

DOI: 10.11973/jxgccl202202002

不同粒径软磁颗粒掺杂磁敏弹性体的磁致电导特性

居本祥, 庄秋慧

(重庆理工大学机械工程学院, 重庆 400054)

摘要: 以磁化硅橡胶为基体, 在有磁场和无磁场条件下制备了多种组分微米级(粒径 $5 \sim 8 \mu\text{m}$)和亚微米级(粒径 200 nm)软磁颗粒掺杂的磁敏弹性体(MSE)试样, 通过电导试验装置和磁致电导测试系统研究了不同 MSE 试样的磁致电导特性, 探究磁致电导机理。结果表明: 在有磁场条件下制备微米级颗粒填充的 MSE 的磁致电导特性随着颗粒含量的增加而显著增强; 随着亚微米级颗粒掺杂量的增加, 在有磁场条件下制备微米级和亚微米级颗粒掺杂的 MSE 中微米与亚微米颗粒间产生吸附效应, 零场电导与磁致电导增加值均大幅度衰减, 磁致电导特性较弱; 在无磁场条件下制备不同粒径颗粒掺杂的 MSE 中无法形成有效导电通道, 磁致电导特性明显低于在有磁场条件下制备相同含量颗粒掺杂 MSE。

关键词: 磁敏弹性体; 颗粒掺杂; 磁致电导; 导电通道

中图分类号: O631

文献标志码: A

文章编号: 1000-3738(2022)02-0010-05

Magnetoconductance Characteristics of Magnetic-Sensitive Elastomer Doped with Soft Magnetic Particles with Different Particle Sizes

JU Benxiang, ZHUANG Qiuhui

(College of Mechanical Engineering, Chongqing University of Technology, Chongqing 400054, China)

Abstract: Taking vulcanized silicone rubber as matrix, the magnetic-sensitive elastomer (MSE) samples with various compositions of micron (particle size of $5 \sim 8 \mu\text{m}$) and submicron (particle size of 200 nm) soft magnetic particles were prepared under conditions with magnetic field and without magnetic field, and the magnetoconductance characteristics of MSE samples were studied by conductance device and magnetic field-dependent conductance test system. The mechanism of magnetoconductance was explored. The results show that the magnetoconductance of MSE filled with micron particles under preparation condition with magnetic field increased significantly with increasing particle doping content. With increasing doping content of submicron particles, under the condition of magnetic field preparation, the adsorption effect occurred between micron and submicron particles in MSE doped with micron and submicron particles, the increase values of zero-field conductance and magnetoconductance decreased greatly, and the magnetoconductance characteristics became weak. The different size particle-doped MSE under preparation condition without magnetic field could not form an effective conductive channel, and the magnetoconductance characteristics were significantly lower than those of the same content particle-doped MSE under preparation condition with magnetic field.

Key words: magneto-sensitive elastomer; particle doping; magnetoconductance; conductive channel

0 引言

磁流变材料是一类具有磁致流变特性的智能材料, 在外磁场作用下其流变特性可以发生连续、快速

和可逆的变化。磁敏弹性体(MSE)也称为磁流变弹性体, 是该智能材料中的一种重要材料, 主要由软磁颗粒、高分子聚合物基体组成, 可看作磁流变液(MRF)的固体形式^[1]。MSE 克服了 MRF 易沉降、稳定性差、颗粒易磨损等缺点, 具备优异的磁致力学性能, 目前 MSE 的磁致力学特性及其在振动控制方面的应用已得到深入研究^[2-5]。

MSE 除了具有优良的磁致力学性能外, 还具有

收稿日期: 2021-01-04; 修订日期: 2021-12-21

基金项目: 重庆市自然科学基金面上资助项目(cstc2019jcyj-msxmX0005)

作者简介: 居本祥(1983—), 男, 安徽六安人, 副教授, 博士

在外激励作用下,链状结构中颗粒间距发生变化而导致其电导特性发生变化的特性。邓益民等^[6]研究了影响 MSE 压阻特性的主要因素并进行了理论推导;BICA 等^[7-8]对 MSE 的电导特性如电阻、电容、电流与磁场之间的关系进行了大量研究;BOSSIS 等^[9]研究了 MSE 在不同外界载荷下的电阻变化,并对其变化规律进行分析;KCHIT 等^[10]对 MSE 在不同压力及温度下的导电机理进行研究。不同导电材料,如石墨颗粒、碳纳米管、金属包裹填料等的掺杂都可改善 MSE 的电学特性^[11-13]。除添加导电材料外,对高分子聚合物基体使用添加剂也会对 MSE 的电导特性产生显著影响^[10]。与其他导电橡胶类材料相比,MSE 的电导特性和力学性能都可以通过外界磁场激励控制,且具有反应灵敏、响应速度快等显著特性,使得 MSE 在电子产业、机械传感技术等领域具有广泛的应用前景^[14]。MSE 的磁致电导特性主要与填充颗粒有关,但是目前未见有关填充颗粒粒径对磁致电导特性影响的报道。因此,作者选用微米级羰基铁粉与亚微米级铁粉为软磁颗粒,硫化硅橡胶为基体制备 MSE,建立电导试验装置研究 MSE 的磁致电导特性,探究其磁致电导机理,并研究了有磁场与无磁场制备条件对 MSE 磁致电导特性的影响,以期对 MSE 在智能传感及器件领域中的应用起到促进作用。

1 试样制备与试验方法

1.1 试样制备

制备硅橡胶基 MSE 用基体为双组分加成型室温硫化硅橡胶,型号为 HT-9825,由深圳市宏图硅胶科技有限公司生产;软磁颗粒分为 2 种,一种是微米级羰基铁粉(粒径 5~8 μm,纯度 99.5%,吉林基恩镍业股份有限公司生产),另外一种亚微米级铁粉(粒径 200 nm,纯度 99.7%,广州金属冶金集团有限公司生产)。试样制备流程:先利用电子天平精确称取软磁颗粒并搅拌均匀,同时将双组分室温硫化硅橡胶 AB 组分以质量比 1:1 混合后搅拌均匀;将软磁颗粒加入硅橡胶组分混合物中,充分搅拌后放入真空箱中滤除气泡,再注入铝合金模具中,预结构化试样是指在钕铁硼永磁体提供的磁场(磁感应强度 800 mT)中常温固化得到,非结构化试样是在无磁场条件下常温自然固化得到,历经 24 h 后脱模便可制备出 MSE 试样,试样尺寸为 20 mm×20 mm×1 mm。MSE 的制备条件及组分如表 1 所示,通过

1[#]~4[#] 试样研究不同微米级软磁颗粒含量下预结构化 MSE 的磁致电导特性,通过 3[#],5[#]~8[#] 试样研究不同粒径颗粒掺杂下预结构化 MSE 的磁致电导特性,通过 6[#],9[#] 试样研究有磁场与无磁场制备条件下的磁致电导特性。

表 1 MSE 试样的制备条件及组分

Table 1 Preparation conditions and composition of

MSE samples

试样	制备条件	基体质量 分数/%	微米颗粒质量 分数/%	亚微米颗粒 质量分数/%
1 [#]	有磁场	90	10	0
2 [#]	有磁场	70	30	0
3 [#]	有磁场	50	50	0
4 [#]	有磁场	30	70	0
5 [#]	有磁场	50	33.33	16.67
6 [#]	有磁场	50	25	25
7 [#]	有磁场	50	16.67	33.33
8 [#]	有磁场	50	0	50
9 [#]	无磁场	50	25	25

1.2 试验方法

采用设计的电导试验装置研究 MSE 的磁致电导特性,具体结构如图 1 所示,主要由 MSE 试样、电极板、绝缘套与引脚组成。上下两块铜制电极板与中间 MSE 试样构成三明治结构,并将该三明治结构封装于塑料绝缘套内,避免试验中其他电导材料干扰;在两块电极板上分别焊接金属引脚与测试系统夹具相连接。磁致电导特性的测试流程如图 2(a)所示:采用两块以正对位置安装的电磁铁作为磁场发生装置,电导装置置于电磁铁的 N 与 S 极之间;可编程线性直流电源与磁场发生装置相连,以提供励磁电流,不同的励磁电流可使激励磁场发生装置产生不同大小的磁场,从而改变电导装置处的测试磁场;LCR 数字电桥测试夹具与电导试验装置引脚连接,当测试磁场发生变化时,计算机可实时读取磁致电导测试数据,并进行结果分析。磁致电导测试磁路如图 2(b)所示,两电磁铁磁极间隙处紧密衔接,用电工纯铁加工的导

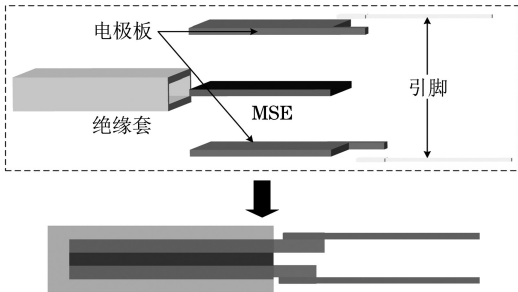


图 1 MSE 电导试验装置结构示意图

Fig. 1 Schematic of MSE conductance device structure

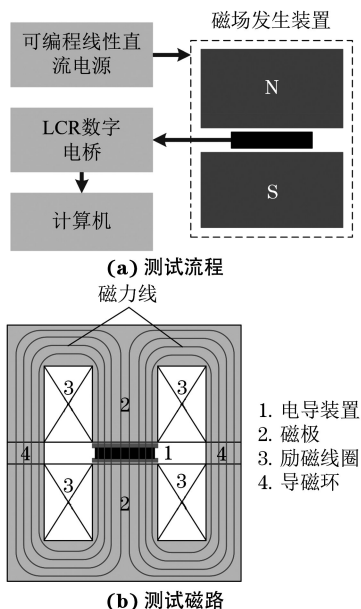


图2 磁致电导特性测试方法示意

Fig.2 Schematic of magnetoconductance characteristics testing method: (a) testing process and (b) magnetic circuit

磁环构成闭合磁回路,闭合磁力线与电导装置表面垂直,可有效增强测试电磁场强度,从而实现测试磁感应强度在 0~700 mT 范围内变化。

2 试验结果与讨论

2.1 磁致电导特性

由图 3 可以看出:预结构化 MSE 零场电导和磁致电导均随着微米级软磁颗粒含量的增加而显著提高,当微米级软磁颗粒质量分数由 10% 增加到 70% 时,零场电导由 24.9 nS 增加至 1 780.0 nS,增加了 70.5 倍;随着测试磁感应强度的增强,具有不同含量微米级软磁颗粒 MSE 的电导均随着测试磁感应强度的增强而升高,且颗粒含量越高,在测试磁场作用下电导变化越明显。在 0~700 mT 测试磁

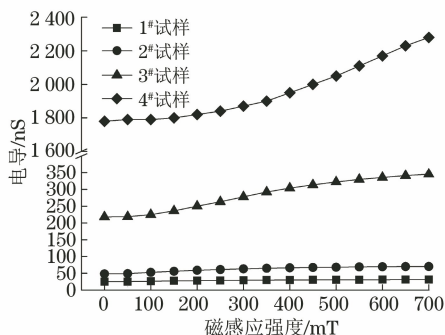


图3 不同微米级软磁颗粒含量制备得到预结构化 MSE 试样的电导与磁感应强度之间的关系曲线

Fig.3 Curves of conductance of pre-structured MSE samples with different micron soft magnetic particles content vs magnetic flux density

感应强度范围内,当微米级软磁颗粒质量分数分别为 10%,30%,50%,70% 时,MSE 的电导增加值分别为 6.4,22.0,127.4,500.0 nS。

由图 4 可以看出:随着微米级颗粒掺杂含量的降低,即亚微米级颗粒掺杂含量的升高,MSE 的零场电导与磁致电导均降低;随着测试磁感应强度的增强,不同质量比微米级颗粒和亚微米级颗粒掺杂制备得到 MSE 的电导均随着测试磁感应强度的增强而升高,且随着亚微米级颗粒掺杂含量的升高,磁致电导增加值降低。当仅存在亚微米级颗粒时零场电导与磁致电导增加值仅分别为 51.0,27.3 nS。

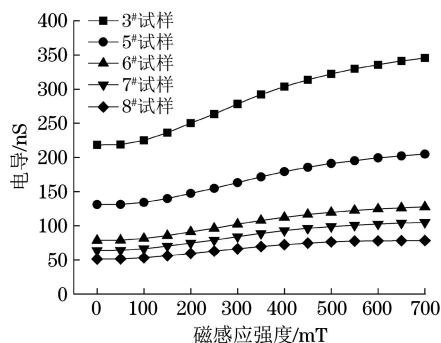


图4 微米级和亚微米级软磁颗粒掺杂的预结构化 MSE 试样电导与磁感应强度之间的关系曲线

Fig.4 Curves of conductance of pre-structured MSE samples doped with micron and submicron soft magnetic particles vs magnetic flux density

2.2 磁致电导机理

目前已有研究^[15-16]证明,在有磁场制备条件下不同软磁颗粒含量的 MSE 内部软磁颗粒呈现明显的链状有序排列。基于此结论可知,MSE 内部软磁颗粒通过磁相互作用力形成大量链状结构,且软磁颗粒是相互作用力的传导介质,颗粒含量的不同将直接影响链路结构形态,根据典型的链路形态可将不同软磁颗粒含量的预结构化 MSE 等效为如图 5 所示的电路模型。在该模型中,软磁颗粒可视为导电粒子,在微米级软磁颗粒质量分数为 10%~30% 时,颗粒分布比较稀疏,等效为绝缘回路或间断回路,由于硅橡胶基体属于绝缘材料,基体与稀疏颗粒形成的基体界面层电容起主导作用;但根据隧道导

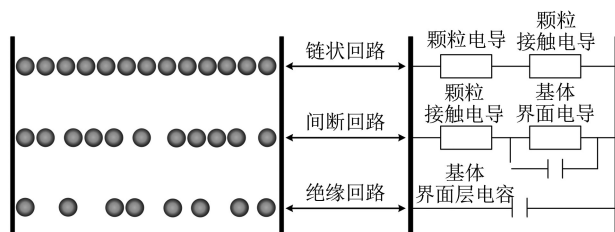


图5 预结构化 MSE 的微观等效电路模型

Fig.5 Microscopic equivalent circuit model of pre-structured MSE

电理论,材料内部的热振动仍可引起电子在导电粒子间跃迁,因此在低颗粒含量下,MSE 仍具有电导性;随着磁场的增强,颗粒相互作用力加强,相邻颗粒间距缩小,隧道效应更为明显,同时也因颗粒原始链间间距较大,磁相互作用力有限,导致在低颗粒含量的预结构化 MSE 中电导随磁感应强度的变化幅度较小。当微米级软磁颗粒质量分数为 50%~70%时,由于颗粒数量的大量增加,链间颗粒接触较为紧密,形成了比较完整的链状回路,此时回路视为由颗粒电导与颗粒接触电导形成的串联电路。微米级颗粒是优良的导电粒子,因此颗粒接触电导决定 MSE 的电导特性。颗粒接触电导取决于相邻颗粒间的基体层厚度,当相邻颗粒间相互作用力逐渐增强时,基体层逐渐被破坏或因挤压使其厚度明显减小,导致颗粒接触电导显著增强,链状回路形成导电通道,宏观上表现为有高含量微米级软磁颗粒的预结构化 MSE 具有优良的磁致电导特性。

在亚微米级颗粒质量分数为 0 时,即填充颗粒完全为微米级颗粒时,导电粒子间电流密度 J 可以用 Fowler-Nordheim 方程^[17]表示:

$$J = \alpha E_V^2 \exp\left(-\frac{\beta}{E_V}\right) \quad (1)$$

式中: α, β 为常温下与 MSE 相关的电流常数项; E_V 为相邻颗粒间的电场。

滕桂荣等^[18]基于式(1)推导出 MSE 理论电导率 σ , 计算公式为

$$\sigma = 3\varphi \left[K_1 E_V \exp\left(\frac{-K_2}{E_V}\right) + K_3 \right] r^2 \quad (2)$$

式中: φ, K_1, K_2, K_3 均为与 MSE 相关的常数项; r 为相邻颗粒间基体层半径,即 MSE 电导正比于相邻颗粒间基体层半径的平方。

由此可得 MSE 的理论电导 G 的计算公式为

$$G = 3\varphi \left(\frac{A}{L} \right) \left[K_1 E_V \exp\left(\frac{-K_2}{E_V}\right) + K_3 \right] r^2 \quad (3)$$

式中: A, L 均为与 MSE 相关的常数项。

在有磁场条件下颗粒间磁相互作用力 F 与颗粒半径 R 存在如下关系^[19]:

$$F \propto R^6 \quad (4)$$

微米级颗粒粒径是亚微米级颗粒的 25~40 倍,即微米级颗粒之间将产生远大于亚微米级颗粒的磁相互作用力,导致在有磁场固化下部分亚微米级颗粒被微米级颗粒吸附,随着亚微米级颗粒含量的增大,微米级颗粒周边将吸附更多的亚微米颗粒,形成如图 6 所示的吸附聚集效应。根据式(3)及导电通道理

论,微米级颗粒在导电通道中占主导地位,亚微米级颗粒含量增大致使微米级颗粒表面吸附更多的亚微米级颗粒,导电通道中的颗粒接触电导随之减小,即使外界施加磁场作用,因大量亚微米级颗粒被吸附,随着磁场的增强,颗粒接触电导增量也会受到限制。

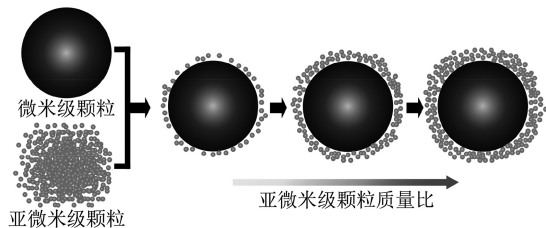


图 6 预结构化 MSE 中微米级及亚微米级颗粒掺杂相互作用示意

Fig. 6 Diagram of doping interaction between micron and submicron particles in pre-structured MSE

2.3 制备条件对磁致电导特性的影响

由图 7 可以看出,在微米级及亚微米级颗粒含量相同的条件下,与非结构化 MSE 相比,预结构化 MSE 的磁致电导效应更显著,二者零场电导差值达 44.6 nS。预结构化 MSE 在 800 mT 的磁感应强度下制备,颗粒被磁极化后,大量亚微米级颗粒被微米级颗粒吸附,在强磁场下微米级颗粒间的作用力远大于亚微米级颗粒,因此沿磁场方向仍会形成较为完整的链状有序结构,导致固化后该结构被固定于基体中形成导电通道;亚微米级颗粒粒径小,大量吸附于微米级颗粒表面导致颗粒接触电导变小,随着测试磁感应强度的增大,链状有序结构中颗粒间距缩短,在一定程度上增大了颗粒接触电导,因此磁致电导效应较显著。非结构化 MSE 在自然条件下固化过程中,亚微米与微米级颗粒之间不会相互吸附,且随机无序分散于基体中,颗粒间距较结构化 MSE 明显增大,难以形成有效的导电通道;无序排列的颗粒在测试磁场作用

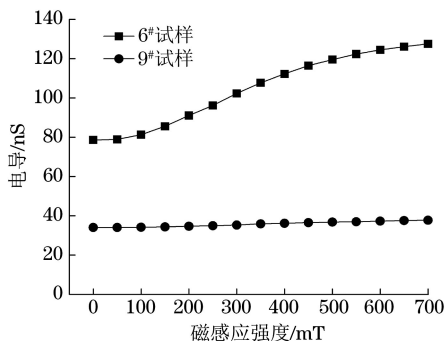


图 7 预结构化和非结构化微米级和亚微米级颗粒掺杂 MSE 试样的电导与磁感应强度之间的关系曲线

Fig. 7 Curves of conductance of pre-structured and unstructured MSE samples with micron and submicron particles doping vs magnetic flux density

下被极化后,相互间磁作用力易被平衡抵消,颗粒接触电导小,因此磁致电导效应不明显。

3 结 论

(1) 对于微米级软磁颗粒填充的预结构化 MSE,当颗粒质量分数由 10% 增加到 70% 时,零场电导由 24.9 nS 增加至 1 780.0 nS,测试磁感应强度增加到 700 mT 时的磁致电导增加值分别为 6.4, 500.0 nS,磁致电导随着颗粒含量的增加而增大;在微米级颗粒含量高的预结构化 MSE 中颗粒接触电导较大,可形成有效导电通道,磁致电导特性显著。

(2) 对于微米级与亚微米级软磁颗粒掺杂预结构化 MSE,随着亚微米颗粒含量的增加,在有磁场制备条件下微米与亚微米颗粒间产生吸附效应,零场电导与磁致电导增加值均大幅度衰减,磁致电导特性较弱。

(3) 微米级与亚微米级颗粒掺杂预结构化 MSE 与非结构化 MSE 的零场电导差值达 44.6 nS;非结构化 MSE 内部颗粒无序随机分布,无法形成有效导电通道,颗粒接触电导小,导致磁致电导增加值明显低于预结构化 MSE,且磁致电导效应不明显。

参考文献:

- [1] 汪建晓,孟光.磁流变弹性体研究进展[J].功能材料,2006,37(5):706-709.
WANG J X, MENG G. Research advances in magnetorheological elastomers [J]. Journal of Functional Materials, 2006, 37(5): 706-709.
- [2] BELLELLI A, SPAGGIARI A. Magneto-mechanical characterization of magnetorheological elastomers[J]. Journal of Intelligent Material Systems and Structures, 2019, 30(17): 2534-2543.
- [3] BASTOLA A K, LI L. A new type of vibration isolator based on magnetorheological elastomer [J]. Materials & Design, 2018, 157: 431-436.
- [4] LENG D X, SUN S L, XU K, et al. A physical model of magnetorheological elastomer isolator and its dynamic analysis [J]. Journal of Intelligent Material Systems and Structures, 2020, 31(9): 1141-1156.
- [5] XU Z B, GONG X L, LIAO G J, et al. An active-damping-compensated magnetorheological elastomer adaptive tuned vibration absorber[J]. Journal of Intelligent Material Systems and Structures, 2010, 21(10): 1039-1047.
- [6] 邓益民,叶伟强,王威.基于磁流变弹性体导电机理的压阻特性理论模型研究[J].机械制造,2011,49(5):26-29.
DENG Y M, YE W Q, WANG W. Research on theoretical models of piezoresistivity of magnetorheological elastomer based on its electric conduction mechanism [J]. Machinery, 2011, 49(5): 26-29.
- [7] BICA I. The influence of the magnetic field on the elastic properties of anisotropic magnetorheological elastomers [J]. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2012, 18(5): 1666-1669.
- [8] BICA I. The influence of hydrostatic pressure and transverse magnetic field on the electric conductivity of the magnetorheological elastomers [J]. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2012, 18(1): 483-486.
- [9] BOSSIS G, ABBO C, CUTILLAS S, et al. Electroactive and electrostructured elastomers [J]. International Journal of Modern Physics B, 2001, 15(6): 564-573.
- [10] KCHIT N, LANCON P, BOSSIS G. Thermoresistance and giant magnetoresistance of magnetorheological elastomers [J]. Journal of Physics D: Applied Physics, 2009, 42(10): 105506.
- [11] TIAN T F, LI W H, ALICI G, et al. Microstructure and magnetorheology of graphite-based MR elastomers [J]. Rheologica Acta, 2011, 50(9/10): 825-836.
- [12] GE L, GONG X L, WANG Y, et al. The conductive three dimensional topological structure enhanced magnetorheological elastomer towards a strain sensor [J]. Composites Science and Technology, 2016, 135: 92-99.
- [13] GE L, XUAN S H, LIAO G J, et al. Stretchable polyurethane sponge reinforced magnetorheological material with enhanced mechanical properties [J]. Smart Materials and Structures, 2015, 24(3): 037001.
- [14] TAO H, XUAN S H, DING L, GONG X L. Stretchable and magneto-sensitive strain sensor based on silver nanowire-polyurethane sponge enhanced magnetorheological elastomer [J]. Materials and Design, 2018, 156: 528-537.
- [15] GÜNTHER D, YU BORIN D, GÜNTHER S, et al. X-ray micro-tomographic characterization of field-structured magnetorheological elastomers [J]. Smart Materials and Structures, 2012, 21(1): 015005.
- [16] ZHANG J Y, PANG H M, WANG Y, et al. The magneto-mechanical properties of off-axis anisotropic magnetorheological elastomers [J]. Composites Science and Technology, 2020, 191: 108079.
- [17] 廖干良,廖昌荣,文慧,等.磁致链化对磁流变弹性体压阻效应的影响[J].复合材料学报,2017,34(9):2085-2092.
LIAO G L, LIAO C R, WEN H, et al. Effects of particle pre-orientation via application of magnetic field on the piezoresistivity of magnetorheological elastomer [J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2017, 34(9): 2085-2092.
- [18] 滕桂荣,朱绪力,孙朝阳,等.磁流变弹性体的导电机理分析[J].功能材料,2015,46(22):22045-22048.
TENG G R, ZHU X L, SUN Z Y, et al. Analysis on conductive mechanism of magnetorheological elastomers [J]. Journal of Functional Materials, 2015, 46(22): 22045-22048.
- [19] YU M, JU B X, FU J, et al. Magnetoresistance characteristics of magnetorheological gel under a magnetic field [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2014, 53(12): 4704-4710.