

# Elektromos térre érzékeny folyadékok és elasztomerek I.

FEHÉR József, SZILÁGYI András, VARGA Zsolt, FILIPCSEI Genovéva és ZRÍNYI Miklós\*

MTA-BME Lágú Anyagok Laboratóriuma, Budafoki út 8. 1111. Budapest, Hungary

## 1. Bevezetés

Az utóbbi évtizedben a számítástechnika és az anyagtudomány egyaránt látványos fejlődésen ment keresztül. Mindkét területen az információáramlás fontosságának felismerése hozta az áttörést. Kézenfekvőnek tűnik olyan anyagok kifejlesztése, amelyek a számítógéptől kapott információt „megértik”, majd tulajdonságaikat ennek megfelelően változtatják. A számítógéppel befolyásolható anyagi tulajdonságoknak határt szab az a kapcsolat, amit a számítógép és az anyag között létesíthetünk. Ezt az áttételt csak olyan hatások biztosíthatják, amelyek indukálásának és megszüntetésének sebessége összemérhető vagy nagyobb a vezérlés, valamint az anyagi tulajdonság változásának sebességénél. Szabályozástechnikai szempontból elektromos vagy mágneses tér alkalmazása tűnik a legkedvezőbbnek. Ezeket a tereket ugyanis számítógéppel vezérelt elektronikával pillanatszerűen kelthetjük, változtathatjuk és megszüntethetjük. Az intelligens anyagok megjelenése lehetőséget kínált a térerővel történő (érintkezésmentes) irányítás alkalmazására. Intelligens anyagoknak azokat a multifunkcionális anyagokat nevezzük, amelyek közvetlen környezetük fizikai, vagy kémiai állapotának egy vagy több jellemzőjét érzékelik, e jelzéseket feldolgozzák, majd pedig ezekre, állapotuk jelentős megváltoztatásával, gyors és egyértelmű választ adnak<sup>1,2</sup>.

A feladat szempontjából az intelligens anyagokat két nagy csoportra oszthatjuk. Az egyik csoportba tartoznak azok az anyagok, amelyek a természetes környezet változásaira (hőmérséklet, kémiai környezet, mechanikai hatás, fény stb.) reagálnak. A másik csoportba pedig azok, amelyek a változásokhoz szükséges információt a számítógépből elektronikus jel formájában kapják.

Az anyagi tulajdonságok számítógéppel történő befolyásolásához elektromos és/vagy mágneses térre érzékeny anyagok szükségesek. Az elektromos és a mágneses tér hatása általában néhány fémre erős, polimerekre és folyadékokra többnyire gyenge. Az egyre dinamikusabban fejlődő világunkban azonban a műanyagok, a polimerek, az elasztomerek és a kompozit anyagok a fémek felhasználását egyre nagyobb mértékben kiszorítják.

Önként adódik a kérdés, hogy hogyan lehetne a folyadékokat és/vagy a polimereket az említett terekre érzékennyé tenni. Ennek egy lehetséges módja: ötvözzük a szilárd és a folyadék halmazállapot tulajdonságait, olyan elasztomer előállításával, amelynek polimer mátrixa térre érzékeny és egyenletesen eloszlott részecskéket tartalmaz. Az elasztomer duzzasztófolyadék egy olyan elektrológiai (ER) vagy magnetoreológiai (MR) folyadék lehet, mely mikro- vagy nanoméretű, térre érzékeny részecskéket tartalmaz homogén eloszlásban. Külső tér nélkül a folyadékokra jellemző tulajdonságokat mutatnak, azonban

elektromos vagy mágneses térbe helyezve a folyadék folyási tulajdonságai jelentős mértékben megváltoznak. Homogén térben a tér irányába mutató láncszerű aggregátumokat képeznek, inhomogén térben pedig a részecskék a nagyobb térerő irányába elmozdulnak.

A polimer térhálóba zárt részecskék elmozdulása nem lehetséges, így a polarizált részecskékre ható, a nagyobb térerősség-gradiens irányába mutató erők érvényesülhetnek és az elasztomer vázát alkotó polimer molekulákra hatva, az elasztomer alakváltozását idézik elő. Alkalmasan megválasztott tér segítségével nyújthatók, hajlíthatók, forgathatók és összehúzhatók. Az alakváltozás jelentős mértékű és igen gyors lehet. Az elemi mozgások mindegyike könnyedén megvalósítható. Dinamikusan változó térben az elasztomer alakja periodikusan változik. Ez lehetővé teszi olyan új típusú gépek konstruálását, amelyek nem tartalmaznak súrlódásnak kitett alkatrészeket, új utat nyitva ezzel a lágú robottechnika vagy a lágú műszaki szerkezetek (például lágú és nedves dugattyúk, hengerek és szelepek) kifejlesztésére.

smert permittivitású gömb alakú nanorészecskével elektromos térben. Sajnos a valóságos esetekben, amikor számtalan részecske van szuszpendálva egy szigetelő folyadékban, nem könnyű előre megjósolni, hogy elektromos tér hatására milyen folyamatok játszódnak le a rendszerben, hiszen a részecskék sokféle alakúak és méretűek lehetnek; ezen kívül a részecskék a rájuk ható elektromos mezőt is torzíthatják.

## 2. Az elektromos mező hatása az anyagra

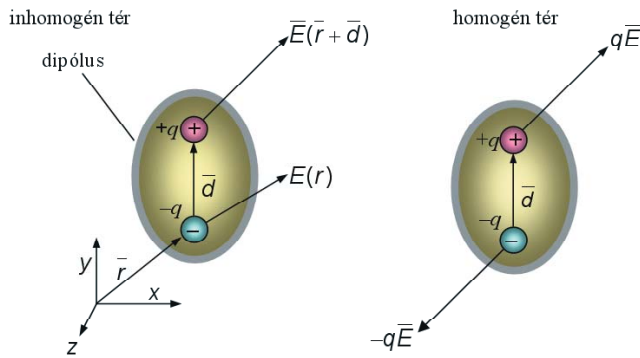
Ha az elektromos mező és az anyag kölcsönhatását vizsgáljuk, a próbatétel méretének csökkentésével egyre nehezebb a megfigyelhető jelenségek értelmezése. Az anyagtudomány alapproblémája, hogy a mikroszkopikus és a makroszkopikus törvényszerűségek között nem vonható egyértelmű párhuzam. A következőkben az időben állandó elektromos tér és a kolloid, vagy közel kolloid méretű részecskék közötti kölcsönhatással foglalkozunk.

Először nézzük meg, hogy mi történik, ha egyetlen részecskét teszünk ki az elektromos mező hatásának. Ha a részecskének van töltése, akkor igyekszik az ellentétes pólus felé elmozdulni. Ezt a jelenséget elektroforézisnek nevezzük.

Bonyolultabb a helyzet, ha a részecskének nincs töltése. Ekkor két eset lehetséges: a részecskének van eredő dipólusmomentuma, vagy a mező hatására a részecskében töltésszétválás következik be, indukált dipólus keletkezik.

\*Zrínyi Miklós, Tel.: +36-1-463-2119; Fax.: +36-1-463-3767; e-mail: zrinnyi@mail.bme.hu

A kérdés, tehát a következő, mi történik egyetlen elemi fizikai dipólussal, ha elektromos térbe helyezük? Legyen a dipólusban két ellentétes  $-q$  és  $+q$ , egymástól  $d$  távolságra  $E$  térerősségű elektromos térben az 1. ábrának megfelelően, ahol  $r$  a  $-q$  töltés helyvektora. Jelenleg semmit sem mondunk arról, hogy hogyan jött létre a tér, mindössze annyi kikötést teszünk, hogy a dipólus nem torzítja az elektromos mezőt.



1. Ábra. Az elemi dipólus inhomogén illetve homogén elektromos mezőben

Ha a mező inhomogén, akkor valószínű, hogy a  $+q$  és  $-q$  töltéseknél a térerősség különböző értékű, melynek eredményeként a dipólusra ható nettó erő ( $F$ ) nem zérus:

$$\vec{F} = q\vec{E}(\vec{r} + \vec{d}) - q\vec{E}(\vec{r}) \quad (1)$$

Az 1-es egyenlet egyszerűsíthető, ha  $|\vec{d}|$  értéke a mező inhomogenitásának jellemző dimenziójához viszonyítva kicsi. Ekkor az  $E$  térerősség vektort közelíthetjük vektoriális Taylor sorával:

$$\vec{E}(\vec{r} + \vec{d}) = \vec{E}(\vec{r}) + \vec{d}\nabla\vec{E}(\vec{r}) + \frac{1}{2}\vec{d}\vec{d}\nabla^2\vec{E}(\vec{r}) + \dots \quad (2)$$

Ha a másodfokútól kezdődő tagokat elhanyagoljuk, az 1-es és a 2-es egyenlet összevonásával a következő egyszerű egyenlethez jutunk:

$$\vec{F} = q\vec{d}\nabla\vec{E}(\vec{r}) \quad (3)$$

Ha  $|\vec{d}|$  úgy tart a nullához, hogy a  $\vec{p} \equiv q\vec{d}$  dipólusmomentum egy véges érték marad, akkor az infinitesimalisan kicsi elemi dipólusra ható erőt kapjuk eredményként:

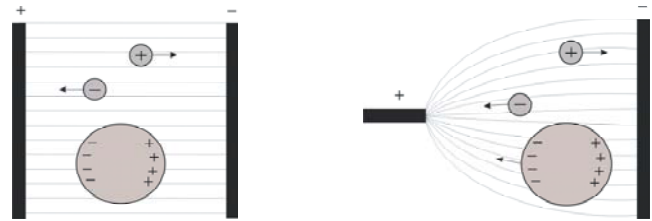
$$\vec{F}_{dip} = \vec{p}\nabla\vec{E} \quad (4)$$

A 4-es egyenletből kiolvashatjuk, hogy inhomogén elektromos térben egy elemi dipólusra olyan erő hat, amely a dipólust translációs mozgásra kényszeríti a nagyobb térerősség irányába, vagyis dielektroforézis következik be. A 4. egyenlet valójában az elemi dipólusra ható erő közelítése, mivel a dipólus véges méretű. Ez az úgynevezett dielektroforetikus közelítés, általában adekvát becslést jelent a dielektroforetikus erőre, hiszen gyakorlatban az elektródok mérete jóval nagyobb, mint a részecskék mérete, ami azt jelenti, hogy a részecskeméret sokkal kisebb léptékű skálán mozog, mint a mező inhomogenitása. Másrészt a dielektroforetikus közelítés gyakran szignifikáns hibához vezet, ha az elektromos mező inhomogenitása összemérhető a részecskék méretével<sup>3</sup>. Ebben az esetben, ugyanis a 2-es egyenletben szereplő nagyobb hatványkitevős tagokat is figyelembe kell venni.

Homogén elektromos mezőben az elemi dipólusra forgatónyomaték hat, amely igyekszik a dipólust a tér irányába elfordítani. Ez az erő ( $T$ ) két részből tevődik össze:

$$\vec{T} = \frac{\vec{d}}{2}q\vec{E} + \frac{-\vec{d}}{2}(-q\vec{E}) = q\vec{d}\vec{E} = \vec{p}\vec{E} \quad (5)$$

Vegyük észre, hogy az elemi dipólusra homogén elektromos térben ható forgató erő csak a térerősség vektortól függ, nem annak gradiensétől. Ezen erő fellépésének egyetlen feltétele, hogy a  $\vec{p}$  dipólusmomentum vektor ne legyen párhuzamos a térerősséggel. Tehát a fenti egyenlet jó közelítéssel használható inhomogén térben is, amíg a részecskék kicsik az elektromos mező inhomogenitásának léptékéhez képest. Az elektroforézis és a dielektroforézis jelenségét összehasonlítva azt a lényeges különbséget állapíthatjuk meg, hogy az elektroforézis az elektromos térerősség vektortól, a dielektroforézis pedig a térerősség vektor gradiensétől<sup>4</sup> függ (2. ábra). Másik fontos eltérés, hogy a dielektroforézishez inhomogén elektromos mezőre van szükség, az elektroforézis pedig homogén térben is megfigyelhető.



2. Ábra. A bal oldali ábrán az elektroforézis, a jobb oldali ábrán a dielektroforézis sematikus ábrája látható

A 4-es és 5-ös egyenletek semmit sem mondanak  $q$  dipólusmomentum vektor természetéről, pedig tudjuk, hogy ez a vektormennyiség lehet permanens és lehet, hogy az elektromos mező indukálta létrejöttét. Elsősorban az utóbbi esettel foglalkozunk, mivel nanorészecskékénél általában ez a gyakoribb. A következő feladat ilyenformán az effektív dipólusmomentum meghatározása egy permanens dipólussal nem rendelkező nanorészecskére. Képzeljünk el egy gömb alakú nem vezető nanorészecskét egy szigetelő folyadékban, például szilikonolajban, amelyet homogén elektromos tér hatásának teszünk ki. Az elektromos tér polarizálja a részecskét, azaz dipólusmomentumot indukál benne. Az effektív dipólusmomentum vektor,  $p_{eff}$  párhuzamos lesz az öt létrehozó mezővel, és képzeletben helyettesíthető egy olyan valódi dipólussal, amely ugyanazzal a dipoláris elektrostatikus potenciállal ( $\Phi_{dipólus}$ ) rendelkezik:

$$\Phi_{dipólus} = \frac{p_{eff} \cos \Theta}{4\pi\epsilon_1 r^2} \quad (6)$$

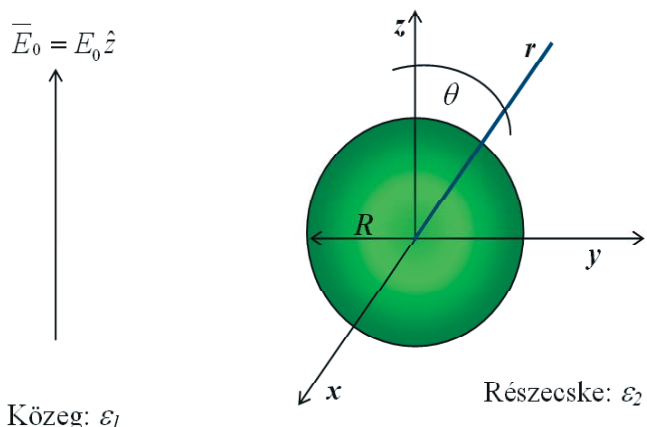
ahol  $\epsilon_1$  közeg permittivitása,  $r$  és  $\Theta$  a polárkoordináták. Legyen a részecske sugara  $R$ ,  $\epsilon_2$  a permittivitása,  $E_0$  a tér erőssége a 3. ábrának megfelelően.

Tételezzük fel, hogy a közegben nincs jelen szabad töltés, és a részecske nem torzítja az elektromos teret. A részecskén belüli és kívüli potenciálra a következő egyenleteket írhatjuk fel<sup>3</sup>:

$$\Phi_1(r, \Theta) = -E_0 r \cos \Theta + \frac{A \cos \Theta}{r^2}, \quad r < R \quad (7)$$

$$\Phi_2(r, \Theta) = -Br \cos \Theta, r > R \quad (8)$$

ahol  $A$  és  $B$  a határfeltételektől függő állandók.



Közeg:  $\epsilon_1$

Részecske:  $\epsilon_2$

3. Ábra. Gömb alakú szigetelő részecske homogén elektromos térben

Mivel a részecske és a közeg határfelületén (is) a potenciálnak, és az elektromos eltolás vektor normális komponensének folytonosnak kell lennie, a határfeltételek a következők lesznek:

$$\Phi_1(r = R, \Theta) = \Phi_2(r = R, \Theta) \quad (9)$$

$$\epsilon_1 E_{r1}(r = R, \Theta) = \epsilon_2 E_{r2}(r = R, \Theta) \quad (10)$$

ahol  $E_{r1} = -\partial\Phi_1/\partial r$  és  $E_{r2} = -\partial\Phi_2/\partial r$  az elektromos tér normális komponensei a részecskében és a folyadékban. A határfeltételek felhasználásával:

$$A = \frac{\epsilon_1 - \epsilon_2}{\epsilon_2 + 2\epsilon_1} R^3 E_0 \quad \text{és} \quad B = \frac{3\epsilon_1}{\epsilon_2 + 2\epsilon_1} E_0 \quad (11)$$

Tehát gömb alakú részecskére homogén elektromos térben az effektív dipólus momentum a következő egyenlettel adható meg:

$$\vec{p}_{eff} = 4\pi\epsilon_1 K R^3 E_0 \quad (12)$$

ahol  $K$  Clausius-Mosotti függvény.

A Clausius-Mosotti ( $K$ ) függvény értéke adja meg, hogy milyen mértékben és irányban polarizálható egy  $\epsilon_1$  permittivitású részecske  $\epsilon_2$  permittivitású fluidumban:

$$K(\epsilon_1, \epsilon_2) = \frac{\epsilon_2 - \epsilon_1}{\epsilon_2 + 2\epsilon_1} \quad (13)$$

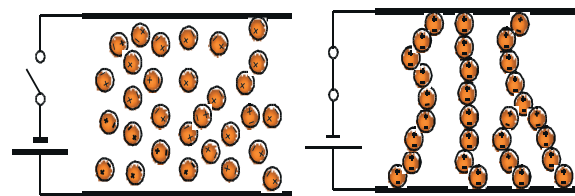
Ha  $\epsilon_2 > \epsilon_1$ , akkor  $K > 0$  és az effektív dipólusmomentum vektor ( $\vec{p}_{eff}$ ) azonos irányú az elektromos térerősség vektorral ( $\vec{E}_0$ ), ha  $\epsilon_2 < \epsilon_1$ , akkor  $K < 0$  és  $\vec{p}_{eff}$  és  $\vec{E}_0$  ellentétes irányú. Fontos még megjegyezni, hogy  $-0,5 \leq K \leq 1$ , tehát hiába növeljük a részecske és a közeg permittivitásának különbségét, ha az effektív dipólusmomentum értéke korlátozott.

Ideális esetben tehát meg tudjuk mondani, hogy mi történik egy ismert permittivitású gömb alakú nanorészecskével elektromos térben. Sajnos a valóságos esetekben, amikor számtalan részecske van szuszpendálva egy szigetelő folyadékban, nem könnyű előre megjósolni, hogy elektromos tér hatására milyen folyamatok játszódnak le a rendszerben, hiszen a részecskék sokféle alakúak és méretűek lehetnek; ezen kívül a részecskék a rájuk ható elektromos mezőt is torzíthatják.

### 3. Elektroreológiai (ER) folyadékok

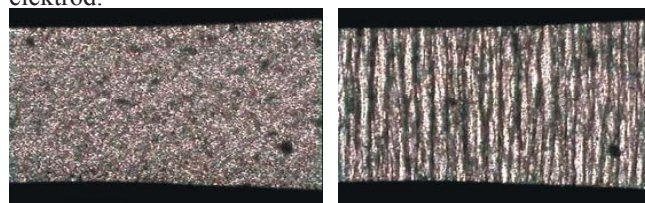
Az ER folyadékok többnyire olyan diszperziók, amelyek szigetelő folyadékban diszpergált szigetelő vagy félvezető részecskékből állnak. Az ER aktivitás nő a folyadék és a részecskék permittivitásának különbségével. Minél nagyobb ez a különbség, annál nagyobb aktivitásra számíthatunk<sup>5,6</sup>.

Az ER folyadékok egyik fő ismérve, hogy statikus körülmények mellett nagyfeszültségű elektromos térben az elektródok között száladosás figyelhető meg bennük, ami az elektromos polarizáció következménye. Erős elektromos tér hatására a részecskékben töltésszétválás következik be, polarizált dipólusok alakulnak ki, vagy az állandó dipólusmomentummal rendelkező részecskék a tér irányának megfelelően elfordulnak. A dipólusok egymás közötti, és a dipólusok és a tér közötti kölcsönhatás eredményeként láncok, szálak jöhetnek létre. A 4. ábrán ER folyadékból elektromos tér hatására kialakuló szálak, láncok sematikus ábrázolása látható. Az ábra bal oldala a tér nélküli rendezetlen állapotot mutatja, míg a jobb oldali kép a tér hatására kialakult rendezett szerkezetet szemlélteti.



4. Ábra. Nagyfeszültségű elektromos tér hatására az ER folyadékból kialakuló láncok sematikus ábrázolása

A száladosás bizonyítja, és megfigyelhetővé teszi az elektroreológiai aktivitást. Az 5. ábrán 12 m/m%-os anatóz ( $\text{TiO}_2$ ) diszperzió száladosása látható. A bal oldali képen elektromos tér nélkül, illetve a jobb oldali képen elektromos tér ( $E=6 \text{ kV/cm}$ ) jelenlétében. Az elektromos térben optikai mikroszkóppal készített felvételeken a képek alsó és felső részén látható fekete sáv a tárgylemezen elhelyezett nikkel elektród.

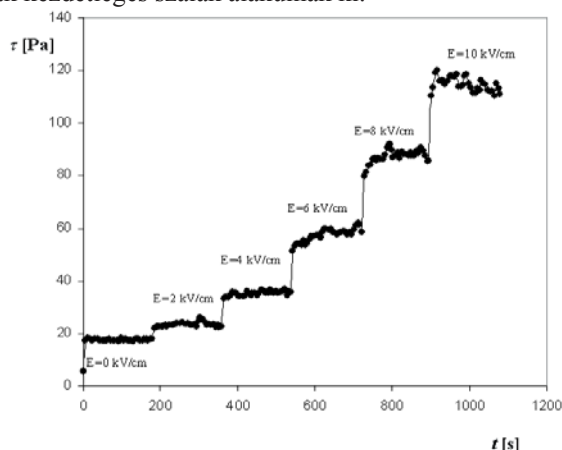


5. Ábra. Anatóz szilikon olaj közegű diszperziójának mikroszkópikus képe elektromos tér nélkül (bal oldal), illetve a jobb oldali képen elektromos tér ( $E=6 \text{ kV/cm}$ ) jelenlétében

A száladosás jelensége elektroreológiai módszerrel is tanulmányozható. E módszer segítségével az ER folyadék nyírófeszültségének változását követhetjük különböző erősségű elektromos teret alkalmazva. A 6. ábrán 20 m/m%-os anatóz diszperzió nyírófeszültségének változása látható az idő függvényében, lépcsősen növekvő térerősség során,  $5 \frac{1}{s}$  nyírósebességet alkalmazva.

Az elektromos térerősséget növelve az ER folyadék nyírófeszültsége jelentősen megnő, mely az elektromos tér hatására kialakult szálaknak köszönhető. 10 kV/cm feszültséget alkalmazva közel hétszer nagyobb nyírófeszültséget kell alkalmazni a kialakult szerkezet

megbontására, mint 2 kV/cm elektromos térben, ahol még csak kezdetleges szálak alakulnak ki.



6. Ábra. 20 m/m%-os anatóz diszperzió nyírófeszültség változása az időben, a térerősségnek 180 másodpercenként, 2 kV/cm-rel történő, lépcsős megváltoztatása során

#### 4. Elektromos térre érzékeny elasztomerek alakváltozásának vezérlése

Elektromos térre érzékeny elasztomereket elektroeológiai folyadékok felhasználásával állíthatunk elő. Ahhoz, hogy ezen elasztomerek fizikai kémiai tulajdonságait jellemezzük és megértsük elengedhetetlen az elektromos mező és a térre érzékeny részecske kölcsönhatásának ismerete.

Az elektroeológiai hatást felhasználva elektromos térre érzékeny poli(dimetil-sziloxán) gélek állíthatók elő<sup>7,8</sup>. A polimer térhálóba beágyazott anatóz részecskék külső elektromos tér hatására polarizálódnak és a nagyobb térerő irányába mozdulnának el, azonban a térháló megakadályozza a részecskék mozgását. E két ellentétes hatás eredményeként a külső szemlélő az elasztomer alakváltozását érzékeli. A 7. ábrán egy henger alakú elasztomer egyenáramú elektromos térben történő alakváltozása látható.



7. Ábra. Anatóz töltőanyagot tartalmazó elasztomer alakváltozása inhomogén, egyenáramú elektromos térben

A 7. ábrán látható viselkedés megfelel a várakozásoknak, hiszen a gömb alakú elektród felé haladva az elektromos tér inhomogenitása nő, tehát a dielektroforetikus erők a gömb felé mutatnak. Az elasztomer felső részének elmozdulását a gravitáció segíti, míg az alsó rész hajlását gátolja. Ha a részecskékre ható dielektroforetikus erő hatása dominál, akkor a részecskék igyekeznek a Clausius-Mossotti függvénynek megfelelően, a nagyobb inhomogenitás irányába elmozdulni. A dielektroforetikus erő átvődik a polimer vázra és makroszkopikus mozgást eredményez<sup>9</sup>.

Az elektromos térre érzékeny elasztomerek analógiájára mágneses térre érzékeny elasztomerek is előállíthatók. Ezekről következő közleményünkben számolunk be.

#### Köszönetnyilvánítás

A szerzők köszönetüket fejezik ki az OTKA T038228 és F046461, a GVOP-3.2.2.-2004-07-0006/3.0, valamint az NKFP 3/043/2001 szám alatt nyilvántartott támogatásaiért.

#### Hivatkozások

1. Gandhi, M. V.; Thompson, B. S. *Smart Materials and Structures*, Chapman & Hall: New York, **1992**.
2. Zrínyi, M. *Magyar Tudomány* **1999**, 6, 697-703.
3. Pohl H. A. *Dielectrophoresis*, Cambridge University Press: Cambridge, **1978**.
4. Jones T. B. *Electromechanics of Particles*, Cambridge University Press: New York, **1995**.
5. Nakano M.; Koyama K., Eds.; *Electro-Rheological Fluids, Magneto-Rheological Suspensions and Their Applications*, World Scientific Publishing: Singapore, **1997**.
6. Thao R.; Roy G. D., Eds.; *Electrorheological Fluids*, World Scientific Publishing: Singapore, **1994**.
7. Zrínyi, M.; Szabó, D.; Filipcsei, G.; Fehér, J. *Electric and Magnetic Field Sensitive Smart Polymer Gels*, Osada, Y.; Khokhlov, A., Eds.; *Polymer Gels and Networks*, Marcel Dekker, Inc.: New York, **2002**; Chapter 11, 309-355.
8. Zrínyi, M.; Fehér, J.; Filipcsei, G. *Macromolecules* **2000**, 33(16), 5751-5753.
9. Crowley, J. M. *Fundamentals of Applied Electrostatics*, John Wiley & Sons: New York, **1985**.

#### Electric Field Sensitive Fluids and Elastomers I.

Today it is one of the challenging tasks is to manufacture and characterize new multifunctional materials possessing "intelligence" at the material level. We refer material intelligence in terms of three main functions: sensing changes in environmental conditions, integrating the sensed information and finally making judgment by moving away from or to the stimulus. The innovative functions of these new materials are in many respects similar to living organisms.

The current generation of intelligent materials can be divided into two main parts: Hard and dry materials such as metals, ceramics and plastics. The other class includes soft and wet materials like electrorheological fluids, magnetic fluids and polymer gels.

Attempts at developing stimuli-responsive gels for technological purposes are complicated by the fact that structural changes, like shape and swelling degree changes that occur, are kinetically restricted by the collective diffusion of chains and the friction between the polymer network and the swelling agent. This disadvantage often hinders the effort of designing optimal gels for different applications.

A new driving mechanism was discovered to induce deformation and movement of neutral polymer gels in non-conducting medium. The main idea was to incorporate finely distributed colloidal particles responding to electric field into a swollen network. Since the particles can not leave the gel matrix, so that all of the forces acting on the particles are transmitted directly to the polymer chains resulting in either the locomotion or the deformation of the gel. Bending of weakly crosslinked poly(dimethyl siloxane) gels containing finely distributed TiO<sub>2</sub> particles has been studied in silicon oil. Under electric field these gels undergo a significant and quick bending. Scaling down the geometry may provide a new principle of building soft micromechanical actuators.