

# 纳米TiO<sub>2</sub>颗粒对电流变悬浮液中硅油的挥发增强效应\*

王德<sup>1)2)</sup> 沈容<sup>2)†</sup> 刘灿灿<sup>2)</sup> 韦世强<sup>1)</sup> 陆坤权<sup>2)</sup>

1)(中国科学技术大学, 国家同步辐射实验室, 合肥 230029)

2)(中国科学院物理研究所, 软物质与生物物理实验室, 北京 100190)

(2015年1月26日收到; 2015年3月4日收到修改稿)

物理化学性能稳定的二甲基硅油常作为电流变液分散相, 当与纳米量级的介电颗粒混合组成电流变悬浮液时, 在非密闭环境下极易挥发, 时间足够长时, 可完全挥发. 本文通过实验研究了纳米二氧化钛颗粒对二氧化钛和硅油组成的悬浮液中硅油挥发增强现象, 分析表明, 纳米颗粒在电流变悬浮液的硅油气-液界面上形成纳米尺度的凸型曲面, 使液面上蒸气压大大提高, 导致挥发增强. 本文还对颗粒浓度, 环境温度和硅油黏度等对硅油挥发增强效应的影响进行了系统的研究和分析.

**关键词:** 电流变液, 悬浮液, Kelvin 效应, 挥发增强

**PACS:** 47.65.Gx, 83.80.Gv, 68.03.Fg, 64.70.fm

**DOI:** 10.7498/aps.64.154704

## 1 引言

由介电颗粒与绝缘分散液混合而成的悬浮液, 在外加电场的作用下可实现由液态向类固态转换, 且过程可逆, 这种现象被称为电流变效应<sup>[1-4]</sup>. 对于传统的电流变液, 介电颗粒一般为微米尺度. 自2003年后研制出了一系列剪切强度比传统电流变液高一个量级(高达几百千帕)的巨电流变效应材料, 相较于传统电流变液介电颗粒的微米量级, 其介电颗粒TiO<sub>2</sub>, Ca-Ti-O, Ba-Ti-O和Sr-Ti-O等为纳米量级<sup>[5-11]</sup>. 这类新型的巨电流变液(也称极性分子型电流变液)以其优良的性能使其具备了工业应用的潜在可能. 二甲基硅油是制备电流变液时最常使用的分散液, 在常温下物理化学性能极稳定, 长期放置基本不挥发. 但我们在实验中发现, 当硅油与纳米级颗粒混合成电流变液时, 将其置于大气

环境中, 发现硅油会逐渐挥发. 放置数十天后, 电流变悬浮液甚至会变为干燥固体, 硅油完全消失<sup>[12]</sup>. 而在传统的电流变液中, 一般使用微米颗粒, 硅油的挥发不明显. 由于这种挥发对于巨电流变液的性能产生重要影响, 为此我们曾研究了Ca-Ti-O系电流变液中纳米Ca-Ti-O颗粒对硅油挥发的增强效应<sup>[12]</sup>, Zhang等<sup>[13]</sup>研究了商用CaTiO<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub>纳米颗粒对硅油挥发增强效应, 并研究了锐钛矿结构TiO<sub>2</sub>纳米颗粒对水挥发的增强效应. 本文则在文献<sup>[12, 13]</sup>的基础上, 研究纳米TiO<sub>2</sub>对由其与硅油组成的悬浮液(简称TiO<sub>2</sub>/硅油)中硅油的挥发, 及其颗粒浓度、环境温度和硅油黏度等因素对挥发增强效应的影响, 获得了纳米颗粒对电流变液中硅油挥发增强作用的规律和原理的更深入认识, 这将有助于我们在新型电流变液的应用中消除或减弱这种挥发增强效应. 同时, 此研究结果也会对悬浮液研究和其他应用有参考价值.

\* 国家自然科学基金(批准号: 10674156, 11174332)资助的课题.

† 通信作者. E-mail: rshen@iphy.ac.cn

## 2 实验

TiO<sub>2</sub> 纳米颗粒由杭州万景新材料有限公司生产, 颗粒尺寸为 25 nm, 表面经过亲油处理. 用 Accupyc II 1340 (Micromeritics Instrument Corporation, USA) 真密度仪测量, 其密度为 3.57 g/cm<sup>3</sup>; 二甲基硅油由北京化工二厂生产, 其标号代表其运动黏度. 如 10# 硅油表示在 25 °C 时其运动黏度为 10 cSt. 将纳米 TiO<sub>2</sub> 颗粒与硅油在研钵中研磨使其充分混合均匀, 得到 TiO<sub>2</sub>/硅油悬浮液. 分别制备了同种黏度硅油中含不同体积分数 TiO<sub>2</sub> 颗粒, 和不同黏度硅油含同样 TiO<sub>2</sub> 颗粒体积分数的两个系列样品, 进行实验. 将 10# 硅油配制成的 TiO<sub>2</sub> 颗粒体积分数为 1%, 5%, 10%, 15% 和 20% 的样品, 纯二甲基硅油和纯 TiO<sub>2</sub> 颗粒样品分别置于规格为  $\phi 35$  mm  $\times$  25 mm 的称量瓶中, 保持样品厚度为 5 mm, 然后将装有样品的称量瓶放置于 58 °C, 74 °C, 91 °C, 110 °C 和 129 °C 恒温箱中, 定期称量样品的重量损失, 得到不同温度下样品的重量损失, 实验时间约为 300 h. 用 TiO<sub>2</sub> 颗粒与 5#, 10#, 50#, 100#, 200# 和 300# 硅油分别配制成体积分数为 10% 的电流变悬浮液, 置于 91 °C 烘箱内, 定时称量样品的重量损失, 得到不同黏度硅油的重量损失.

## 3 结果与讨论

图 1(a) 表示纯 TiO<sub>2</sub> 颗粒在 58 °C 到 129 °C 恒温条件下重量损失情况. 在恒温 2 h 后重量损失大约 1%—1.5%, 在之后 300 h 的恒温时间内纯 TiO<sub>2</sub> 颗粒重量基本保持不变, 可见重量损失很少. 因此, 在以下的 TiO<sub>2</sub>/硅油体系的实验中, 可以认为观测到的较多重量损失主要是来自硅油的挥发. 纯 10# 硅油样品的重量损失随着加热时间的增长而增加, 但增加的速率越来越慢, 表明硅油的挥发速率随时间而变低 (见图 1(b)). 这是由于二甲基硅油是由不同链长和分子量的聚二甲基硅氧烷分子混合而成, 在加热过程中, 链长较短, 分子量较小的聚二甲基硅氧烷分子更易逃逸液体表面而挥发. 这将导致残留在样品中的聚二甲基硅氧烷分子的平均链长和平均分子量不断增大. 随着挥发时间的增长, 样品中残留的硅油黏度逐渐增大. 因此, 硅油的挥发速率在加热的初始阶段最高, 并随时间而逐步降低.

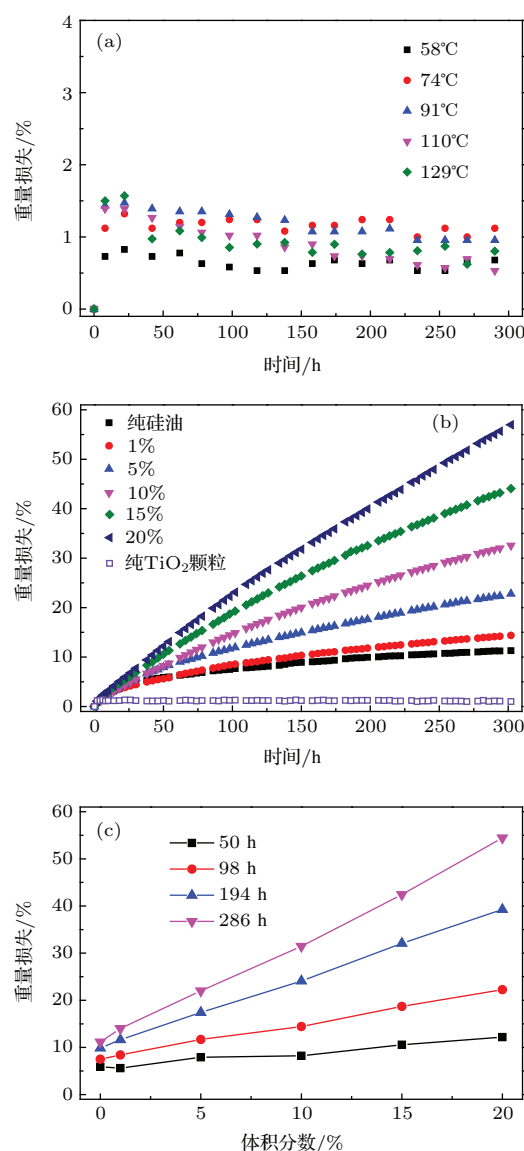


图 1 (网刊彩色) (a) 纯 TiO<sub>2</sub> 颗粒在不同温度下的重量损失随时间的变化曲线; (b) 温度为 74 °C 时, 不同体积分数的 TiO<sub>2</sub>/10# 硅油样品和纯 10# 硅油样品的重量损失随时间的变化曲线; (c) 温度为 74 °C 时, 不同时间内 TiO<sub>2</sub>/10# 硅油样品相对重量损失与 TiO<sub>2</sub> 体积分数的关系曲线

Fig. 1. (color online) (a) The weight loss curves of pure TiO<sub>2</sub> particles against time at different temperature; (b) the weight loss curves of TiO<sub>2</sub>/silicone oil samples with different volume fraction and pure silicone oil sample against time at 74 °C; (c) the variation curves of relative weight loss of TiO<sub>2</sub>/silicone oil samples against volume fraction of TiO<sub>2</sub> in different time (74 °C).

同理, 对于 TiO<sub>2</sub>/10# 硅油悬浮液, 其中的硅油挥发与纯硅油具有相似的特点, 初始阶段挥发速率最高, 随时间而逐渐降低. 然而, 在加入纳米 TiO<sub>2</sub> 颗粒混合成的悬浮液中, 相同时间内硅油的重量损失比纯二甲基硅油大得多, 我们将此称为纳米颗粒导致的硅油挥发增强效应. 由图 1(b) 可知,

挥发增强效应随着纳米 TiO<sub>2</sub> 颗粒体积分数的增大而提高. 需要指出, 图 1 (b) 和 (c) 所示的硅油挥发随时间而增加的曲线, 包含了硅油平均分子量不断增大, 以及随硅油挥发导致的样品体积分数增加两种因素的影响. 前者使硅油的挥发速率逐渐降低, 后者则是促使硅油容易挥发, 后面还将讨论.

与以前的报道类似<sup>[12,13]</sup>, 可以用 Kelvin 效应来讨论纳米颗粒导致的硅油挥发. 对于纯硅油样品, 其气-液界面可以近似作为平面, 由于纯硅油的饱和蒸汽压很低, 常温下几乎不挥发, 在加热的条件下挥发量也很小. 而在纳米 TiO<sub>2</sub>/硅油悬浮液中, 当有颗粒位于气液界面上时, 硅油会吸附在颗粒表面而形成纳米尺度的凸液面, 可近似用 Kelvin 公式来描述液面蒸汽压的变化<sup>[14]</sup>:

$$\ln \frac{p}{p_0} = \frac{2\gamma M}{rRT\rho}, \quad (1)$$

式中  $p$  为曲面液面的蒸汽压,  $p_0$  为平面液面的蒸汽压,  $\gamma$  为液体表面张力,  $M$  为液体的摩尔质量,  $\rho$  为液体的密度,  $r$  为曲面液面的曲率半径,  $R$  为气体常数,  $T$  为绝对温度. (1) 式表明, 假设其他条件不变, 若液面由于颗粒存在引起曲率半径为  $r$  的小凸起曲面, 则其饱和蒸汽压相对于平面液面会有很大提高. 或者说蒸汽压随液面曲率半径减小而迅速增大. 例如,  $r = 50 \text{ nm}$  液面可比  $r = 1 \text{ }\mu\text{m}$  液面的饱和蒸汽压高  $10^8$  倍以上. 另一方面, 饱和蒸汽压即为挥发的硅油表面达到气液平衡时的压强, 气体逸度可近似认为与蒸汽压成正比关系<sup>[15]</sup>. 因此, 饱和蒸汽压增高就表示挥发度的增大. 由此可见, 处于硅油表面的纳米颗粒会使硅油的挥发速率大大提高. 这相当于在气液界面上形成了许多挥发增强的“小岛”, 样品挥发增强效应与挥发增强“小岛”在气液界面上的密度成正比, 即大致与样品中 TiO<sub>2</sub> 颗粒的浓度成正比, 所以在一定的时间内硅油损失的重量随着 TiO<sub>2</sub> 颗粒的浓度的增加而增大 (如图 1 (c) 所示).

在不同温度下纯硅油和 TiO<sub>2</sub>/10# 硅油悬浮液的重量损失随时间的变化如图 2 (a) 所示. 由图可见, 二者的挥发速率均随温度的升高而增大. 温度升高促进了硅油的挥发, 这是由于饱和蒸汽压和硅油黏度的变化所引起. 如当温度从  $54 \text{ }^\circ\text{C}$  升高到  $129 \text{ }^\circ\text{C}$ , 10# 硅油的饱和蒸汽压从  $0.02 \text{ Pa}$  升高到  $92 \text{ Pa}$ , 有利于聚二甲基硅氧烷分子逃离液体表面

而进入气相中; 黏度从  $5.48 \text{ cSt}$  降低到  $1.49 \text{ cSt}$ <sup>[16]</sup>, 使得液体内部的小分子量的聚二甲基硅氧烷分子易于扩散到液体表面而挥发. 体积分数为 5% 的 TiO<sub>2</sub>/10# 硅油悬浮液样品中的硅油相对于纯硅油, 其重量损失在各个恒定温度下都较高. 图 2 (b) 是 TiO<sub>2</sub>/10# 硅油悬浮液 (5 vol%) 的重量损失与纯 10# 硅油重量损失之比, 可见随着温度的增加, 重量损失之比也增加. 硅油是由不同分子量和链长的聚二甲基硅氧烷分子混合而成, 在挥发过程中小分子量聚二甲基硅氧烷分子更容易挥发, 使残留在样品中的硅油的平均分子量逐渐增大, 而根据 (1) 式,  $\ln(p/p_0)$  与液体的摩尔质量成正比关系, 分子量越大, 相同曲率半径曲面液面上的蒸汽压相对于平面

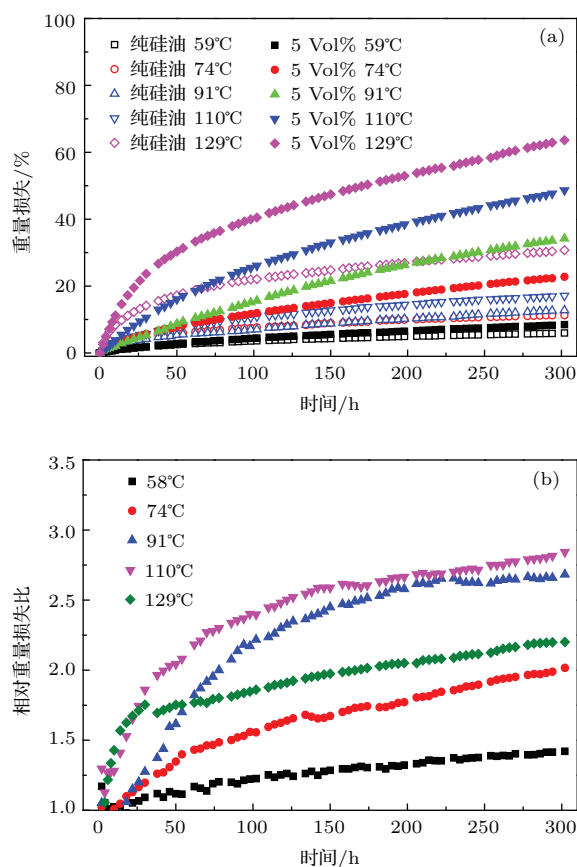


图 2 (网刊彩色) (a) 纯硅油 (空心符号) 与 TiO<sub>2</sub>/10# 硅油悬浮液 (5 vol%, 实心符号) 在不同加热温度下的重量损失随时间的变化; (b) TiO<sub>2</sub>/10# 硅油悬浮液 (5 vol%) 与纯硅油的相对重量损失之比

Fig. 2. (color online) (a) the weight loss curves of pure silicone oil (hollow symbols) and TiO<sub>2</sub>/10# silicone oil suspension (5 vol%, solid symbols) with time at different temperature; (b) the ratio curve of weight loss between TiO<sub>2</sub>/10# silicone oil suspension (5 vol%) and pure silicone oil.



液面的蒸汽压提升越大, 挥发增强效应越显著. 导致相同时间内  $\text{TiO}_2/10\#$  硅油样品损失的硅油与纯硅油样品相差越多. 这就解释了图 2(b) 中的结果. 根据 (1) 式,  $\ln(p/p_0)$  与液体的温度成反比, 曲面液面的蒸汽压与平面液面的蒸汽压温度的比值减小, 挥发增强效应理应降低, 但从图 2(b) 的结果可知, 相同时间内  $\text{TiO}_2/10\#$  硅油样品相对重量损失与纯硅油的相对重量损失的比值随温度的升高反而上升. 温度升高不仅提高了硅油的饱和蒸汽压, 还会降低硅油的黏度, 在实验温度范围内升高温度还会导致硅油的热导率增大 [17], 比热容增大 [18]. 同时温度升高与液体黏度的降低还会加快  $\text{TiO}_2$  纳米颗粒在液体中的布朗运动, 影响气液界面上挥发增强“小岛”的密度, 进而影响挥发增强效应. 温度升高对硅油和  $\text{TiO}_2$  颗粒的综合影响导致了挥发增强效应的增强, 由于影响因素较复杂, 对它们各自的作用进行区分仍待进一步的实验研究.

采用不同黏度硅油进行挥发实验结果表明, 硅油黏度对其挥发有重要影响. 图 3(a) 是在不同温度下纯硅油和  $\text{TiO}_2/$ 硅油样品的重量损失与黏度的关系, 总趋势是挥发量随黏度增大而降低. 硅油黏度愈大意味着其中大分子量和长链聚二甲基硅氧烷分子成分的比例愈高, 即平均分子量和平均链长愈大, 这使饱和蒸汽压降低, 不易挥发. 从图 3(a) 可看出, 在  $91^\circ\text{C}$  恒温时, 纯 5# 硅油 ( $25^\circ\text{C}$  黏度为 5 cSt) 和 10# 硅油 ( $25^\circ\text{C}$  黏度为 10 cSt) 的挥发较明显. 在 48 h 内, 5# 和 10# 硅油大概分别损失 20% 和 7% 的重量. 而相同温度下纯 50#, 100#, 200# 和 300# 硅油几乎不挥发. 在加入  $\text{TiO}_2$  制成体积分数为 10% 的  $\text{TiO}_2/$ 硅油悬浮液后, 相同加热时间内硅油的相对重量损失明显增加, 图 3(b) 表示相同时间内悬浮液和纯硅油样品的重量损失之比. 从此结果可知, 加入  $\text{TiO}_2$  颗粒后 5# 硅油的挥发量相对于纯硅油只提升了百分之几十, 而对 100# 硅油提升了几倍到十倍, 对 300# 硅油更是提升了几十倍到一百倍. 由此可见, 挥发增强效应对黏度大的硅油更明显, 这正如 Kelvin 公式中所述, 液体摩尔分子量越大, 凸型曲面上饱和蒸汽压提升越多.

需要指出, 我们所用  $\text{TiO}_2$  颗粒是纳米尺寸, 且密度较低, 可以观测到明显挥发增强效应. 若使用颗粒尺寸较大或密度较大, 颗粒易沉降, 不易在

液体表面造成小曲率界面, 则挥发增强效应不会显著.

以上的结果和讨论表明, 在电流变液中加入纳米  $\text{TiO}_2$  颗粒, 使  $\text{TiO}_2/$ 硅油悬浮液中硅油的挥发大大增强, 这是小尺寸颗粒在悬浮液表面形成小曲率半径的液体界面所致. 颗粒浓度的增加, 温度的升高和硅油黏度的增大都会导致硅油挥发的增强, 其中颗粒浓度和硅油黏度的影响是由 Kelvin 效应决定的, 而温度的影响是由多种因素的综合作用所致. 从而可知, 降低悬浮液中液体挥发的主要途径是增大颗粒尺度, 使用较低黏度液体和降低悬浮液中固相的体积分数. 反过来改变这些参数, 则会增强悬浮液中液体挥发. 这种效应对于控制或减轻油或水的污染等也有参考价值.

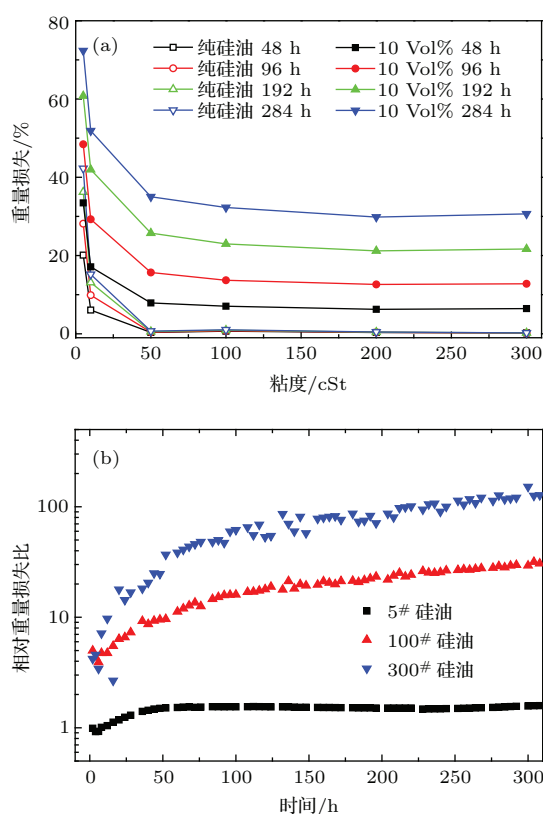


图 3 (网刊彩色) (a) 纯硅油 (空心符号) 及  $\text{TiO}_2/$ 硅油 (10 vol%, 实心符号) 样品在不同时间下重量损失与硅油黏度的关系曲线 ( $91^\circ\text{C}$ ); (b)  $\text{TiO}_2/$ 硅油样品与纯硅油样品相对重量损失之比与时间的关系曲线

Fig. 3. (color online) (a) The weight loss curves of pure silicone oil samples (hollow symbols) and  $\text{TiO}_2/$ silicone oil suspension samples (10 vol%, solid symbols) against viscosity of silicone oil in different heating time at  $91^\circ\text{C}$ ; (b) the ratio curve of weight loss with time between  $\text{TiO}_2/$ silicone oil samples and pure silicone oil samples.

## 4 结 论

通过实验研究了TiO<sub>2</sub>/硅油体系电流变液中硅油的挥发及其影响因素, 这些因素包括颗粒尺度、温度、时间、颗粒体积分数和液体黏度等. 结果表明, 在悬浮液中加入纳米TiO<sub>2</sub>颗粒导致TiO<sub>2</sub>/硅油组成悬浮液中硅油挥发明显增强, 颗粒体积分数、硅油黏度和温度升高均会使挥发增多, 对这些现象发生原理进行了初步解释. 对挥发增强效应及其影响因素的研究有利于制备保持其性能长期稳定的电流变材料. 同时这些认识在控制或减轻污染等领域具有参考价值.

## 参考文献

- [1] Winslow W M 1949 *J. Appl. Phys.* **20** 1137
- [2] Halsey T C 1992 *Science* **258** 761
- [3] Ma H R, Wen W J, Tam W Y, Sheng P 1996 *Phys. Rev. Lett.* **77** 2499
- [4] Liu Y D, Choi H J 2012 *Soft Matter* **8** 11961
- [5] Wen W J, Huang X X, Yang S H, Lu K Q, Sheng P 2003 *Nat. Mater.* **2** 727
- [6] Yin J B, Zhao X P 2004 *Chem. Phys. Lett.* **398** 393
- [7] Wang X Z, Shen R, Wen W J, Lu K Q 2005 *Int. J. Mod. Phys. B* **19** 1110
- [8] Lu K Q, Shen R, Wang X Z, Sun G, Wen W J, Liu J X 2006 *Chinese Phys. B* **15** 2476
- [9] Shen R, Wang X Z, Wen W J, Lu K Q 2005 *Int. J. Mod. Phys. B* **19** 1104
- [10] Tan P, Tian W J, Wu X F, Huang J Y, Zhou L W, Huang J P 2009 *J. Phys. Chem. B* **113** 9092
- [11] Orellana C S, He J B, Jaeger H M 2011 *Soft Matter* **7** 8023
- [12] Wang D, Shen R, Wei S Q, Lu K Q 2013 *Smart Mater. Struct.* **22** 5
- [13] Zhang W B, Shen R, Lu K Q, Ji A L, Cao Z X 2012 *Aip. Adv.* **2** 042119
- [14] Promislow J H E, Gast A P 1997 *Phys. Rev. E* **56** 642
- [15] Fu X C, Shen W X, Yao T Y, Hou W H 2005 *Physical Chemistry* 5th edition (Vol. 1) (Higher Education Press) (in Chinese) [付彩霞, 沈文霞, 姚天扬, 侯文华 2005 物理化学(上册)(高等教育出版社)]
- [16] ShlnTsr 2004 *Silicone Fluid KF-96 Performance Test Results* (Shin-Etsu Chemical Co, Ltd. )
- [17] Bates O K 1949 *Ind. Enging. Chem.* **41** 1966
- [18] Mark J E 1999 *Polymer Data Handbook* (Oxford University Press, Inc. )

# Evaporation enhancement effect of TiO<sub>2</sub> nanoparticles on silicone oil in electrorheological fluid suspension\*

Wang De<sup>1)2)</sup> Shen Rong<sup>2)†</sup> Liu Can-Can<sup>2)</sup> Wei Shi-Qiang<sup>1)</sup> Lu Kun-Quan<sup>2)</sup>

1) (National Synchrotron Radiation Laboratory, University of Science and Technology of China, Hefei 230019, China)

2) (Laboratory of Soft Matter and Biological Physics, Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China)

( Received 26 January 2015; revised manuscript received 4 March 2015 )

## Abstract

Electrorheological (ER) fluids are suspensions which consist of dielectric particles and insulation fluid. The ER fluids can change from liquid-like to solid-like state under the applied electric field. For traditional ER fluids, the maximum yield/shear stress is only several kPa and the size of dielectric particles is generally of micron. Since 2003, a series of new type ER fluids have been discovered, of which the yield/shear stress is as high as several hundred kPa. Such a type of ER fluid is called giant ER fluid or polar molecule-dominated ER fluid (PM-ER fluid), in which the size of dispersed particles is of nanoscale. Dimethyl silicone oil is the most commonly used dispersing agent in ER fluids, because of its stable physical and chemical behaviors. There is no obvious evaporation in traditional ER fluids when it is mixed with micron grade particles. However, when it is mixed with nanoparticles to prepare giant ER fluids, the silicone oil volatilizes easily in atmosphere. If time is long enough, the silicone oil in ER suspension can even be evaporated completely. In this paper, the existence of TiO<sub>2</sub> nanoparticles in ER suspensions enhances the volatilization phenomenon has been studied through experiment. Analysis shows that the nanoparticles caused convex nanoscale curved surfaces on the gas-solid interface makes the vapor pressure increase greatly at the silicone oil surface, and leads to the enhancement of its volatilization. Influence of particle concentration, environmental temperature and viscosity of silicone oil on the evaporation enhancement effect is also studied and analysed systematically. Results show that the increase of the fraction of nanoparticles, viscosity of silicone oil as well as the temperature would promote the effect of evaporation enhancement of silicone oil in the suspensions.

**Keywords:** electrorheological fluids, suspension, Kelvin effect, evaporation enhancement

**PACS:** 47.65.Gx, 83.80.Gv, 68.03.Fg, 64.70.fm

**DOI:** [10.7498/aps.64.154704](https://doi.org/10.7498/aps.64.154704)

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 10674156, 11174332).

† Corresponding author. E-mail: [rshen@iphy.ac.cn](mailto:rshen@iphy.ac.cn)