

文章编号: 1000-5013(2008)04-0490-05

电场诱导粒子取向排列的研究进展

王海泉, 陈国华

(华侨大学 材料科学与工程学院, 福建 泉州 362021)

摘要: 综述在电场作用下粒子取向排列的研究进展. 探讨粒子填料在聚合物基体中取向排列后, 制备的复合材料具有结构上的各向异性, 从而使复合材料具有各向异性性能, 如光学性能、机械性能、电学性能和热性能等. 分析电场诱导取向排列的机理, 以及在电场作用下, 不同形状的粒子的运动机理. 分析电场诱导取向排列的影响因素, 认为粒子在电场作用下的取向排列, 是电场极化作用与粒子的热运动竞争的过程.

关键词: 电场; 取向; 排列; 机理

中图分类号: TB 34; O 442

文献标识码: A

近年来, 电磁场做为动力场在材料制备过程中得到越来越广泛的应用. 电场诱导粒子取向排列制备有序结构材料是当前新的研究领域, 受到了科学工作者广泛重视. 人们对微粒在外加电场作用的研究主要经历了两个阶段: (1) 观察在外加电场的作用下, 微粒的运动情况; (2) 微粒在基体中排列取向, 制备功能复合材料. 很早以前, 人们就观察到了在电场作用下, 粒子能够在溶液或胶体中取向排列^[1-4]. 但粒子对电场的响应较快, 研究者很难观察到粒子在电场作用下排列结构的形成过程, 所以用计算机模拟粒子在电场下的取向排列行为成为当时的一个热点^[5-9]. 随着技术的发展, 人们开始采用各种手段观察粒子在电场下在各种有机溶剂中的取向排列行为^[10-18]. 近几年, 人们对碳纳米管在直流或者交流电场下的有机液体中的排列, 已经进行了大量的实验研究, 这些有机溶剂包括异丙基乙醇 (IPA)^[11-12]、乙醇^[13]、二甲基甲酰胺 (DMF)^[14]、四氢呋喃 (THF)^[15]. 电场同样用来实现粒子在聚合物基体中的取向^[19-29], 粒子在电场下的取向结构, 可以是树枝状或者是链状. Prasse 等^[19-20]研究了炭黑粒子在外加电场作用下的运动情况, 并指出在不同类型的电场作用下, 炭黑粒子的运动情况是不同的. Wang 等^[29]研究发现, 在直流电场作用下, 纳米石墨微粒树脂基体中沿电场方向取向 (石墨的平面平行于电场方向).

1 复合材料的各向异性性能

1.1 光学性能

1998年, Bianca 等^[30]用电光技术研究棒状金粒子在电场下的排列. 通过测量金粒子不同分散状态下的吸收光谱, 研究棒状金粒子的取向排列. 当不加电场时, 棒状粒子随机分散, 吸收光谱上出现两个吸收峰: 横向共振和纵向共振. 当入射光线为平行于电场方向的偏振光时, 由于粒子的排列, 横向共振消失, 纵向共振仍然存在; 当入射光线为垂直于电场方向的偏振光时, 纵向共振消失, 横向共振仍然存在. 2005年, William 等^[31]研究了玻璃纤维在电场作用下的取向排列, 并用 Kubelka-Munk 理论研究了制备的复合材料的漫反射率, 指出玻璃纤维的取向对复合材料的吸收系数和反射系数的影响是很大的. 当玻璃纤维沿入射光方向取向时, 吸收的光线显著减少; 而当玻璃纤维垂直于入射光的方向取向时, 散射的光线显著增加. 文[32]研究了玻璃纤维在电场作用下取向排列后制备的复合材料的夫琅和费衍射, 指出粒子在电场作用下的排列使得制备的复合材料具有很高的有序度, 能够形成夫琅和费衍射图案.

收稿日期: 20087-03-19

作者简介: 王海泉 (1979-), 男; **通信作者:** 陈国华 (1964-), 男, 教授, 主要从事功能高分子材料的研究. E-mail: hdcgh@hqu.edu.cn.

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (20574025, 50373015)

1.2 机械性能

1998年, Park等^[33]在频率为60 Hz, 强度为 $1 \text{ kV} \cdot \text{mm}^{-1}$ 的交流电场下, 把硅土-氧化锆加入到聚氨酯中, 制备填充粒子取向的复合材料. 结果表明, 粒子取向排列的复合材料的压缩弹性模量高于粒子随机排列的复合材料的压缩弹性模量. 2003年, David等^[34]在频率为60 Hz, 强度为 $0.43 \text{ kV} \cdot \text{mm}^{-1}$ 的交流电场下, 制备玻璃纤维取向排列的复合材料. 结果表明, 垂直于纤维排列方向的断裂韧度高于随机排列的复合材料的断裂韧度, 而平行于纤维排列方向的断裂韧度小于随机排列的复合材料的断裂韧度, 复合材料表现出机械性能上的各向异性. 同年, David等^[35]还研究了玻璃球在电场作用下取向排列后得到复合材料的机械性能. 玻璃球在电场作用下沿电场方向成链状排列, 得到的复合材料也表现出机械性能上的各向异性. 2005年, Kim^[36]研究了玻璃纤维和石墨粒子在交流电场下在环氧树脂中的取向排列和复合材料的机械性能, 得到了跟David一样的结果.

1.3 电学性能

近年来, 碳系粒子如碳黑、碳纤维、碳纳米管等, 在电场作用下取向排列后制备的复合材料的导电性能得到了广泛的研究. 2001年, Prasse等^[37]研究了电场作用下的碳黑粒子在环氧树脂基体中的取向排列复合体系的导电性能. 其复合材料表现出电学性能上的各向异性, 在垂直于碳黑粒子排列方向上的电阻率是平行于碳黑粒子排列方向上的电阻率的5倍. 2003年, Prasse等^[21]研究了在环氧树脂基体中碳纤维在电场诱导作用下的取向排列, 以及制备的复合材料的电学性能. 结果表明: 复合材料在垂直于碳纤维排列的方向上的电阻率是平行于碳纤维排列方向上的电阻率的100倍, 复合材料表现出导电各向异性; 而平行于碳纤维排列方向上的介电常数是垂直于碳纤维排列方向上的介电常数的20倍. Stejskal等^[38]研究了电场诱导作用下的聚苯胺粒子在聚氨酯单体中取向排列所制得的复合材料的导电性能, 结果表明, 沿电场方向电导率比垂直于电场方向电导率高2~4个数量级, 并且随着温度的升高, 导电各向异性降低.

1.4 热性能

2004年, Kim等^[39]研究了电场作用下的玻璃纤维和陶瓷粒子在环氧树脂中取向后制备的复合材料的热膨胀系数. 结果发现, 玻璃纤维/环氧树脂复合材料的热膨胀系数是由纤维在聚合物基体中的取向决定的, 在平行于纤维取向方向上的热膨胀系数最小, 纤维随机排列的复合材料的热膨胀系数次之, 垂直于纤维取向方向上的热膨胀系数最大. 陶瓷粒子在环氧树脂中取向后, 复合材料各个方向上的热膨胀系数差别不大, 基本上一样.

2 电场诱导取向排列的机理

在电场作用下, 粒子在液体介质中受到多种力的作用, 如: 电场的极化作用、热运动、流体拉伸作用、重力、胶体的引力和斥力. 如果电场的极化作用占主导地位, 粒子将在液体介质中沿电场方向取向排列. 粒子的形状不一样, 它在电场作用下的运动情况也不一样. 如果粒子是球形颗粒, 它在电场作用下的运动方式为聚集、排列; 如果粒子是纤维状或者是片状, 在电场作用下的运动方式为取向、聚集、排列.

(1) 球形粒子. 粒子在电场作用下极化产生电偶极子, 形成电偶极矩, 粒子的电偶极矩为^[40]

$$P = E, \quad = 4 \ a^3 \text{Re}(\epsilon_1) \frac{\epsilon_2 - \epsilon_1}{2 + \epsilon_1} \quad (1)$$

式(1)中, ϵ_1 为极化率, E 为外加电场强度, a 为粒子的半径, ϵ_2 为粒子的介电常数, ϵ_1 为液体的介电常数. 电场作用下介质中两个极化的球形粒子之间的相互作用能为^[41]

$$U(r, \theta) = -(\mu^2 / r^3) (3 \cos^2 \theta - 1), \quad r \geq 2a \quad (2)$$

式(2)中, r 为粒子间的距离矢量, θ 为矢量 r 与电场 E 的锐角夹角, μ 为粒子的诱导偶极矩. 当 $\theta < 54.7^\circ$ 时, 粒子相互吸引; 当 $\theta > 54.7^\circ$ 时, 粒子相互排斥.

在施加外加电场之前, 粒子均匀地分散在液体介质中; 施加外电场之后, 粒子之间相互作用. 从式(1)可以得到, 当 $\theta = 54.7^\circ$ 时, 在以电场方向为轴心, $2a$ 为顶角的圆锥体顶点的粒子与圆锥内的粒子间相互吸引, 与圆锥体外的粒子相互排斥. 在外加电场的作用下, 粒子经过排列、聚集, 最后沿电场方向排列成链状.

(2) 片状或纤维状粒子. 在外加电场的作用下, 片状或纤维状的粒子在极化后形成电偶极矩 P . 这个电偶极矩可以正交分解为两部分, 一个是平行于纤维或者片平面的分量 (P_{\parallel}), 另一个是垂直于纤维或者片平面的分量 (P_{\perp}), 两个分量的大小由粒子的极化张量决定. 研究表明, 对纤维状或者是片状粒子而言, P_{\parallel} 远大于 P_{\perp} . 在外加电场的作用下, 粒子极化产生的偶极矩会对粒子作用一个扭力矩 N_E ($N_E = P \times E$). 在这个扭力矩的作用下, 纤维状或片状粒子克服介质的粘滞阻力矩而转动取向, 最终纤维状或者片状粒子平行于外加电场的方向取向.

3 电场诱导取向排列的影响因素

3.1 粒子取向排列

粒子在外加电场的作用下受到的极化作用力, 是由粒子和介质的介电常数或者电导率不一致而产生的, 它是粒子在介质中取向排列的动力. 粒子在电场作用下的取向排列是电场极化作用与粒子的热运动竞争的过程. 为了描述这一竞争过程, 引入无量纲参数 α , 把它定义为粒子在电场作用下的极化能与热能的比值. 有当 $\alpha > 1$ 时, 粒子可以在电场作用下取向排列^[42]. 即

$$\alpha = \frac{\epsilon_0 \epsilon_r a^3 (E)^2}{K_B T} \quad (3)$$

式(3)中, ϵ_0 为真空下的介电常数, a 为粒子的半径, ϵ_r 为介质的相对介电常数, E 为外加电场的电场强度, K_B 为布朗常数, T 为介质的绝对温度, α 为粒子的极化系数. 从式(1)~(3)可以看出, 影响粒子取向排列的因素, 主要是粒子的粒径、粒子的介电常数、介质的介电常数、外加电场强度、介质的温度.

3.2 电场的类型与强度

粒子无论在直流电场下或者交流电场下都可以产生取向排列. 但是当直流电场的电场强度很高时, 粒子会在介质中发生电泳, 粒子会在正电极或负电极聚集. 在直流电场的作用下, 粒子取向排列后导致电流增大, 介质温度升高和带电粒子活动能力增强, 电泳现象明显. 为了防止电泳现象的发生, 经常采用交流电场.

3.3 粒子的形状与尺寸

粒子的形状和尺寸对粒子的取向排列具有很大的影响. 从式(1)~(3)可以看出, 粒子的粒径越大, 粒子在电场下排列所需要的外加电场强度越大. 纤维、片状粒子具有很高的长径比或者径厚比, 它们的排列速度与球状粒子的排列速度差别很大. 由于空间位阻效应, 纤维状粒子的移动速度很慢, 导致纤维状粒子的取向排列不太完全. 片状粒子的特殊的形状, 使得它在电场作用下很容易发生取向, 而使得片的长轴(也就是片的平面)平行于电场方向.

3.4 介电常数

在式(1)~(3)中, 粒子的极化系数 α 表示为 $(\epsilon_r - 1) / (\epsilon_r + 2)$, 它的最大值为 1. 当粒子的介电常数为无穷大时, α 取得最大值 1. 因此, 粒子的介电常数对粒子取向排列的影响是有限的, 其影响小于粒子尺寸影响.

4 结束语

近年来, 电场诱导粒子的取向排列得到广泛的研究, 利用电场诱导技术可制备一系列的具有特殊性能和效应的复合材料. 这些复合材料往往表现出性能上的各向异性, 如光学性能、电学性能、机械性能等. 电场诱导粒子取向排列作为一种材料制备方法, 已应用于科学各前沿领域, 在现代尖端材料方面也必将发挥重要的作用.

参考文献:

- [1] VENU GOPAL G, KRAUSE S, WNEK G E. Modification of polymer blend morphology using electric fields[J]. Journal of Polymer Science, 1989, 27(12):497-501.
- [2] CHEN Y, SPRECHER A F, CONRAD H. Electrostatic particle-particle interactions in electrorheological fluids[J]. Journal of Applied Physics, 1991, 70(11):6796-6803.

- [3] HILL J C, VAN STEEN KISTE T H. Response times of electrorheological fluids[J]. Journal of Applied Physics, 1991, 70(3):1207-1211.
- [4] CHEN T Y, BRISCOE B J, LUCKHAM P F. Microstructural studies of electro-rheological fluids under shear[J]. Journal of the Chemical Society:Faraday Transactions, 1995, 91(12):1787-1794.
- [5] BONNECAZE R T, BRADY J F. Dynamic simulation of an electrorheological fluid[J]. Journal of Chemical Physics, 1992, 96:2183-2202.
- [6] MELROSE J R. Simulations of electrorheological and particle mixture suspensions:Agglomerate and layer structures[J]. Journal of Chemical Physics, 1993, 98:5873-5886.
- [7] CLERCX H J H, BOSSIS G. Many-body electrostatic interactions in electrorheological fluids[J]. Physical Review E, 1993, 48:2721-2738.
- [8] FU L, RESCA L. Electrical response of heterogeneous systems with inclusions of arbitrary structure[J]. Physical Review B, 1994, 49(10):6625-6633.
- [9] FU L, RESCA L. Exact treatment of the electrostatic interactions and surface effects in electrorheological fluids[J]. Physical Review B, 1996, 53(5):2195-2198.
- [10] ABE M, YAMAMOTO A, ORITA M, et al. Control of particle alignment in water by an alternating electric field[J]. Langmuir, 2004, 20:7021-7026.
- [11] YAMAMOTO K, AKITA S, NAKAYAMA Y. Orientation of carbon nanotubes using electrophoresis[J]. Japanese Journal of Applied Physics, 1996, 35:917-918.
- [12] YAMAMOTO K, AKITA S, NAKAYAMA Y. Orientation and purification of carbon nanotubes using ac electrophoresis[J]. Journal of Physics D:Applied Physics, 1998, 31:34-36.
- [13] CHEN X Q, SAITO T, YAMADA H, et al. Aligning single-wall carbon nanotubes with an alternating-current electric field[J]. Applied Physics Letter, 2001, 78(23):3714-3716.
- [14] KUMAR M S, KIM T H, LEE S H, et al. Influence of electric field type on the assembly of single walled carbon nanotubes[J]. Chemical Physics Letter, 2004, 383:235-239.
- [15] KAMAT P V, THOMAS K G, BARAZZOU K S, et al. Self-assembled linear bundles of single wall carbon nanotubes and their alignment and deposition as a film in a dc field[J]. Journal of American Chemical Society, 2004, 126:10757-10762.
- [16] TANAKA K, FUJIOKA Y, KUBONO A, et al. Electrically developed morphology of carbon nanoparticles in suspensions monitored by in situ optical observations under sinusoidal electric field[J]. Colloid Polymer Science, 2006, 284:562-567.
- [17] BORDEL D, PUTAUX J L, HEUX L. Orientation of native cellulose in an electric field[J]. Langmuir, 2006, 22:4899-4901.
- [18] HU Z H, FISCHBEIN M D, QUERNER C, et al. Electric-field-driven accumulation and alignment of CdSe and CdTe nanorods in nanoscale devices[J]. Nano Letters, 2006, 6:2585-2591.
- [19] PRASSE T, FLANDIN L, SCHULTE K, et al. In situ observation of electric field induced agglomeration of carbon black in epoxy resin[J]. Applied Physics Letter, 1998, 72:2903-2905.
- [20] SCHWARTZ M K, BAUHOFFER W, SCHULTE K. Alternating electric field induced agglomeration of carbon black filled resins[J]. Polymer, 2002, 43:3079-3082.
- [21] PRASSE T, CAVAILLE J Y, BAUHOFFER W. Electric anisotropy of carbon nanofibre/epoxy resin composites due to electric field induced alignment[J]. Composites Science and Technology, 2003, 63:1835-1841.
- [22] PARK C, ROBERTSON R E. Alignment of particles by an electric field[J]. Materials Science and Engineering A:Structural Materials Properties Microstructure and Processing, 1998, 257:295-311.
- [23] PARK C, ROBERTSON R E. Aligned microstructure of some particulate polymer composites obtained with an electric field[J]. Journal of Materials Science, 1998, 33:3541-3553.
- [24] MARTIN C A, SANDLER J K W, WINDLE A H, et al. Electric field-induced aligned multi-wall carbon nanotube networks in epoxy composites[J]. Polymer, 2005, 46:877-886.
- [25] CHEN Z, YANG Y L, WU Z G, et al. Electric-field-Enhanced assembly of single-walled-carbon nanotubes on a solid surface[J]. J Phys Chem B, 2005, 109:5473-5477.
- [26] TAKAHASHI T, MURAYAMA T, HIGUCHI A, et al. Aligning vapor-grown carbon fibers in polydimethylsi-

- loxane using dc electric or magnetic field[J]. Carbon, 2006, 44:1180-1188.
- [27] CHUNG J, LEE KH, LEE J, et al. Toward large-scale integration of carbon nanotubes[J]. Langmuir, 2004, 20:3011-3017.
- [28] CHUNG S, HWANG J, LEE J. Conductivity of single-walled carbon nanotubes deposited by composite electric-field guided assembly (CEGA) method[J]. Current Applied Physics, 2008, 8(6):803-806.
- [29] WANG H Q, ZHANG H Y, ZHAO W F, et al. Preparation of polymer/oriented graphite nanosheet composite by electric field-inducement[J]. Composites Science and Technology, 2008, 68:238-243.
- [30] BIANCA M I, VANDER Z, GER J M, et al. Alignment of rod-shaped gold particles by electric fields[J]. Physical Chemistry B, 1999, 103:57-60.
- [31] CHIRDON W M, O BRIEN W J, ROBERTSON R E. Diffuse reflectance of short-fiber-reinforced composites aligned by an electric field[J]. Dental Materials, 2006, 22:57-62.
- [32] CHIRDON W M, O BRIEN W J, ROBERTSON R E. Fraunhofer diffraction of short-fiber-reinforced composites aligned by an electric field[J]. Dental Materials, 2006, 22:107-111.
- [33] PARK C, ROBERTSON R E. Mechanical properties of resin composites with filler particles aligned by an electric field[J]. Dental Materials, 1998, 14:385-393.
- [34] NORMAN D A, ROBERTSON R E. The effect of fiber orientation on the toughening of short fiber-reinforced polymers[J]. Journal of Applied polymer Science, 2003, 90:2740-2751.
- [35] NORMAN D A, ROBERTSON R E. Rigid-particle toughening of glassy polymers[J]. Polymer, 2003, 44:2351-2362.
- [36] KIM G. Thermo-physical responses of polymeric composites tailored by electric field[J]. Composites Science and Technology, 2005, 65:1728-1735.
- [37] PRASSE T. Elektrisch leitfähige polymere funktions-und strukturverbundwerkstoffe auf der basis von kohlenstoff-nanopartikeln und-fasern[C]// PhD Thesis, Technical University Hamburg-Harburg, 2001.
- [38] JAROSLAV S, MILENA S, OTAKAR Q, et al. Electrically anisotropic materials: Polyaniline particles organized in a polyurethane network[J]. Polymer International, 1997, 44(5):283-287.
- [39] KIM G, SHKEL Y M. Polymeric composites tailored by electric field[J]. Journal of Materials Research, 2004, 19(1):1164-1174.
- [40] JONES T B. Dielectrophoretic force calculation[J]. Journal of Electrostatics, 1979, 6:69-82.
- [41] BÖTTCHER C J F. Theory of electric polarization [M]. New York: Elsevier, 1973.
- [42] GAST A P, ZU KOSKI C F. Electroheological fluids as colloidal suspensions[J]. Advances in Colloid and Interface Science, 1989, 30:153-202.

Review on the Orientation and Alignment of Particles Induced by Electric Field

WANG Hai-quan, CHEN Guo-hua

(College of Material Science and Engineering, Huaqiao University, Quanzhou 362021, China)

Abstract: As a driving field, the electric field plays an important role in designing materials. Under the inducement of the electric field, particles will be orientated and aligned to form ordered structure, resulting in materials with novel properties. This paper summarized the development of the studies on the orientation and alignment of particles induced by electric field.

Key words: electric field; orientation; alignment; mechanism

(责任编辑: 黄仲一 英文审校: 陈国华)