

(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国际局



(43) 国际公布日
2007年12月27日 (27.12.2007)

PCT

(10) 国际公布号
WO 2007/147347 A1

- (51) 国际专利分类号:
C10M 171/00 (2006.01)
- (21) 国际申请号: PCT/CN2007/001890
- (22) 国际申请日: 2007年6月15日 (15.06.2007)
- (25) 申请语言: 中文
- (26) 公布语言: 中文
- (30) 优先权:
200610012255.5
2006年6月15日 (15.06.2006) CN
- (71) 申请人 (对除美国外的所有指定国): 中国科学院物理研究所 (INSTITUTE OF PHYSICS CHINESE ACADEMY OF SCIENCES) [CN/CN]; 中国北京市海淀区中关村南三街8号, Beijing 100080 (CN).
- (72) 发明人; 及
- (75) 发明人/申请人 (仅对美国): 陆坤权 (LU, Kunquan) [CN/CN]; 中国北京市603信箱, Beijing 100080 (CN)。沈容 (SHEN, Rong) [CN/CN]; 中国北京市603信箱, Beijing 100080 (CN)。王学昭 (WANG, Xuezhao) [CN/CN]; 中国北京市603信箱, Beijing 100080 (CN)。
- (74) 代理人: 中科专利商标代理有限责任公司 (CHINA SCIENCE PATENT & TRADEMARK AGENT LTD.); 中国北京市海淀区王庄路1号清华同方科技大厦B座25层, Beijing 100083 (CN)。
- (81) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW。
- (84) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的地区保护): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), 欧洲 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。
- 本国际公布:
— 包括国际检索报告。
- 所引用双字母代码及其它缩写符号, 请参考刊登在每期PCT公报期刊起始的“代码及缩写符号简要说明”。

(54) Title: ELECTRORHEOLOGICAL FLUID OF POLAR MOLECULE TYPE

(54) 发明名称: 极性分子型电流变液

(57) Abstract: An electrorheological fluid of polar molecule type is mainly composed of a mixture of solid dispersed particles and a fluid-dispersing agent. There are polar molecules or groups on surfaces of the dispersed solid particles and/or the fluid-dispersing agent. The polar molecules or groups have a molecular dipole of 0.5-10 Debye and sizes of 0.1-8nm. The dispersed solid particles are spherical or spherical-like, the size of which is 10-300nm and the dielectric constant of which is more than 50. Electrical conductivity of the fluid-dispersing agent is below 10^{-8} S/m and dielectric constant of the fluid-dispersing agent is below 10. The electrorheological fluid has the following characters: high yield strength, high dynamic shear intensity, low leakage current, linear relation between yield strength and electric field intensity, and high yield strength under weak electric field intensity. Yield strength of the fluid is nearly hundred times more than that of traditional ER fluid and is up to more than 200KPa.

(57) 摘要:

一种极性分子型电流变液, 主要由固体颗粒分散相和/或液体分散介质混合组成, 分散相固体颗粒表面和/或液体分散介质中含有极性分子或极性基团, 极性分子或极性基团的偶极矩为 0.5-10 德拜, 尺寸为 0.1-0.8 纳米; 分散相固体颗粒为球形或类球形, 颗粒尺寸为 10-300 纳米, 介电常数大于 50; 液体分散介质的电导率低于 10^{-8} S/m, 介电常数低于 10。该电流变液具有屈服强度高, 动态剪切强度高, 漏电流小, 屈服强度与电场强度呈线性关系, 在低电场下具有高屈服强度等特点, 屈服强度比传统电流变液提高近百倍, 可达 200Kpa 以上。

WO 2007/147347 A1

极性分子型电流变液

技术领域

本发明涉及一种新型的电流变液，特别涉及一种极性分子型电流变液。

5

背景技术

电流变液 (Electrorheological Fluids) 是纳米至微米尺寸的颗粒与绝缘液体混合组成的悬浮液，其剪切强度用外电场连续调节，可由液相瞬间变为固相。电流变液在电场作用下剪切强度连续可调、快速响应和可逆转变的奇特性质，是软硬程度可调节的智能材料，具有广泛和重要的应用价值，可以用于离合器、阻尼系统、减震器、制动系统，无级变速、液体阀门、机电耦合控制、机器人等，实现机电一体化智能控制，几乎所有工业和技术领域，以及军事上均可广泛应用。

但自 20 世纪 40 年代 Winslow 发现电流变液至今，电流变液并没有得到预期的应用，主要原因是其剪切强度较低，一般约为几 kPa，最高为 10 kPa，漏电流大，抗沉降性低。通常的电流变液工作原理是：在电场作用下，由于颗粒极化发生相互吸引，电流变液的剪切强度随电场增大而增高。这类基于颗粒极化相互吸引原理的电流变液称为“普通电流变液”或“介电电流变液”。这类电流变液的剪切屈服强度极限为 10kPa (1kV/mm)。这种低剪切强度的电流变液不能达到技术和工业应用的要求。在上世纪 90 年代末，中国科学院物理研究所研制的表面改性复合钛酸锶电流变液 (CN1190119) 在 3kV/mm 的电场作用下，剪切屈服强度仅达 30kPa。

现有文献和专利绝大部分是关于传统电流变液的材料和技术。CN1490388 公开了一种表面包覆尿素的钛酸钡电流变液，称之为巨电流变液，其公开了保护复合颗粒的是促进剂 (promoter)，包括了尿素、丁酰胺、乙酰胺。其静态屈服强度达 130kPa，其原理是基于颗粒表面包覆层的作用，称之为包覆层饱和极化原理。这种电流变液主要局限是需在颗粒表面进行包覆，所报导的电流变液的电流密度大，在 5kV/mm 时，电流密度达数百 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ ，在低电场时屈服强度低，如 2kV/mm 时的屈服强度约为 30-40kPa，同时钛酸钡在 120°C 左右会发生相变，影响其实际应用。CN1944606 公开了一种掺质二氧化钛电流变液及其制备方法，主要是一种掺质二氧化钛电流变液。采用溶胶-凝胶法，通过在二氧化钛中掺质强极性的酰胺类或其衍生物分子，形成微米或纳米尺寸的掺质二氧化钛颗粒，再与甲基硅油配制而成，掺质 TiO_2 与甲基硅油按体

30

积分数配制成 30% 电流变液，获得高屈服强度的电流变液。CN1752195 公开了一种钛酸钙电流变液及其制备方法，主要是无水钛酸钙电流变液，是以草酸共沉淀法制备的钛酸钙颗粒与二甲基硅油配制而成，具有强电流变效应。钛酸钙颗粒与二甲基硅油按体积分数 30% 配制成的电流变液，其屈服强度可达 100kPa 以上。但是以上技术所述的

5 电流变液的漏电流较大，制备选材比较局限，不能得到广泛的应用。

发明内容

本发明所要解决的技术问题是提供一种克服现有的电流变液剪切强度低、不能满足工程要求的缺点，克服现有电流变液制备和选材的局限性、剪切强度高、抗沉降性好、漏电流小的极性分子型电流变液。

10 好、漏电流小的极性分子型电流变液。

本发明的极性分子型电流变液，主要由固体颗粒分散相和液体分散介质混合组成，

(1) 分散相固体颗粒表面和/或液体分散介质中含有极性分子或极性基团，极性分子或极性基团的偶极矩为 0.5~10 德拜 (Debye)，尺寸为 0.1~0.8 纳米；

(2) 分散相固体颗粒为球形或类球形，颗粒尺寸为 10~300 纳米，优选为 20~

15 100 纳米，介电常数大于 50；

(3) 液体分散介质电导率低于 10^{-8} S/m，介电常数低于 10。

本发明所述的极性分子或极性基团中起作用的极性键选自 C=O、O-H、N-H、F-H、C-OH、C-NO₂、C-H、C-OCH₃、C-NH₂、C-COOH、C-Cl、N=O 中的至少一种。

本发明所述的分散相固体颗粒表面的极性分子或极性基团是在分散相固体颗粒的

20 制备过程中添加或保留的，或在制备好的颗粒表面上添加或组装的。极性分子或极性基团在分散相中的摩尔分数为 0.01~50%。

对于本发明的极性分子型电流变液，所述液体分散介质中的极性分子或极性基团的摩尔分数为 0.1~100%。

对于本发明的极性分子型电流变液，固体颗粒分散相与液体分散介质充分混合，

25 固体颗粒分散相在电流变液中的体积分数为 5~50%。

对于本发明的极性分子型电流变液，所述极性分子或极性基团可为颗粒表面的极性分子或极性基团，颗粒表面的极性分子或极性基团可在颗粒的制备过程中加入或故意保留，也可以在制备好的颗粒上添加或组装，即分散相固体颗粒自身含有的极性分子或极性基团，或者在制备好的固体颗粒的表面添加，或者在固体颗粒的制备过程中

30 添加极性分子或极性基团，无论以何种方式添加的极性分子或极性基团，在电路变液

中起作用的都是附着或裸露在固体颗粒表面的那部分极性分子或极性基团。此时，所述的液体分散介质选自硅油、矿物油、机油、烃油等常规液体分散介质以及含所述极性分子或极性基团的极性液体中的至少一种。

对于本发明的极性分子型电流变液，所述极性分子或极性基团也可分散在分散介质中包含的极性分子或极性基团。所述分散介质可为单一化学组成的极性液体，或包含极性分子或极性基团的混合液体。极性分子或极性基团为分散介质所包含时，固体颗粒分散相可含有极性分子或极性基团，也可不含极性分子或极性基团。

对于本发明的极性分子型电流变液，所用的高介电常数颗粒可为无机物、有机物，或无机有机复合物，所述的颗粒可以用气相合成、液相合成、固相合成法制备。

对于本发明的极性分子型电流变液，在其制备过程中，采用超声、球磨机等方式充分混合固体颗粒分散相与液体分散介质。

本发明通过在分散相和/或分散介质中加入极性分子或极性基团，或选用含极性键的分散相和/或分散介质，在电场作用下，电流变液中颗粒发生极化相互吸引而靠近，颗粒间局域电场随着颗粒靠近而增强，可比外电场约高千倍。此区域颗粒间的极性分子或极性基团在高局域电场作用下沿电场取向，这些取向极性分子与颗粒上极化电荷发生很强吸引作用，使电流变液的剪切屈服强度比传统电流变液大大提高。起作用的极性分子或极性基团的偶极矩愈大，尺寸愈小，或数目愈多，屈服强度愈高。当电场切断时，颗粒间局域电场消失，取向极性分子恢复到无规吸附状态，极化电荷也消失，电场引起的电流变效应随之消失。

本发明的极性分子型电流变液具有优良的电流变特性，极性分子或极性基团和高介电常数球形颗粒对提高电流变效应起关键作用，屈服强度高，屈服强度与电场强度呈线性关系，在低电场下具有高屈服强度等特点，比传统电流变液提高近百倍，可达200kPa以上，动态剪切强度高，在电场强度为3kV/mm时可达到60kPa以上。抗沉降性好，在静置一月后观察不到出现沉降。漏电流小，在电场强度为5kV/mm时，电流密度小于 $20 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 。

附图说明

图1是由一种含C=O和C-NH₂极性基团的二氧化钛纳米颗粒制备的电流变液的剪切屈服强度与电场强度关系图（左图），电流密度与电场强度关系图（右图）；

图2是由另一种含C=O和C-NH₂极性基团的二氧化钛纳米颗粒制备的电流变液的

剪切屈服强度及电流密度与电场强度的关系；

图 3 是以含 C=O 和 C-NH₂ 极性基团的二氧化钛纳米颗粒制备的电流变液，在不同电场强度下的动态剪切强度与切变速率的关系；

图 4 是由包含 O-H, C=O 极性基团的二氧化钛纳米颗粒制备的电流变液的剪切屈服强度及电流密度与电场强度关系；

图 5 是由包含 O-H, C=O 极性基团的钛酸钙纳米颗粒制备的电流变液的剪切屈服强度及电流密度与电场强度关系；

图 6 是由不包含极性基团或极性分子的普通 TiO₂ 颗粒制备的电流变液的剪切屈服强度与电场强度关系；

图 7 是在不同温度加热的含 C=O 和 C-NH₂ 极性基团的二氧化钛纳米颗粒制备的电流变液的剪切屈服强度特性；

图 8 是包含 O-H 及 C=O 极性基团的钛酸钙纳米颗粒，在 500℃ 加热 2 小时制备的电流变液的剪切屈服强度特性；

图 9 是表面包覆尿素的钛酸钡电流变液与本发明的极性分子型电流变液的典型结果（实施例 2）的比较：(a) 本发明的电流变液的屈服强度与电场强度的关系，(b) 表面包覆尿素的钛酸钡电流变液屈服强度与电场强度的关系，(c) 表面包覆尿素的钛酸钡电流变液电流密度与电场强度的关系；

图 10 是制备的二氧化钛纳米颗粒的扫描电镜照片。

具体实施方式

实施例 1

通过加入乙酰胺制备含 C=O 和 C-NH₂ 极性基团的二氧化钛纳米颗粒的电流变液，分散相为二氧化钛纳米颗粒，分散介质为硅油。二氧化钛纳米颗粒为球形，尺寸为 50~100 纳米，介电常数为 1000。C=O 和 C-NH₂ 极性基团的偶极矩为 2.3~2.76 Debye 和 1.2~1.5 Debye。在制备成的二氧化钛纳米颗粒中，C=O 和 C-NH₂ 极性基团的摩尔分数为 20%。

(1) 通过掺质乙酰胺制备含 C=O 和 C-NH₂ 极性基团的二氧化钛纳米颗粒。

颗粒采用溶胶凝胶法制备：

组份 1：将 30ml Ti(OC₄H₉)₄ 溶解于 210ml 无水乙醇中，加入盐酸调节溶液的 pH 值到 1~3；

组份 2: 40ml 去离子水和 150ml 无水乙醇均匀混合

组份 3: 30g 乙酰胺溶于 20ml 去离子水中

在强力搅拌下将组份 2 加入组份 1 后, 立即加入组份 3, 继续搅拌直到形成无色透明的凝胶。将凝胶在室温下老化直到有溶液析出, 低温真空干燥得到白色粉末, 将此粉末多次洗涤、离心分离、抽滤后, 在箱式炉中于 50°C 下干燥 48 小时以上, 再在 120°C 干燥 3 小时, 得到含 C=O 和 C-NH₂ 极性基团的球形二氧化钛纳米颗粒。尺寸为 50~100 纳米, 介电常数约为 1000。在制备成的二氧化钛纳米颗粒中, C=O 和 C-NH₂ 极性基团摩尔分数为 20%。

(2) 将含 C=O 和 C-NH₂ 极性基团的二氧化钛纳米颗粒与 10# 硅油混合, 用球磨机强力搅拌 3 小时以上, 使颗粒充分分散, 形成电流变液。颗粒占总体积的体积分数为 30%。其剪切屈服强度可达 100kPa, 电流密度低于 10 μ A/cm², 如图 1 所示。

实施例 2

通过掺质尿素制备含 C=O 和 C-NH₂ 极性基团的二氧化钛纳米颗粒的电流变液, 分散相为二氧化钛纳米颗粒, 分散介质为硅油。图 10 所示为制备的二氧化钛纳米颗粒的扫描电镜照片, 颗粒为球形, 平均尺寸为 50 纳米, 介电常数约为 500。C=O 和 C-NH₂ 极性基团的偶极矩为 2.3~2.76 Debye 和 1.2~1.5 Debye。二氧化钛纳米颗粒中 C=O 和 C-NH₂ 极性基团的摩尔分数为 15%。

(1) 通过掺质尿素制备含 C=O 和 C-NH₂ 极性基团的二氧化钛纳米颗粒。

颗粒采用溶胶凝胶法制备:

组份 1: 30ml Ti(OC₄H₉)₄ 溶解于 150ml 无水乙醇中, 加入盐酸调节溶液的 pH 值;

组份 2: 40ml 去离子水溶于 250ml 无水乙醇, 再加入 2 ml 二乙醇胺调节钛酸四丁酯的水解缩合反应;

组份 3: 30g 尿素溶于 20ml 水中;

将组份 2 在强力搅拌下滴加入组份 1 后, 立即加入第三组份, 继续搅拌直到形成无色透明的凝胶。将凝胶在室温下陈化 7 天后, 在真空下低温干燥得到白色粉末, 将此粉末用去离子水和无水乙醇多次洗涤、离心分离、抽滤后, 于 50°C 下干燥 48 小时, 再在 120°C 干燥 3 小时, 得到含 C=O 和 C-NH₂ 极性基团的球形二氧化钛纳米颗粒, 平均尺寸为 50 纳米, 介电常数约为 500。C=O 和 C-NH₂ 极性基团的偶极矩为 2.3~2.76 Debye 和 1.2~1.5 Debye。颗粒中 C=O 和 C-NH₂ 极性基团摩尔分数为 15%。

(2) 将二氧化钛纳米颗粒与 10# 硅油混合, 用球磨机强力搅拌 3 小时以上, 使颗粒充分分散, 形成均匀电流变液, 体积分数为 30%, 其剪切屈服强度可达 200kPa 以上, 如图 2 所示, 在电场强度为 5kV/mm 时, 电流密度小于 $20 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, 在电场强度为 2kV/mm 时, 屈服强度可达 100kPa。在 3kV/mm 时, 动态剪切强度达到 60kPa 以上, 如图 3 所示。

实施例 3

由包含 O-H 及 C=O 极性基团的二氧化钛纳米颗粒制备电流变液, 分散相为二氧化钛, 分散介质为硅油, 极性基团在二氧化钛纳米颗粒制备过程中保留, 二氧化钛纳米颗粒为球形, 平均尺寸为 50 纳米, 介电常数约为 500。O-H 及 C=O 极性基团的偶极矩为 2.3~2.76 Debey 和 1.51 Debey。颗粒中的极性基团 O-H 及 C=O 的摩尔分数为 5%。

(1) 采用溶胶凝胶法制备颗粒:

选用钛酸四丁酯作为原料, 水作为反应剂, 无水乙醇作为溶剂。在强力搅拌的条件下, 将水的乙醇溶液滴加到钛酸四丁酯的无水乙醇溶液中, 滴加完毕后继续搅拌直到凝胶生成。凝胶陈化若干天后, 真空干燥成白色粉末, 将该粉末多次洗涤抽滤后置于 50°C 的烘箱中干燥 72 小时以上, 再在 120°C 烘干 2 小时, 得到所需的纳米 TiO_2 颗粒。颗粒为球形, 平均尺寸为 50 纳米。通过洗涤时间和次数控制颗粒中极性基团 O-H 及 C=O 的存留量。颗粒中极性基团 O-H 及 C=O 摩尔分数为 5%, 偶极矩分别为 1.51 Debey 和 2.3~2.7 Debey。

(2) 将该纳米 TiO_2 颗粒与粘度为 $200\text{mm}^2/\text{s}$ 的二甲基硅油混合, 用球磨机强力搅拌 3 小时以上, 使颗粒充分分散, 形成电流变液。颗粒体积分数为 30%, 得到的电流变液的剪切屈服强度可达 150kPa 以上, 如图 4 所示。在电场强度为 2kV/mm 时, 屈服强度可达近 100kPa, 在电场强度为 5kV/mm 时, 电流密度小于 $20 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 。

实施例 4

由包含极性基团的钛酸钙纳米颗粒制备电流变液, 分散相为钛酸钙纳米颗粒, 分散介质为硅油。O-H 及 C=O 极性基团在钛酸钙纳米颗粒的制备过程中保留。钛酸钙纳米颗粒为球形, 平均尺寸为 50 纳米, 介电常数约为 300。O-H 及 C=O 极性基团的偶极矩分别为 1.51 Debey 和 2.3~2.7 Debey。颗粒中极性基团 O-H 及 C=O 的摩尔分数为 25%。

(1) 用共沉淀法制备钛酸钙纳米颗粒:

组份 1: 将 30ml 四氯化钛与无水乙醇按摩尔比 1: 25 混合均匀;

组份 2: 将无水氯化钙以 2mol/l 溶于去离子水, 配制成水溶液;

在 60°C 水浴中搅拌, 将组份 1 和组份 2 充分混合, 用盐酸调节溶液 pH 值为 4, 得混合溶液 1+2;

5 组份 3: 将草酸以溶解于去离子水中, 配制成 2mol/l 溶液;

将组份 3 滴入混合溶液 1+2 中, 三种溶液的混合体积比为 2: 1: 2。将生成的沉淀在 60°C 下陈化 12 小时, 用去离子水洗涤、过滤, 干燥 120 小时以上, 再在 120°C 干燥 3 小时, 即得到 50-100 纳米的钛酸钙球形颗粒。通过洗涤时间和次数控制颗粒中极性基团 O-H 及 C=O 的存留量。O-H 和 C=O 极性基团由红外光谱分析(红外光谱仪的型号为: Digilab FTS3000)验证, 颗粒中的极性基团 O-H 及 C=O 的摩尔分数约为 25%。
10 O-H 和 C=O 极性基团的偶极矩分别为 1.51 Debey 和 2.3~2.7 Debey。

(2) 将该钛酸钙颗粒与 50#甲基硅油混合, 用球磨机强力搅拌 3 小时以上, 使颗粒充分分散, 形成电流变液。颗粒体积分数为 30%。在电场强度为 5kV/mm 时, 屈服强度可达 200kPa 以上, 电流密度小于 $1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, 在电场强度为 2kV/mm 时, 屈服强度
15 度可达 90kPa, 如图 5 所示。

实施例 5

由包含极性基团的钛酸锂镧纳米颗粒制备电流变液, 分散相为钛酸锂镧纳米颗粒, 分散介质为硅油。O-H 及 C=O 极性基团在钛酸锂镧纳米颗粒的制备过程中保留。
20 颗粒为球形, 平均尺寸为 50 纳米, 介电常数约为 400。颗粒中的极性基团 O-H 及 C=O 的摩尔分数为 15%, O-H 及 C=O 极性基团的偶极矩分别为 1.51 Debey 和 2.3~2.7 Debey。

(1) 采用共沉淀法制备钛酸锂镧颗粒的步骤如下: 选用 $\text{LiCl}\cdot\text{H}_2\text{O}$, $\text{LaCl}_3\cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ 为原料, 草酸($\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$)为共沉淀剂。沉淀产物为 $\text{Li}_{3x}\text{La}_{2/3-x}\text{Ti}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$,
25 将沉淀用去离子水和乙醇多次洗涤, 抽滤后在 50°C 下烘干 48 小时以上, 120 °C 加热 3 小时, 得到白色的 $\text{Li}_x\text{La}_{2/3-x}\text{Ti}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ 颗粒。颗粒为球形, 平均尺寸为 50 纳米。颗粒中包含 O-H 和 C=O 极性基团, 摩尔分数为 15%。

(2) 将合成的钛酸锂镧颗粒与粘度为 $200\text{mm}^2/\text{s}$ 的二甲基硅油以体积分数 30%混合, 用球磨机强力搅拌 3 小时以上, 使颗粒充分分散, 得到电流变液。电流变液屈服强度
30 可达 90kPa 以上, 电流密度小于 $20\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 。

实施例 6

制备甲酰胺附着的钛酸锶纳米颗粒的电流变液，用购买的钛酸锶纳米颗粒，介电常数为 300。按摩尔比为 2: 100 的比例，将甲酰胺液体与钛酸锶纳米颗粒均匀混合，甲酰胺极性分子的偶极矩为 3.73 Debye。在 50℃烘 2 小时，使甲酰胺附着在钛酸锶纳
5 米颗粒上。将颗粒与 200mm²/s 的二甲基硅油以体积分数 30%均匀混合，得到电流变液，屈服强度可达 20kPa，比不加甲酰胺极性分子的普通电流变液屈服强度（低于 1kPa）大大提高。但购买的钛酸锶纳米颗粒为方形，并非球形，因而屈服强度不能达到很高。

实施例 7

10 制备在分散介质中包含极性分子或极性基团的电流变液，将乙酸乙酯与粘度为 200mm²/s 的二甲基硅油以摩尔比 3: 10 均匀混合，配制成包含极性分子的均匀液体，以此作为分散介质。乙酸乙酯极性分子的偶极矩为 1.78 Debye。用购买的尺寸为 100-200 纳米，介电常数为 300 的钛酸锶颗粒作为分散相，以体积分数 30%均匀混合。得到电流变液，屈服强度可达 30kPa。比用纯硅油与钛酸锶颗粒配制的普通电流变液
15 的屈服强度（低于 1 kPa）大大提高。但购买的钛酸锶纳米颗粒为方形，并非球形，因而屈服强度不能达到很高。

将乙酸乙酯与粘度为 200mm²/s 的二甲基硅油以摩尔比为 0.5: 10, 1: 10, 2: 10 进行混合，可获得类似结果。

20 比较例 1

将上述实施例 6、7 中所使用的尺寸为 100~200 纳米的钛酸钡或钛酸锶颗粒与粘度为 200mm²/s 的二甲基硅油均匀混合，钛酸钡或钛酸锶颗粒的体积分数为 30%，得到的电流变液的剪切屈服强度均低于 1kPa。

25 比较例 2

将尺寸为 200 纳米的普通 TiO₂ 颗粒与粘度为 200mm²/s 的二甲基硅油均匀混合，颗粒体积分数为 30%，得到不包含极性基团或极性分子的电流变液，剪切屈服强度仅为几十帕，如图 6 所示。这是典型的普通电流变液。

比较例 3

30 将实施例 2 中掺质尿素制备的含 C=O 和 C-NH₂ 极性基团的二氧化钛纳米颗粒，实

实施例 4 中的包含 O-H 及 C=O 极性基团的钛酸钙纳米颗粒在 500~800°C 加热 2 小时。红外光谱分析表明, 极性分子和极性基团均已挥发掉。用这些高温处理过的颗粒, 与粘度为 200mm²/s 的二甲基硅油均匀混合, 颗粒体积分数为 30%, 得到的电流变液失去剪切屈服强度特性。

5 将含 C=O 和 C-NH₂ 极性基团的二氧化钛纳米颗粒在 800°C 加热 2 小时后, 制成的电流变液完全失去剪切屈服强度特性, 如图 7 所示。

将包含 O-H 及 C=O 极性基团的钛酸钙纳米颗粒在 500°C 加热 2 小时后, 制成的电流变液完全失去剪切屈服强度特性, 如图 8 所示。

10 将包含极性基团或极性分子的颗粒, 在高温加热, 使极性基团或极性分子挥发掉, 失去极性基团或极性分子的颗粒制备成的电流变液的剪切屈服强度很低, 充分说明含有极性基团或极性分子的电流变液的剪切屈服强度高。

比较例 4

15 通过与CN1490388中所述的方法相同的方法制备表面包覆尿素的钛酸钡的电流变液, 并将其与实施例2所述的电流变液进行比较, 结果如图9所示。表面包覆尿素的钛酸钡电流变液在2kV/mm 时屈服强度约为30kPa, 实施例2所述的电流变液的屈服强度在2kV/mm 时约为100kPa。而且实施例2的电流变液的屈服强度与电场呈线性关系。表面包覆尿素的钛酸钡电流变液的漏电流密度在5kV/mm时为300μA/cm²。实施例2的电流变液的电流密度在5kV/mm时, 为20μA/cm²以下, 有些低于1μA/cm², 如图5所示。

20 比表面包覆尿素的钛酸钡电流变液的漏电流密度低10倍到100倍以上。充分说明本发明的极性分子型电流变液具有屈服强度高, 动态剪切强度高, 漏电流小, 屈服强度与电场强度呈线性关系, 在低电场下具有高屈服强度等特点。

权 利 要 求

1、一种极性分子型电流变液，主要由固体颗粒分散相和液体分散介质混合组成，
5 其特征是，

(1) 分散相固体颗粒表面和/或液体分散介质中含有极性分子或极性基团，极性分子或极性基团的偶极矩为 0.5~10 德拜，尺寸为 0.1~0.8 纳米；

(2) 分散相固体颗粒为球形或类球形，颗粒尺寸为 10~300 纳米，介电常数大于 50；

10 (3) 液体分散介质的电导率低于 10^{-8} S/m，介电常数低于 10。

2、根据权利要求 1 所述的极性分子型电流变液，其特征在于，所述的分散相固体颗粒的尺寸为 20~100 纳米。

15 3、根据权利要求 1 所述的极性分子型电流变液，其特征在于，所述极性分子或极性基团中起作用的极性键选自 C=O、O-H、N-H、F-H、C-OH、C-NO₂、C-H、C-OCH₃、C-NH₂、C-COOH、C-Cl、N=O 中的至少一种。

4、根据权利要求 1 所述的极性分子型电流变液，其特征在于，所述分散相固体颗粒表面的极性分子或极性基团是在分散相固体颗粒的制备过程中添加或保留，或在制备好的颗粒表面上添加或组装的。
20

5、根据权利要求 4 所述的极性分子型电流变液，其特征在于，所述极性分子或极性基团在分散相中的摩尔分数为 0.01~50%。
25

6、根据权利要求 1 所述的极性分子型电流变液，其特征在于，所述液体分散介质中的极性分子或极性基团的摩尔分数为 0.1~100%。

7、根据权利要求 1 所述的极性分子型电流变液，其特征在于，固体颗粒分散相与液体分散介质充分混合，固体颗粒分散相在电流变液中的体积分数为 5~50%。
30

8、根据权利要求 1 所述的极性分子型电流变液，其特征在于，所述分散相固体颗粒包括二氧化钛颗粒、钛酸钙颗粒、钛酸锂镧颗粒或钛酸锶颗粒。

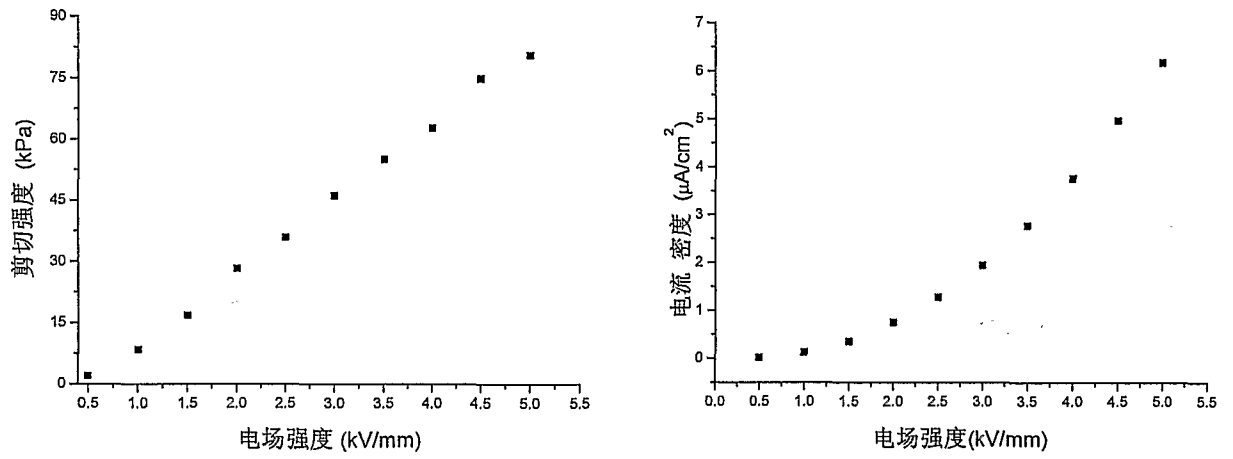


图 1

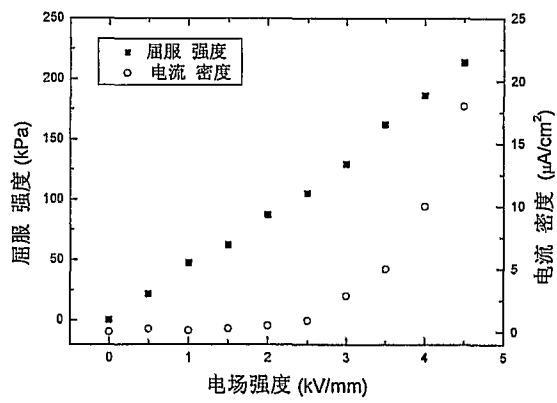


图 2

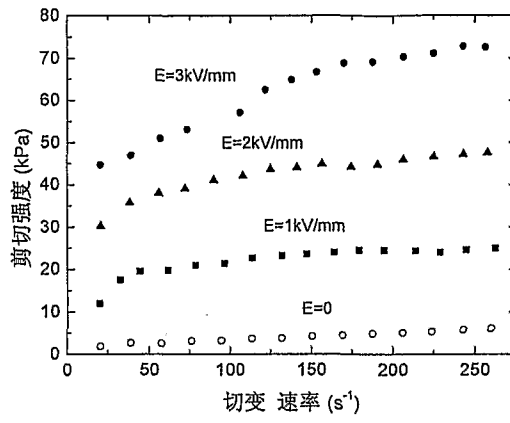


图 3

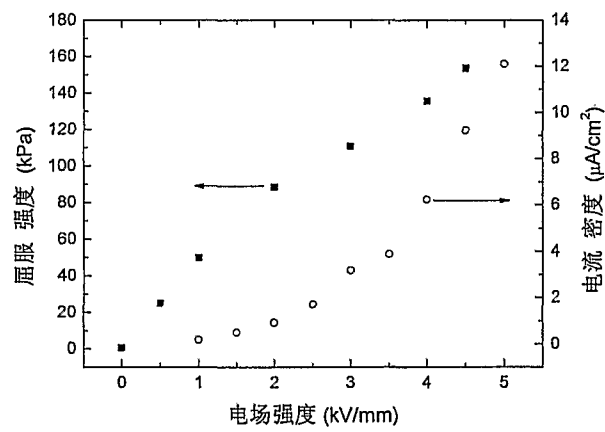


图 4

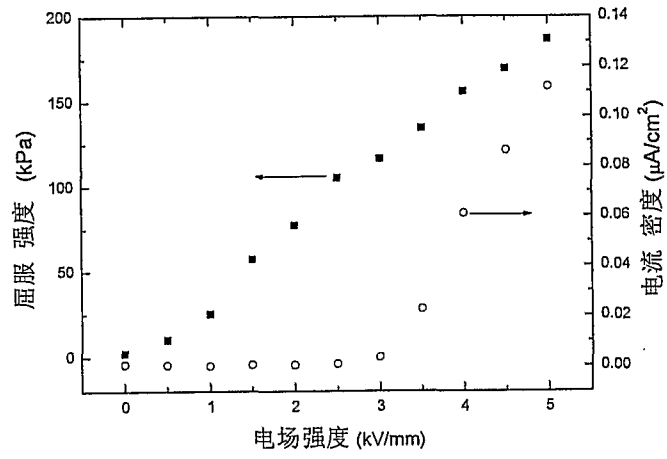


图 5

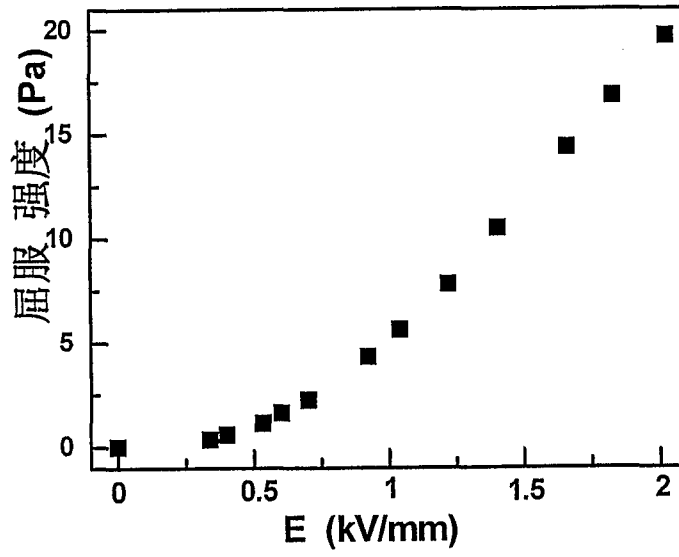


图 6

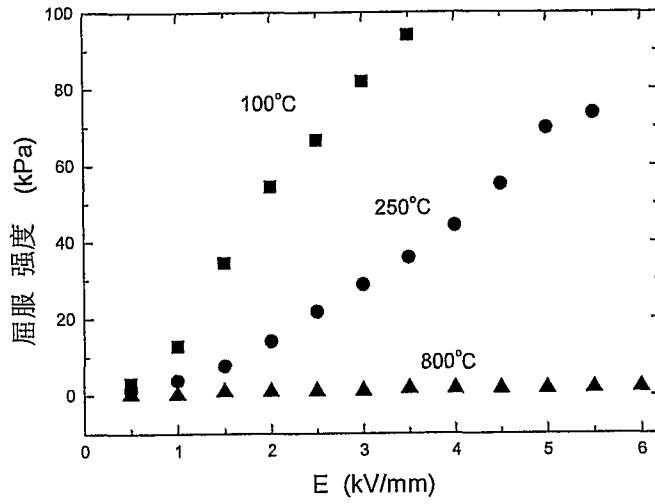


图 7

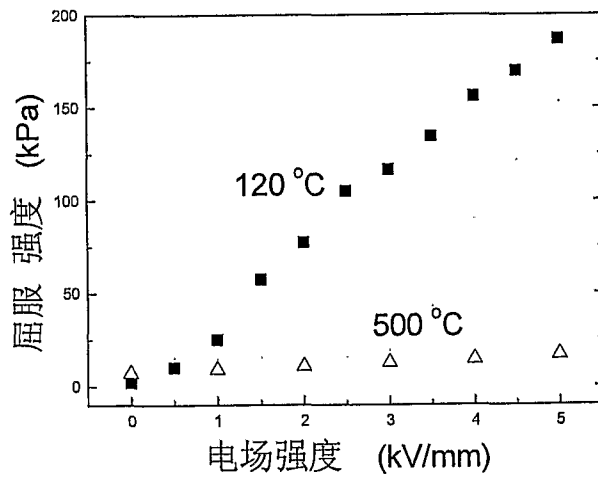


图 8

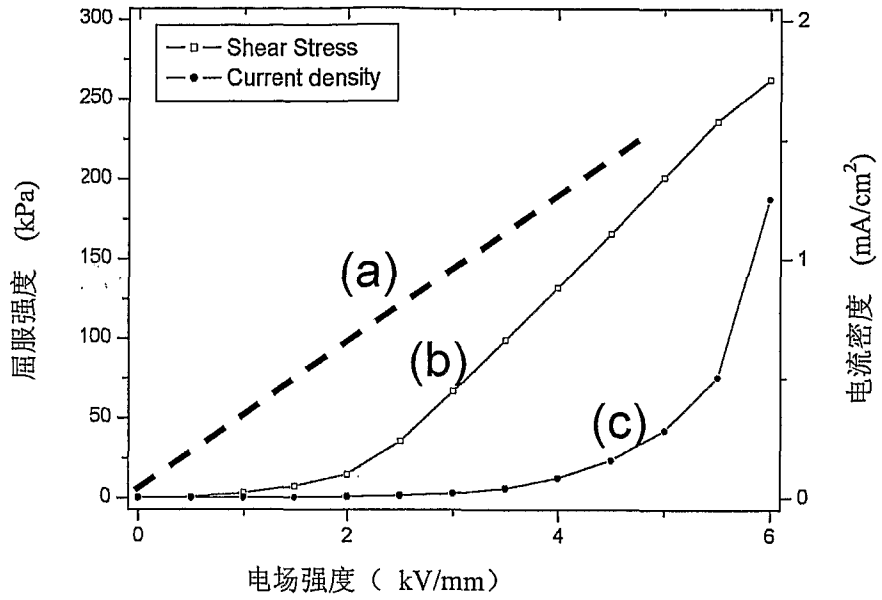


图 9

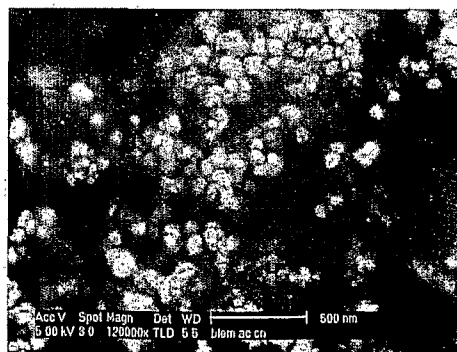


图 10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2007/001890

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C10M171/00 (2006.01) i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC:C10M

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CNKI,CPRS, EPODOC,WPI,PAJ: electrorheological fluid, ER fluid, debey, polar+

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WANG Xuezhao et al, The research on calcium titanate nanoparticle ER fluid, Journal of Functional Materials 2006 No.5 pages 681-683, 20 May 2006 (20.05.2006) ,page 681right column line 8-page 683 left column line 22	1-5, 7-8
X	CN1752196A(UNIV CHONGQING)29Mar.2006(29.03.2006), description page 2 line13-page 3 line 11, example 7	1-3,6-8
X	GONG Xiuqing et a., Organic chemical modification of nano titania,barium titanate and their electrorheological effect, Journal of Functional Materials 2006 No.5, pages 693-695, 20May 2006(20.05.2006), page 693 right column line 3—page 694 right column line 14	1-5, 7-8
X	US20050285085A1(Wen et al) 29Dec.2005(29.12.2005), paragraphs [0005]-[0010] in description, claims 5,12	1-5, 7-8

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date

“L” document which may throw doubts on priority claim (S) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&”document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

01 Aug. 2007(01.08.2007)

Date of mailing of the international search report

27 Sep. 2007 (27.09.2007)

Name and mailing address of the ISA/CN
The State Intellectual Property Office, the P.R.China
6 Xitucheng Rd., Jimen Bridge, Haidian District, Beijing, China
100088
Facsimile No. 86-10-62019451

Authorized officer

LI Xiuzhen

Telephone No. (86-10)62084732

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2007/001890

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CN1768913A (UNIV NORTHWESTERN POLYTECHNICA), 10 May 2006 (10.05.2006), example 1 (cited in the application)	1-5, 7-8
X	CN1490388A (UYHK-N) 21Apr. 2004 (21.04.2004) ,embodiment	1-5, 7-8
X	CN1752195A(INST PHYSICS CAS) 29 Mar.2006(29.03.2006), example1 (cited in the application)	1-5, 7-8
X	CN1190119A(NST PHYSICS CAS)12 Aug.1998(12.08.1998), example1	1-5, 7-8
X	CN1454976A(LOGI-N)12 Nov.2003 (12.11.2003) ,example 2	1-8
A	US5294360A(Lord corporation) 15.Mar.1994(15.03.1994) whole document	1-8
PX	CN1944606A (INST PHYSICS CAS) 11 Apr.2007 (11.04.2007) example 1 (cited in the application)	1-5, 7-8

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2007/001890

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
CN1752196A	29.03.2006	NONE	
US20050285085A1	29.12.2005	US6984343B1	10.01.2006
		WO2006000163A1	05.01.2006
CN1768913A	10.05.2006	NONE	
CN1490388A	21.04.2004	US2004051076 A1	18.03.2004
		EP1400581 A1	24.03.2004
		EP20030255432	29.08.2003
		JP2004131724 A	30.04.2004
		US6852251B2	08.02.2005
		EP1400581B1	01.06.2005
		DE60300763E	07.07.2005
		CN1272414C	30.08.2006
		AT296870T	15.06.2005
CN1752195A	29.03.2006	NONE	
CN1190119A	12.08.1998	CN1055111C	02.08.2000
CN1454976A	12.11.2003	NONE	
US5294360 A	15.03.1994	WO9315169 A1	05.08.1993
		EP0626003 A1	30.11.1994
		EP19930904596	19.01.1993
		JP7503275T	06.04.1995
		US5417874 A	23.05.1995
		EP0626003A4	25.01.1995
		CA2128501 A	05.08.1993
		NONE	
CN1944606A	11.04.2007	NONE	

国际检索报告

国际申请号
PCT/CN2007/001890

A. 主题的分类		
C10M171/00 (2006.01) i		
按照国际专利分类表(IPC)或者同时按照国家分类和 IPC 两种分类		
B. 检索领域		
检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号)		
IPC:C10M		
包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献		
在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称, 和使用的检索词(如使用))		
CNKI,CPRS, EPODOC,WPI,PAJ:电流变液, 电粘液, 极性, 德拜, electrorheological fluid, ER fluid, polar+, debey		
C. 相关文件		
类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求
X	王学昭等, 钛酸钙体系电流变液的研究, 功能材料 2006 年第 5 期第 681-683 页, 20.5 月 2006 (20.05.2006), 第 681 页右栏第 8 行—第 683 页左栏第 22 行	1-5, 7-8
X	CN1752196A(重庆大学)29.3 月 2006(29.03.2006), 说明书第 2 页第 13 行-说明书第 3 页第 11 行, 实施例 7	1-3, 6-8
X	龚秀清等, 纳米二氧化钛、钛酸钡的有机化学修饰及其电流变效应, 功能材料 2006 年第 5 期第 693-695 页, 20.5 月 2006(20.05.2006), 第 693 页右栏第 3 行—第 694 页右栏第 14 行	1-5, 7-8
X	US20050285085A1(Wen et al.) 29.12 月 2005(29.12.2005), 说明书【0005】-【0010】段, 权利要求 5, 12	1-5, 7-8
X	CN1768913A(西北工业大学)10.5 月 2006 (10.05.2006), 实施例 1	1-5, 7-8
X	CN1490388A(香港科技大学)21.4 月 2004 (21.04.2004), 具体实施方式 (在申请中引证)	1-5, 7-8
<input checked="" type="checkbox"/> 其余文件在 C 栏的续页中列出。 <input checked="" type="checkbox"/> 见同族专利附件。		
* 引用文件的具体类型: “A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件 “E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利 “L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件 “O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件 “P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件 “T” 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件 “X” 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性 “Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性 “&” 同族专利的文件		
国际检索实际完成的日期 01.8 月 2007 (01.08.2007)		国际检索报告邮寄日期 27.9 月 2007 (27.09.2007)
中华人民共和国国家知识产权局(ISA/CN) 中国北京市海淀区蓟门桥西土城路 6 号 100088 传真号: (86-10)62019451		授权官员 <p style="text-align: center;">李秀珍</p> 电话号码: (86-10) 62084732

C(续). 相关文件		
类 型	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求
X	CN1752195A(中国科学院物理研究所) 29.3月2006(29.03.2006), 实施例1 (在申请中引证)	1-5, 7-8
X	CN1190119A(中国科学院物理研究所)12.8月1998(12.08.1998), 实施例1	1-5, 7-8
X	CN1454976A(中国人民解放军后勤工程学院) 12.11月2003(12.11.2003), 实施例2	1-8
A	US5294360A(Lord corporation) 15.3月1994(15.03.1994), 全文	1-8
PX	CN1944606A(中国科学院物理研究所)11.4月2007(11.04.2007), 实施例1 (在申请中引证)	1-5, 7-8

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号
PCT/CN2007/001890

检索报告中引用的 专利文件	公布日期	同族专利	公布日期
CN1752196A	29.03.2006	无	
US20050285085A1	29.12.2005	US6984343B1	10.01.2006
		WO2006000163A1	05.01.2006
CN1768913A	10.05.2006	无	
CN1490388A	21.04.2004	US2004051076 A1	18.03.2004
		EP1400581 A1	24.03.2004
		EP20030255432	29.08.2003
		JP2004131724 A	30.04.2004
		US6852251B2	08.02.2005
		EP1400581B1	01.06.2005
		DE60300763E	07.07.2005
		CN1272414C	30.08.2006
		AT296870T	15.06.2005
CN1752195A	29.03.2006	无	
CN1190119A	12.08.1998	CN1055111C	02.08.2000
CN1454976A	12.11.2003	无	
US5294360 A	15.03.1994	WO9315169 A1	05.08.1993
		EP0626003 A1	30.11.1994
		EP19930904596	19.01.1993
		JP7503275T	06.04.1995
		US5417874 A	23.05.1995
		EP0626003A4	25.01.1995
		CA2128501 A	05.08.1993
CN1944606A	11.04.2007	无	