_s 及击穿电压的关系

如表 1 可见, 增大聚苯胺粒子的粒径可使屈服应力增加, 与此同时电流密度亦将随之增大, 击穿电压却随之下降 另外, 粒子粒径较大时, ERF 在静置存放期的稳定性差, 时间一长便有明显沉淀现象

4) 不同聚苯胺体积分数对 ERF 的电流变特性的影响

体积分数对 ERF 电流变特性的影响如表 2 所示 体积分数的增大可使静态屈服应力增加, 同时也导致了零场屈服应力的增加, 这意味着 ERF 的粘度增大, 流动性变差

表 1 聚苯胺粒子的粒径与 τ_0 及 τ_s 等的关系

Tab 1 Relation between particle size of PAN and yield stress, current density etc

粒径(mm)	0.25~	0.16~	0.10~
τ_0/kPa	0.21	0.18	0.05
τ_s/kPa	1.43	1.28	1.11
$(\tau_s - \tau_0)/\text{kPa}$	1.22	1.10	1.06
$i/\mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$	45	27	10
E/kVmm^{-1}	2.16	2.34	> 2.34

表 2 ERF 中聚苯胺的体积分数与 τ_0 及 τ_s 等的关系

Tab 2 Relation between the volume fraction of polyaniline in ERF and the yield stress, current density etc

体积分数	0.23	0.19	0.15	0.07
τ_0/kPa	0.51	0.36	0.18	0.07
τ_s/kPa	1.02	0.75	0.43	0.18
$(\tau_s - \tau_0)/\text{kPa}$	0.61	0.36	0.29	0.11
$i/\mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$	9	7.1	6	4

5) 温度对聚苯胺 ERF 特性的影响

聚苯胺 ERF 在不同温度下的电流变特性如表 3 由表可知随温度的上升 τ_0 、 τ_s 和击穿电压均随之下降, 而只有电流随温度的上升迅速增大, 导致能量消耗, 使 ERF 的性能降低

3 结 论

把经氨水去杂处理的聚苯胺作为 ERF 的分散粒子, 悬浮于电绝缘油中构

成 ERF, 结果表明:

1) ERF 的静态屈服应力和电流强度均随电场强度呈指数关系递增, 即 $\tau_0 \propto E^{0.7}$, $i \propto E^{2.18}$, 电流的增大, 远大于静态屈服应力的增大, 这会导致 ERF 的击穿或效率下降

2) 当施加一恒定电压于 ERF 时, 聚合物在电场中将极化, 发生介质吸收, 导致电流随时间

表 3 聚苯胺 ERF 的温度与 τ_0 及 τ_s 等的关系

Tab 3 Relation between the temperature of polyaniline in ERF and the yield stress, current density etc

T/	26	33	50	70
τ_0/kPa	0.25	0.21	0.15	0.13
τ_s/kPa	1.28	1.05	0.73	0.56
$(\tau_s - \tau_0)/\text{kPa}$	1.03	0.84	0.58	0.43
$i/\mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$	3.5	6	9	16
E/kVmm^{-1}	2.16	1.89	1.35	1.08

衰减, 衰减时间的长短取决于时间常数 $k = RC_d$

3) 增大聚苯胺的体积分数和粒径, 均能使静态屈服应力增大, 但同时也增大了电流及零场静态屈服应力

4) 随着温度的上升, τ_0 、 τ_s 及击穿电压 E 均下降, 而电流却迅速增加, 电流变特性变坏

本文在完成的过程中, 得到了中国流变学会主任委员, 湘潭大学流变所袁龙蔚教授的热情指导, 特此致谢

Electrorheological Characters of Polyaniline Suspensions

Su Guangyao* Gao Deshu Zhang Changqing
(Dept. of Chem., Xiangtan Univ., Hunan 411105)

Abstract Polyaniline (PAN) as the dispersive particles and insulating oil as the dispersive medium, the electro-rheological fluid (ERF) is constituted. Relations between the factors of electric field strength (E), temperature (T) and the static yield stress (τ_s), current density (i) of ERF are investigated. The results show that the changes of τ_s and i with electric field intensity have emerged in the exponential relation, i.e., $\tau_s \propto E^{0.7}$, $i \propto E^{2.18}$. Otherwise, when exert a constant voltage on ERF, owing to the polarization, the absorption of medium of ERF have taken place. Therefore, the attenuation rate equation of current can be show as

$$i = (E/R) \exp(-t/RC_d)$$

Key words Electro-rheological fluid, Polyaniline particle, Yield stress

References

- 1 Winslow W M. U. S patent 2, 417, 850, 1974
- 2 郝田, 陈一泓等. 电流变学简介. 化学通报, 1994, 1: 30
- 3 魏宸官. 一门新兴学科——电流变学的研究与进展. 中国科学基金, 1994, 1: 34
- 4 Cromack K R, Jozefwicz M E et al. Thermal process for orientation of polyaniline films. *Macromolecules*, 1991, 24: 4 157
- 5 Mitsuoshi Okano. Conducting polymers, Multicolor polymers, 化学と教育, 1987, 35: 554
- 6 Sumio Yamasaki, Katsunori Terayama. Electrochromic and mechanical properties of flexible polyaniline/poly(p-phenylene terephthalamide) composite film. *Denki Kagaku*, 1995, 63: 130
- 7 Block H, Kelly J P. U.S. Pat. 4, 678, 589, 1984
- 8 李春州, 江体乾. 电流变液体研究进展. 化工进展, 1994, 5: 36
- 9 官建国, 谢洪泉. 高活性聚苯胺电流变液的制备与性能的研究. 高等学校化学学报, 1996, 17: 6 965
- 10 官建国, 谢洪泉. 由聚苯胺粒子组成的电流变液的研究. 应用化学, 1995, 12: 332
- 11 何曼君, 陈维孝等编. 高分子物理, 上海: 复旦大学出版社, 1991
- 12 成都科技大学等校编. 高分子化学及物理学, 轻工业出版社, 1984
- 13 谢文心, 郭李有等编著. 高分子物理, 国防工业出版社, 1989
- 14 Bard A J, Faulker L R. *Electrochemical methods fundamentals and applications*. USA, John, Wiley & Sons, Inc. 1980