

磁敏智能软材料及磁流变机理

许阳光^{1,†} 龚兴龙^{2,††} 万 强¹ 刘太祥³ 宣守虎²

¹ 中国工程物理研究院总体工程研究所, 绵阳 621999

² 中国科学技术大学近代力学系, 合肥 230027

³ 中国工程物理研究院激光聚变研究中心, 绵阳 621900

摘 要 磁敏智能软材料是一类将微米或纳米尺度的磁性颗粒分散在不同基体中制备而成的多功能复合材料。由于其流变性能在外磁场的调控下可以实现连续、快速、可逆的改变, 因此在建筑、振动控制和汽车工业等领域得到了广泛地应用。本文首先介绍了磁敏智能软材料发展历史及分类, 分析了不同种类的磁敏智能软材料的特点和存在的科学问题; 然后从实验和理论两个方面讨论了磁流变机理的研究现状; 最后从实际应用的角度对这类材料未来的发展方向进行了展望。

关键词 磁敏智能软材料, 磁流变机理, 磁偶极子理论, 力磁耦合

中图分类号: O37 文献标识码: A DOI: 10.6052/1000-0992-15-010

收稿日期: 2015-03-02; 录用日期: 2015-06-10; 在线出版日期: 2015-06-24

[†] E-mail: 412xuyg@caep.cn

^{††} E-mail: gongxl@ustc.edu.cn

引用方式: 许阳光, 龚兴龙, 万强, 刘太祥, 宣守虎. 磁敏智能软材料及磁流变机理.

力学进展, 2015, 45: 201508

Xu Y G, Gong X L, Wan Q, Liu T X, Xuan S H. Magneto-sensitive smart soft material and magnetorheological mechanism. *Advances in Mechanics*, 2015, 45: 201508

© 2015《力学进展》版权所有

1 引言

智能材料是一类模仿天然生物材料的复合材料,能够对内部或外界激励(力、热、电、光、声、磁、化等)做出响应,并实时地改变自身的一种或多种性能参数来适应变化的环境(杜善义等 2001, 姜德生 & Richard 2000, 姚康德 & 成国祥 2002). 日本和美国的科学家分别于 20 世纪 80 年代末期提出了智能材料的概念,此后关于智能材料的报道越来越多,其应用范围也越来越广,目前已发展成为材料科学中一个重要的研究方向. 由于单一的均质材料很难同时具备多种功能,故一般将分别具备感知、驱动和控制功能的材料根据需要按照某种特定方式组装在一起,使之成为具备集多种智能特性于一身的新型复杂材料体系. 智能材料具有包含多种组分的多级结构层次,而每种组分都具有不同的特性及微结构,不同的组分之间还存在着耦合效应,这使得智能材料可以对激励信号做出非常复杂的响应. 智能材料本身具备一套能量传递和存储机制,一般通过物质和能量的传输动态调节对外界适应能力,进而实现其类似于生物材料活性的功能. 智能材料有多种分类方式,按照来源可以分为无机非金属系智能材料,金属系智能材料和高分子系智能材料. 按照功能分类,智能材料一般包括压电材料、光导纤维、形状记忆材料、智能高分子材料、磁(电)致伸缩材料、磁(电)流变材料等(姜德生 & Richard 2000). 实际的材料体系可能同时具备多种功能,可以被分为不同的智能材料类型.

磁敏智能软材料(也被称为磁流变材料)是一类多功能复合材料,通过将微米或纳米级的软磁性颗粒分散在不同种类的载体中制备而成. 由于其流变性能可以随外加磁场连续、快速、可逆地变化,磁敏智能软材料在建筑、振动控制和汽车工业等领域得到了广泛地应用并引起了越来越多的关注(Carlson & Jolly 2000). 根据磁敏智能软材料在无外加磁场条件下的物理状态和基体的种类,目前可将其大致分为磁流变液(magnetorheological fluids, MRFs)、磁流变弹性体(magnetorheological elastomers, MREs)和磁流变胶(magnetorheological gels, MRGs)等. 不同种类的磁敏智能软材料是在不同的历史时期针对不同的实际应用或解决不同的物理问题发展起来的,彼此在性能上互补,很难完全替代对方. 本文将分别针对不同种类的磁敏智能软材料进行简单介绍,讨论为研究这类材料的磁流变机理进行的实验和理论方面的工作,最后从应用需求的角度对这类材料的未来发展方向进行展望.

2 磁敏智能软材料的发展现状分析

2.1 磁流变液

磁流变液是最早发展起来的一类磁敏智能软材料,一般是由微米级的铁磁性颗

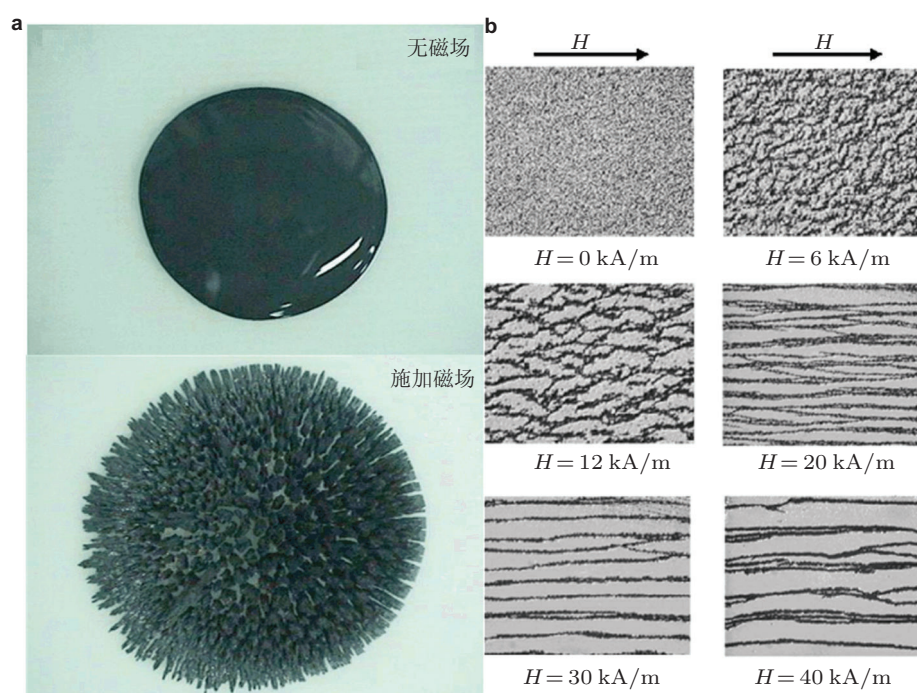


图 1

(a) 无磁场和有磁场条件下磁流变液的实物图 (Lee & Jiang 2011) 以及 (b) 在不同磁场条件下磁流变液的微结构演化图 (Lloyd et al. 2007)

粒、非磁性液体以及一些添加剂混合制备而成的颗粒悬浮材料体系。施加磁场后, 磁流变液会迅速地 (几微秒的时间内) 从类似于牛顿流体的液态转变成类固态 (如图 1a 所示) (De Vicente et al. 2011b)。材料内部的磁性颗粒也会在磁场力驱动下从无磁场时的随机分布向有磁场时的有序排列转变, 且微结构的排列情况与外加磁场的强度有关, 即更大的磁场会使磁流变液微结构的有序化程度更高, 最终会形成沿着磁场方向的稳定的链状 (或柱状) 结构 (如图 1b 所示) (Lloyd et al. 2007)。从宏观流变学测试结果来看, 磁流变液在有磁场条件下表现出 Bingham 塑性流体行为, 有着明显的屈服应力且最大屈服应力已经超过了 100 kPa (Phule 1998)。另外, 磁流变液的表现黏度在磁场的调控下可以发生几个数量级的变化, 表现出典型的磁流变效应 (此处是指狭义的磁流变效应, 即外磁场引起的流变性能改变量与无磁场时流变性能的比值)。磁流变液的这些优异特性使得它们在要求主动振动控制或扭矩传递的力学系统中有着十分重要的应用价值 (De Vicente et al. 2011b)。然而, 由铁磁性颗粒与基体之间的密度差造成的颗粒沉降性问题成为阻碍磁流变液发展的瓶颈之一。为了克服颗粒沉降并解决

颗粒在基体之中聚集后造成的再分散问题 (Phule et al. 1999), 人们提出了多种解决方案. 总的来讲, 这些解决方案可以从颗粒和基体的角度被分成两大类.

羰基铁粉颗粒由于其高饱和磁化强度 ($\mu_0 M_s = 2.1 \text{ T}$) 和低矫顽力成为制备磁流变液的理想对象, 但用其制备的磁流变液存在严重的颗粒沉降问题. 为了在性能和稳定性之间取得平衡, 人们不得不舍弃羰基铁粉优异的磁学性能而选择其他可显著改善磁流变液沉降性能的磁性材料来替代. 减小磁性颗粒尺寸是一种提高磁流变液稳定性的有效方法. 由于布朗运动和范德华力的作用, 亚微米或纳米级的颗粒在非磁性液体中比微米级的颗粒有着更好的稳定性. 特别地, 当完全采用纳米尺寸的铁磁性颗粒作为分散相制备而成的颗粒分散体系被称为磁性液体 (magnetic fluids) 或铁流体 (ferrofluids). 铁流体中每个纳米铁磁颗粒均包含单一磁畴并且由于布朗运动完全随机分散在基体中, 从而极大地改善了颗粒沉降问题. 然而, 即使在很强的磁场作用下, 铁流体仍然保持液体状态, 从而使得铁流体不可能具有很高的磁致屈服应力. 另外, 由纳米尺寸引起的颗粒聚集问题 (或者说撤去磁场后颗粒的再分散问题) 也成为促进铁流体进一步发展的新的挑战 (Gollwitzer et al. 2009, Holm & Weis 2005, Rinaldi et al. 2005). 另一方面, 采用纤维状或棒状的磁性材料作为分散相也被认为是改善磁流变液沉降问题及磁流变性能的有效手段 (Bell et al. 2008, Lopez-Lopez et al. 2007). 除了改变颗粒的尺寸和形状, 还可以对磁性颗粒表面进行修饰形成具有核壳结构的分散相. 这种核壳结构不仅减小了颗粒密度而且增加了颗粒之间的静电排斥力, 从而提高了磁流变液的稳定性和再分散性. 由于颗粒表面被高聚物包覆, 也提高了磁性颗粒的抗氧化性 (De Vicente et al. 2011b, Park et al. 2010, Sedlacik et al. 2010). 韩国的 Choi 研究组在通过对磁性颗粒表面包覆进而提高磁流变液稳定性方面做了大量的工作并取得了很大的进展, 图 2 是在羰基铁粉颗粒表面包覆各种高聚物的微结构图 (Cho et al. 2004, Choi et al. 2006, Choi et al. 2007, Fang & Choi 2007, Fang et al. 2010, Jiang et al. 2005).

将亚微米或纳米级的铁磁性颗粒 (例如碳纳米管、亚微米和纳米尺度的羰基铁粉、锻制氧化硅、有机黏土、铁磁性棒状 $\text{Co-}\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 和 CrO_2 等) 作为添加剂分散到传统磁流变液中改变连续相基体的性能成为兼顾磁流变液稳定性和性能的一种新思路 (Chin et al. 2001, Iglesias et al. 2012, Lim et al. 2004a, 2004b, Lim et al. 2005, Park et al. 2010, Trendler et al. 2005, Wereley et al. 2006). Guerrero-Sanchez 等 (2007) 将氧化铁粉末及纳米级的铁磁颗粒分散在不同黏度的离子液体中制备了一系列的新型磁流变液. 由于离子的存在, 分散相的沉降率和磁流变效应都得到显著的改善. 但是和对颗粒改性的方案相比, 这种对连续相基体的改性也只能使磁流变液的沉降问题得到一定程度的改善. 为了彻底解决颗粒沉降问题, 人们后来用橡胶等高聚物完全替代非磁性液体连续相, 于是出现了即使在无磁场环境下也完全呈固态的磁流变弹性体.

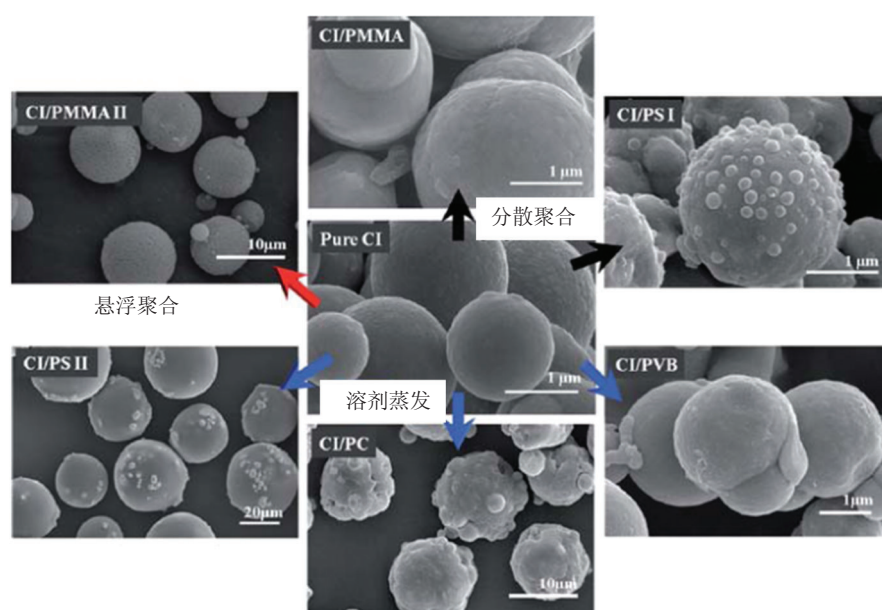


图 2

纯碳基铁粉颗粒及其被各种高聚物包覆后的 SEM 图 (Park et al. 2010)

2.2 磁流变弹性体

磁流变弹性体继承了磁流变液的磁敏特性, 但是其工作原理和应用范围与磁流变液相比都有了很大的差异. 磁流变弹性体的磁性颗粒在制备完成后就被固化在基体中, 施加磁场后颗粒无法自由移动, 无法发生磁流变液的“相变”现象, 因此其力学性能也无法像磁流变液那样随着磁场的改变发生巨大的变化. 磁流变弹性体主要是在屈服前阶段通过磁场改变其阻尼和模量来实现智能控制; 而在屈服后阶段的磁场可控的黏度和屈服应力是磁流变液的主要应用机理 (陈琳 2009). 由于磁流变弹性体的磁性颗粒可以被“固化”在基体中, 可以在橡胶基体硫化过程中通过施加外部磁场使颗粒在磁场力作用下沿着磁场方向形成有序排列的链状 (或柱状) 微结构, 硫化完成后这种取向化的颗粒微结构也可以被保留在基体中, 进而制备出各向异性的磁流变弹性体 (即磁流变弹性体的预结构化过程). 图 3 是不同预结构化磁场强度下的磁流变弹性体的微结构图, 可以看出在预结构化过程中施加磁场后确实可以制备出具备链状结构的各向异性材料, 而且链状结构可以通过预结构化时的磁场强度进行调控: 磁场越大, 颗粒聚集程度越高, 各向异性程度也越高. 进一步的磁流变性能表征表明, 各向异性程度越高, 其磁流变效应也就越高 (Chen et al. 2007). 目前为止, 多种不同的橡胶材

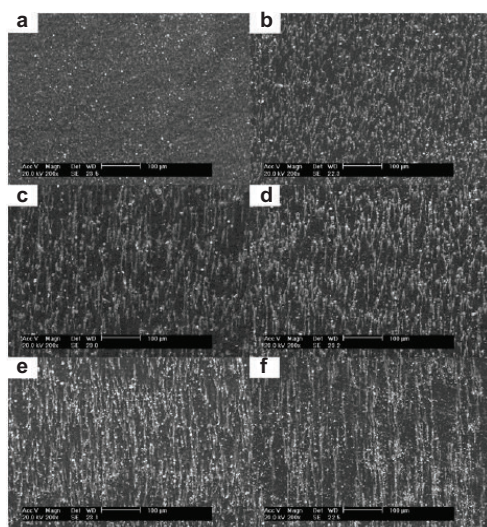


图 3

不同预结构化磁场强度下制备而成的磁流变弹性体的 SEM 图 (Chen et al. 2007): (a) 0 mT; (b) 200 mT; (c) 400 mT; (d) 600 mT; (e) 800 mT; (f) 1 000 mT

料都被尝试用来作为磁流变弹性体的基体, 橡胶基体本身的性能差异使得不同橡胶基体的磁流变弹性体在性能上也表现出很大的差别. 硅橡胶由于本身较柔软, 可以制成具有较小零场模量的磁流变弹性体而被广泛应用 (Andre et al. 2013, Bellan & Bossis 2002, Li et al. 2009, Stepanov et al. 2007, Zhou 2003). Gong 等 (2005) 报道了一种硅橡胶基磁流变弹性体, 其磁流变效应达到了 878%. 但是这种磁流变弹性体的磁致储能模量并不大 (3 MPa), 高的磁流变效应主要来自于低的零场模量 (0.34 MPa), 而且其机械性能较差, 很难满足很多实际应用的要求. 最近, Chertovich 等 (2010) 报道了一种新型的硅橡胶基磁流变弹性体. 同样地, 虽然磁流变效应高达 41 900%, 但是其磁致效应也并不明显 (当磁场从 0 mT 变化到 300 mT 时, 其储能模量只能从 0.001 MPa 增加到 0.42 MPa). 可以看出, 在这种情况下只关注磁流变效应已没有太大意义, 理想的磁流变弹性体材料应该同时具有较高的磁致模量和相对磁流变效应. 天然橡胶因具有良好的耐老化性和较高的机械性能也得到了研究人员的重视 (Shen et al. 2004, Gong et al. 2007, Chen et al. 2008). 特别地, Chen 等 (2007) 通过添加增塑剂的方法使得天然橡胶基磁流变弹性体的磁致储能模量达到了 3.6 MPa 同时其相对磁流变效应为 133%. 与硅橡胶基磁流变弹性体相比, 天然橡胶基磁流变弹性体的相对磁流变效应就要小得多. 另外, 聚氨酯橡胶 (Boczkowska et al. 2007, Bocakowska et al. 2009, Fuchs et al. 2007, Furukawa et al. 2005, Mitsumata & Ohori 2011, Wei et al. 2010a, Wu et al. 2009, Wu et al. 2010, Wu et al. 2012)、顺丁橡胶 (Sun et al. 2008)、丁腈橡胶 (Lokander & Stenberg

2003a, 2003b) 和聚丙烯与 SEBS 共混的热塑性弹性体 (Zajac et al. 2010) 等也被尝试用来制备磁流变弹性体. 虽然颗粒沉降问题得到彻底解决, 但磁致效应和相对磁流变效应在磁流变弹性体中互相制约, 很难满足工程应用的要求. 另外, 由于磁性颗粒被固化在橡胶基体中, 也使得磁流变弹性体失去了类似于磁流变液中由于颗粒微结构可随磁场迅速转变的特性, 这就降低了磁场调控的灵活性. 为了寻求同时具备高的磁致效应和相对磁流变效应并且相对稳定的面向工程应用的理想磁流变材料, 就需要摒弃传统磁流变材料的制备思路, 重新设计新的磁敏智能材料体系.

2.3 磁流变胶

磁流变胶是一种介于磁流变液和磁流变弹性体之间的新型磁敏智能软材料. 磁流变胶的连续相是一种介于液体和弹性体之间的高分子凝胶体系, 因此即使是在无外加磁场的条件下磁流变胶也具有典型的黏弹性特征. 磁流变胶的概念在 1995 年由日本的 Shiga 等 (1995) 最早提出, 他们将磁性颗粒分散在硅凝胶基体中制备了一系列不同颗粒含量的磁流变胶并对其磁致黏弹性行为及微结构进行了研究. 根据其在无磁场条件下的物理状态, 磁流变胶又可以被分为类液态胶和类固态胶两类.

类液态的磁流变胶实际上可以看成一种将少量高分子材料作为添加剂的特殊的磁流变液. 高分子材料可以在基体中形成网络结构改变磁性颗粒的表面性能及颗粒之间的相互作用, 大大减缓磁性颗粒的沉降速度从而提高了磁流变胶的沉降稳定性 (Tiraferrì et al. 2008). Wilson 等 (2002) 分别以有机硅聚合物凝胶和聚氨酯为基体制备了不同的磁流变材料体系. 他们发现通过调节高聚物的交联度和溶剂的稀释程度, 可以将材料的物理状态从液态变成凝胶态甚至固态. 随后, Fuchs 等 (2004) 对这两种不同基体的类液态磁流变胶的沉降稳定性和磁流变性能进行了表征. 研究结果表明硅凝胶基的磁流变胶有较低的零场黏度和更高的剪切屈服应力, 而聚氨酯基的磁流变胶则具有更好的沉降稳定性. 另外他们还尝试将磁性颗粒分散在交联的共聚型聚酰亚胺和超分子聚合物凝胶中并研究了这些高分子基磁流变胶的沉降稳定性和磁流变性能 (Fuchs et al. 2005, Hu et al. 2006). Wei 等 (2010b) 以不同摩尔比的聚丙二醇和甲苯二异氰酸酯为原料合成了不同的聚氨酯基体, 并以此为基础制备了一系列的聚氨酯基磁流变胶. 流变性能测试结果表明通过改变聚氨酯基体中软硬段比例可以控制材料的动态和静态剪切屈服应力. 与磁流变液相比, 除了提高颗粒的沉降稳定性, 高聚物材料的加入也提高了类液态磁流变胶的屈服应力. 由于高聚物材料的多样性, 在磁流变胶中还可以实现零场黏度可控的目标. 但高聚物同时也增大了磁性颗粒在基体中运动的阻力, 降低了磁流变胶的响应速度, 而颗粒沉降问题在这种类液态的磁流变胶中也尚未得到彻底解决.

严格来讲, Shiga 等 (1995) 最先制备的磁流变胶就是一种类固态磁流变凝胶。类固态磁流变胶的最大特点是不存在颗粒沉降问题, 但由于基体并不是橡胶类的以弹性为主的材料, 因此并不能将其划分为磁流变弹性体。Zrinyi 等 (2000) 将磁性颗粒分散在化学交联的 NIPA 和 PVA 水凝胶中, 并研究了磁场和温度对这种激励响应凝胶的影响。Wu 等 (2011) 也通过循环冷冻解冻法制备了物理交联的 PVA 磁流变胶, 这种新型的磁流变凝胶可以像磁流变弹性体一样将经过外加磁场作用取向化的链状颗粒结构“固化”在 PVA 基体之中, 其拉伸强度, 断裂伸长率及磁流变效应都达到了较高的水平。Mitsumata 等 (2009a, 2011, 2012) 制备了一系列添加了卡拉胶的磁流变胶并研究了不同磁性颗粒对其磁流变性能的影响。特别地, 他们在将钡铁氧体和氧化铁颗粒作为分散相时发现了负磁流变效应。进一步分析认为这种负磁流变效应和颗粒的分散构型相关。由于剩磁作用使得钡铁氧体和氧化铁颗粒在基体中聚集形成了网络结构, 而磁场的施加会破坏这种网络结构从而减小了其动态模量。包含钡铁氧体的磁流变胶的储能模量降低了 0.1 MPa 量级而包含氧化铁颗粒的磁流变胶的储能模量降低了 0.01 MPa 量级, 负磁流变效应的差异来自于两种类型颗粒剩磁不同 (Mitsumata et al. 2008, 2009)。An 等 (2010, 2012a, 2012b, 2012c) 以三嵌段共聚物 SEBS 和矿物油为基体制备了相对磁流变效应高达 6000% 的新型磁流变凝胶体系并系统地研究了其磁流变性能。虽然这种磁流变胶的磁致储能模量最高只有 200 kPa 左右, 但是由于其微结构的磁场可控性以及微结构演化会引起宏观力学性能发生改变的特征使得这种类固态磁流变胶越来越多地引起了人们的重视。虽然不能直接观察到添加了 SEBS 的磁流变胶的类似的演化过程, 但是 An 等 (2012c) 从宏观流变学性能的相似性推断磁流变胶中的颗粒演化也遵循着与磁流变液相同的演化规律。Xu 等 (2011) 还报道了一种通过将微米级的铁磁性颗粒分散在塑性的聚氨酯基体中制备而成的新型类固态磁流变胶并将其命名为磁流变塑性体。如图 4a 所示, 这种材料在常温无磁场条件下类似于橡皮泥, 可以被改变成任意形状并保持塑性变形状态。材料会在磁场力作用下沿着磁场方向发生变形, 形成如图 4b 所示的结构。进一步微结构表征表明, 外磁场可以使得内部颗粒从随机分散状态形成链状取向结构 (图 4c 和 图 4d) 并且在撤去磁场后这种取向化结构可以继续保持 (Gong et al. 2012b)。相比磁流变弹性体, 这种材料具备更高的磁流变性能: 最高磁致模量达到 6.54 MPa; 相对磁流变效应为 532%。总之, 这些新型的一类固态磁流变胶与传统磁流变材料相比最大的特点就是: 颗粒在外加磁场作用下可以重新聚集并形成链状或柱状的取向化结构, 而当磁场撤去后取向排列的颗粒链可以继续保留在基体中。这种独特的特征使这种类固态磁流变胶同时具备了磁流变液和磁流变弹性体的优点 (颗粒可移动性和取向颗粒结构的“固化”性能), 对于磁流变材料的机理研究及其在更大范围内的应用都具有重要的意义。

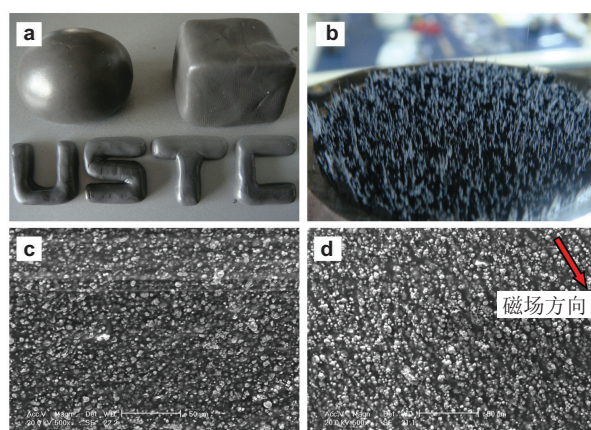


图 4

磁流变塑性体在 (a) 无磁场和 (b) 有磁场条件下的实物图 (Xu et al. 2011); 磁流变塑性体在 (c) 无磁场和 (d) 有磁场条件下的 SEM 图 (Gong et al. 2012b)

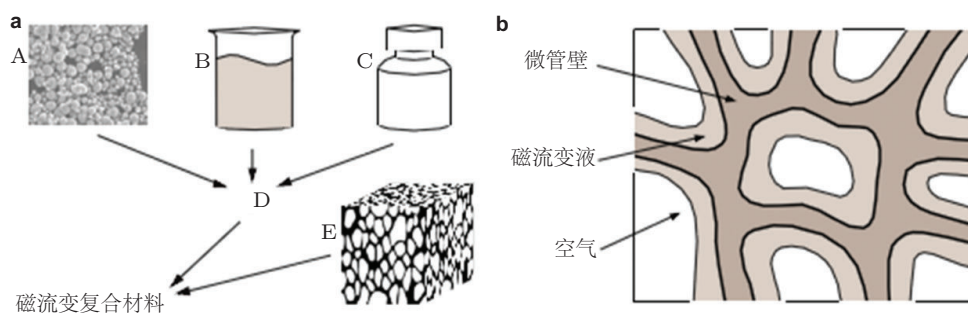


图 5

(a) 磁流变泡沫的制备流程: 磁流变泡沫是将磁流变液 D 注入多孔材料 E 中制备而成, 而磁流变液 D 是由羰基铁粉颗粒 A, 载液 B 和添加剂 C 混合而成; (b) 泡沫内部的微结构: 微管壁由磁流变液包覆, 而其他空间则充满空气 (Kaleta & Lewandowski 2007)

2.4 其他磁流变材料

除了上述几类最常见的磁流变材料, 文献中还报道了一些特殊的磁流变材料. 这些磁流变材料都是从提高性能和稳定性的角度出发而设计出来的. 磁流变泡沫 (MR foams) 材料一般是指将磁流变液注入到多孔泡沫基体中制备而成的类固态复合材料 (如图 5 所示), 通过磁场控制磁流变液的流变性能从而达到改变整个材料模量等性能的目的 (Carlson & Jolly 2000, Kaleta & Lewandowski 2007, Maranville & Ginder 2005, Zielinski & Rak 2010). 由于特殊多孔结构的存在, 磁流变泡沫具有重量轻, 磁流变效应

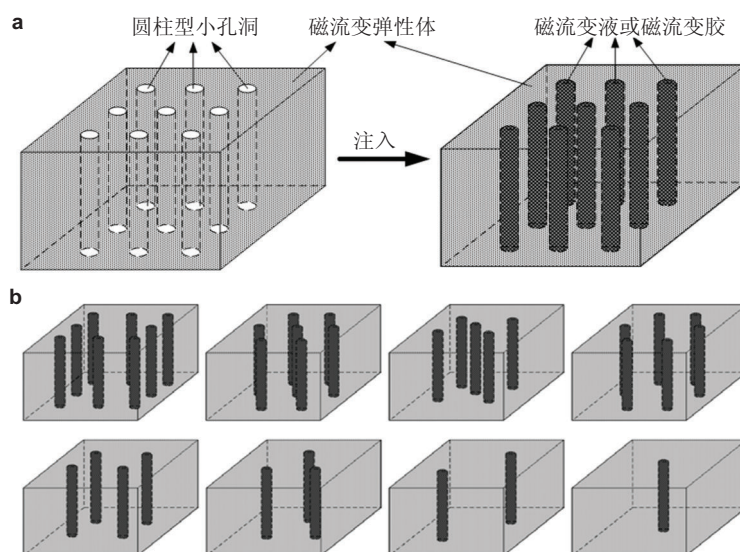


图 6

(a) 在磁流变弹性体中灌注磁流变液和液态磁流变胶示意图; (b) 孔洞在磁流变弹性体样品中分布示意图 (Zhang et al. 2007)

可调和吸音性能良好等诸多优点 (Gong et al. 2013). 受此启发, Zhang 等 (2010) 将磁流变弹性体中钻出不同数量的孔洞并将磁流变液和类液态磁流变胶分别注入这些孔洞中 (如 图 6 所示), 同时测试了这两种复合材料的动态力学性能. 测试结果表明, 这两种新颖的复合磁流变材料的初始模量都要高于磁流变液和磁流变胶, 而其磁流变效应则要高于磁流变弹性体. 此外, 其性能还可以通过改变孔洞数量 (也就是不同组分间的体积比) 进行调节.

为了解决磁流变液的沉降问题, Park 等 (2011) 用一种商用油脂替代磁流变液中的液态基体制备成一种具有良好抗沉降性能的新型磁流变材料并将其命名为磁流变脂 (MR greases). 这种磁流变脂呈现出典型的 Bingham 流体行为, 严格意义上讲这类磁流变脂可以被认为是一种特殊的磁流变液 (Park et al. 2011, Sahin et al. 2009). Byrom 和 Biswal (2013) 报道了一种将微米级的顺磁和反铁磁颗粒分散在铁流体中形成的胶体系统. 与传统的磁流变液不同, 他们观察到颗粒在二维方向并未形成沿着磁场方向的链状结构而是形成了网状分型结构, 这种网状分型结构是由顺磁和反铁磁颗粒之间的偶极子作用造成的, 通过改变铁流体的浓度和顺磁颗粒与反铁磁颗粒之间的比例还可以达到改变颗粒聚集的分型维数的目的. 进一步的动力学计算结果再现了颗粒在二维尺度的聚集情况 (图 7a), 同时也给出了三维的颗粒分布构型 (图 7b). 此外 Liu

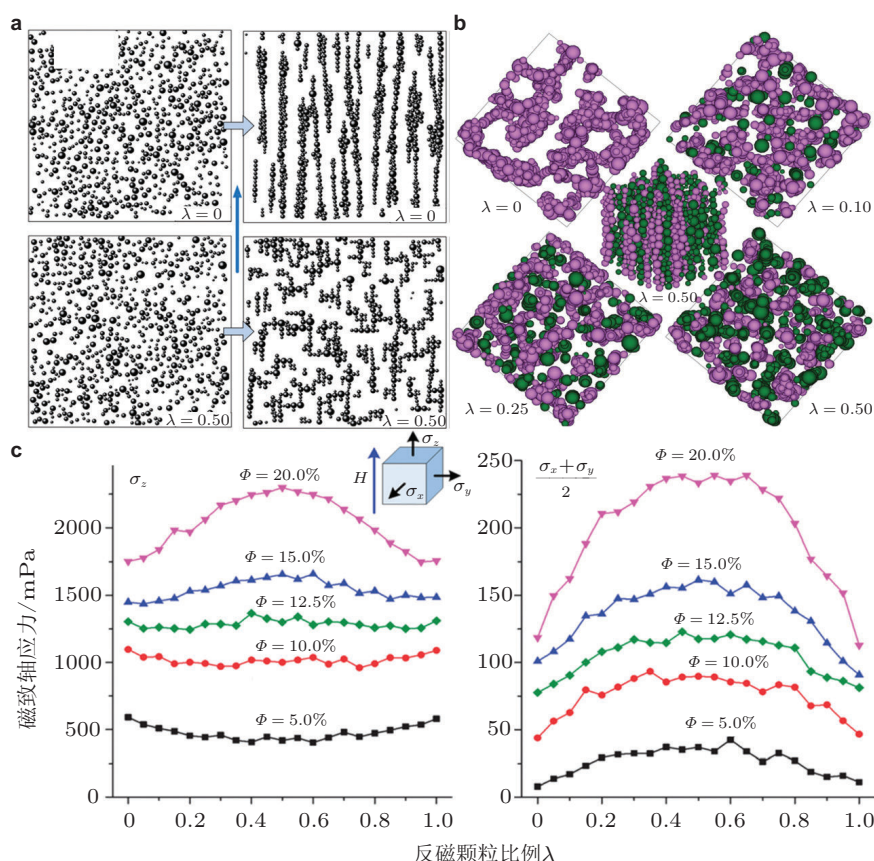


图 7

(a) 左边的子图表示在无磁场条件下二维颗粒微结构分布, 右边的子图表示在施加 11.2kAm^{-1} 外磁场作用下二维颗粒微结构分布, λ 表示反铁磁颗粒数占总颗粒数的比例; (b) 混合不同比例的顺磁颗粒和反铁磁颗粒时, 外磁场作用下的三维颗粒微结构分布; (c) 不同颗粒含量的胶体系统分别在平行于外磁场方向和垂直于外磁场方向的磁致应力随 λ 的变化关系 (Liu et al. 2014)

等 (2014) 还发现, 这种网状分型结构会显著增加材料在垂直于磁场方向的法向应力而其在沿着磁场方向的法向应力则几乎不会减弱 (图 7c). 最近, 一种以固体石蜡和凡士林作为基体多功能磁性橡皮泥被制备出来. 这种材料不仅具有较高的磁致储能模量 (4.23MPa) 和相对磁流变效应 (305%), 而且可以通过温度的调控在类液态和类固态之间转换, 极大地提高了材料的性能调控能力 (Xuan et al. 2012). Shahrivar 和 de Vicente (2013, 2014) 也制备了一种温度可调控的磁敏材料, 不同的是这种材料能够实现相反的相变过程, 即随着温度升高从液态转变为类固态.

3 磁敏智能软材料的表征及机理研究

磁敏智能软材料 (特别是类固态磁流变胶) 本质上是一类磁场可控的软物质材料. 软物质最大的特征是较小的外部扰动 (包括电、磁、热、机械、化学、参杂等) 会造成某一特性发生很大的变化. 软物质一般不满足牛顿流体的运动规律, 因此也被称为复杂流体, 是一种同时具备固体和液体特性的特殊系统. 统计物理中认为物质的物理状态表现为玻尔兹曼因子中 E 和 κT 的比值, 在热力学理论中则表现为系统的熵 H 和 TS 的消长, 即

$$G = -\kappa T \ln Z(T) = H - TS \quad (1)$$

其中, G 为自由能, κ 为玻尔兹曼常数, T 和 S 分别表示系统的温度和熵. 在软物质中分子间的相互作用力较弱, 较小的扰动使得熵变不会很大, 如果系统要发生较大的变化则主要是由熵变引起的. 在熵变作用下, 软物质对外界扰动的主要响应表现为会通过基团或分子在空间形成自组织结构. 这些基团或分子在空间形成自组织结构的过程在很大程度上决定了软物质的性质 (赵晓鹏和尹剑波 2011). 因此在动力学效应和熵驱动作用下, 软物质有可能形成新的结构, 而通过由这些结构变化而引起的宏观性质的改变我们可以反过来研究其结构演化机理. 磁流变材料中的磁性颗粒分散相会在磁场驱动下发生重组, 其重组过程会对材料的宏观性能产生极大影响, 表现出典型的软物质特性. 由于高分子胶体系统本身的复杂性以及高分子基体对磁性颗粒的弱约束作用, 使得磁流变胶对各种外部激励的响应行为相比磁流变液和磁流变弹性体要复杂得多. 正因为如此, 磁流变胶也表现出很多有趣力-磁-热-电耦合现象. 然而, 相对于磁流变液和磁流变弹性体, 目前对磁流变胶的机理研究尚处于起步阶段, 实验和理论的积累都比较欠缺. 由于 3 种磁流变材料体系之间有很紧密的联系, 其磁流变机理也有相似之处, 因此许多用于磁流变液和磁流变弹性体的实验技术和理论模型都可以在研究磁流变胶时进行借鉴. 接下来将对磁流变材料的表征技术和磁流变理论研究进展进行简要概述.

3.1 磁流变材料的实验表征

对磁流变材料的实验表征不仅可以定量地评估材料的性能, 还可以为理论研究提供必要的材料参数并且验证理论结果的准确性, 是研究磁流变机理的基础. 磁流变材料在不同加载条件下 (准静态的剪切、拉伸、压缩以及动态剪切、挤压等) 的流变性能是最受关注的物理性能 (这也是将磁敏智能软材料直接命名为磁流变材料的主要原因), 相关因素 (如磁场、温度、pH 值、颗粒含量、大小、形状等) 对流变性能的影响机制也得到了广泛的研究. 另外由于磁流变材料的多场响应特性, 其磁化性能、电学性能、导热性能以及磁致伸缩性能等也是磁流变材料的重要表征内容.

目前对磁流变材料在剪切模式下的流变性能的研究最为广泛, 许多最新的商用流变仪 (如 Anton Paar 公司的 Physica MCR 型流变仪和 TA 公司的 DISCOVERY 混合流变仪等) 也是以样品在剪切模式下的性能测试为主进行设计的. 一般认为磁流变液在有磁场条件下的流动行为可以用 Bingham 塑性流动方程来描述

$$\left. \begin{aligned} \tau &= \tau_y + \eta \dot{\gamma}, & |\tau| &\geq \tau_y \\ \tau &= G_0 \gamma, & |\tau| &< \tau_y \end{aligned} \right\} \quad (2)$$

其中 τ 和 $\dot{\gamma}$ 分别代表剪切应力和剪切应变率. τ_y 是磁场相关的剪切屈服应力, η 是塑性黏度, G_0 则表示屈服前材料的剪切模量. 剪切屈服应力一般是指材料克服其本身的触变效应发生变形或流动行为的最小应力. 利用 Bingham 方程对旋转剪切模式下磁流变液的应力和应变率的关系曲线进行拟合可以得到不同磁场作用下的剪切屈服应力. 因此剪切屈服应力的磁场相关性可以作为评价磁流变液的磁致流变性能的重要指标 (Fang et al. 2009, Fang et al. 2011, Iglesias et al. 2012, Kuzhir et al. 2011, Lopez-Lopez et al. 2012). 图 8 是磁流变液在不同磁场作用下的典型剪切流动曲线以及 Bingham 模型的拟合结果. 这种方法也直接被用来对类液态磁流变胶的流变性能进行表征 (Fuchs et al. 2004, Fuchs et al. 2005, Wei et al. 2010).

无论类固态还是类液态的磁流变材料都可以将其作为黏弹性材料来研究, 而振荡剪切模式下的动态力学性能是黏弹性材料的重要流变性能. 通常对黏弹性材料施加一

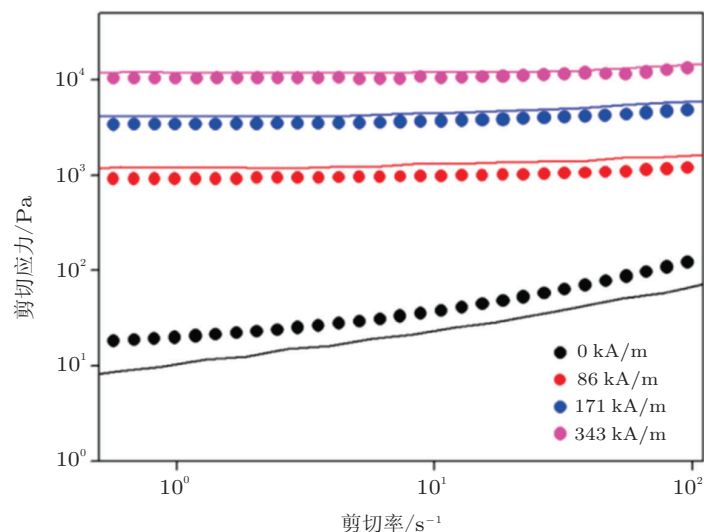


图 8

磁流变液在不同磁场下的剪切应力与剪切率的关系. 实线是 Bingham 模型的拟合结果 (Fang et al. 2010)

个正弦剪切应变激励信号, 如果该激励幅值足够小 (通常认为材料的微结构不会被激励信号破坏), 就可以得到一个相同频率但有一定相位差的正弦应力响应信号, 于是我们将响应信号与激励信号在复平面内的比值定义为材料在线性黏弹性区间内的动态力学性能. 动态力学性能是研究磁流变材料磁致微结构演化机理的常用表征参数. 从应用的角度讲, 大部分相关的应用器件中的磁流变材料都是在振荡剪切模式下工作的. 更重要的是, 无论是橡胶态的磁流变弹性体还是类液态的磁流变液都可以通过动态力学性能进行表征 (Claracq et al. 2004, Li et al. 2001), 因此振荡剪切模式可以作为磁流变材料流变性能的通用表征方法. 作为介于磁流变液和磁流变弹性体之间的材料系统, 目前对磁流变胶 (特别是类固态胶) 变性能的主要表征方法就是振荡剪切测试 (An et al. 2010, Mitsumata et al. 2012, Rao et al. 2010, Wu et al. 2011). 根据商用仪器的测试原理不同, 振荡剪切测试又分为简单剪切和旋转剪切两种模式. 图 9 是在英国 Triton 技术有限公司提供的 Tritec 2000 型动态热机械分析仪 (Dynamic Mechanical Analyzer, DMA) 的基础上改进的可以实现磁流变材料在不同磁场下简单振荡剪切测试的力磁耦合测试系统. 而前面提到的 Anton Paar 公司和 TA 公司的流变仪则可以完成磁流变材料在旋转剪切模式下的动态力学性能测试. 两类仪器的测试原理虽然有所不同, 但是在较小的激励载荷下得到的结果差别并不是很大. 另外, 磁流变材料在剪切模式下的蠕变回复行为对于研究磁流变机理也非常有帮助 (De Vicente et al. 2003, Li et al. 2002, Li et al. 2010, See et al. 2004, Xu et al. 2012).

磁流变弹性体的拉伸和压缩性能可以反映参杂了磁性颗粒的橡胶基体在不同磁场下模量的变化, 也被广泛用于磁流变弹性体的力学性能表征. Bellan 和 Bossis (2002) 以硅橡胶基的磁流变弹性体为研究对象分析了颗粒分布、颗粒含量和磁场强度对材

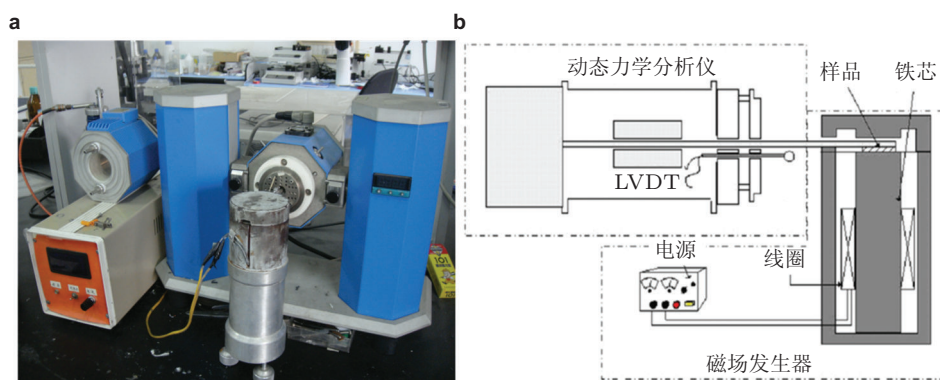


图 9

(a) 经过改进的动态热机械分析仪和 (b) 结构示意图

料拉伸性能的影响. 后来他们结合实验和有限元计算的结果分析了磁流变弹性体的 Mullins 效应 (材料在准静态循环加载过程中的应力软化现象), 认为结构化的磁流变弹性体中颗粒和弹性基体之间的剥离过程在拉伸载荷作用下杨氏模量的显著减小中起到了关键作用, 这就为磁流变弹性体的优化设计提供了理论依据 (Coquelle & Bossis 2006). Varga 等 (2006) 研究了包含不同颗粒分布状态 (颗粒随机分散的各向同性和呈链状分布各向异性) 的磁流变弹性体在不同磁场下的压缩性能 (如图 10 所示), 实验结果发现磁流变弹性体的压缩性能不仅和颗粒分布状态相关 (即在相同加载条件下各向异性磁流变弹性体的压缩模量要高于各向同性的磁流变弹性体) 而且还受磁场方向与加载方向的影响, 其中当磁场方向、颗粒链方向和加载方向一致时 (即图 10 中第二排中间的测试方式) 磁流变弹性体的压缩模量和磁致效应是最大的. Fuchs 等 (2007) 除了研究聚氨酯基磁流变弹性体的颗粒分布对其压缩性能的影响, 还比较了材料在有磁场和无磁场条件下压缩曲线的差异. 此外, Kallio 等 (2007) 和 Koo 等 (2010) 还分别研究了磁流变弹性体在振荡挤压模式下的力学性能, 这为磁流变弹性体的应用提供了非常有价值的实验数据. 近年来, 磁流变液在拉伸和压缩模式下的流变性能也引起了越来越多的关注, 结果表明挤压增强效应会极大地增加磁流变液的屈服应力 (De Vicente et al. 2010, Guo et al. 2013, Mazlan et al. 2008a, 2008b, Ruiz-Lopez et al. 2012, Wang et al. 2013). 然而, 对于磁流变胶的拉伸和压缩性能的研究却很少有人报

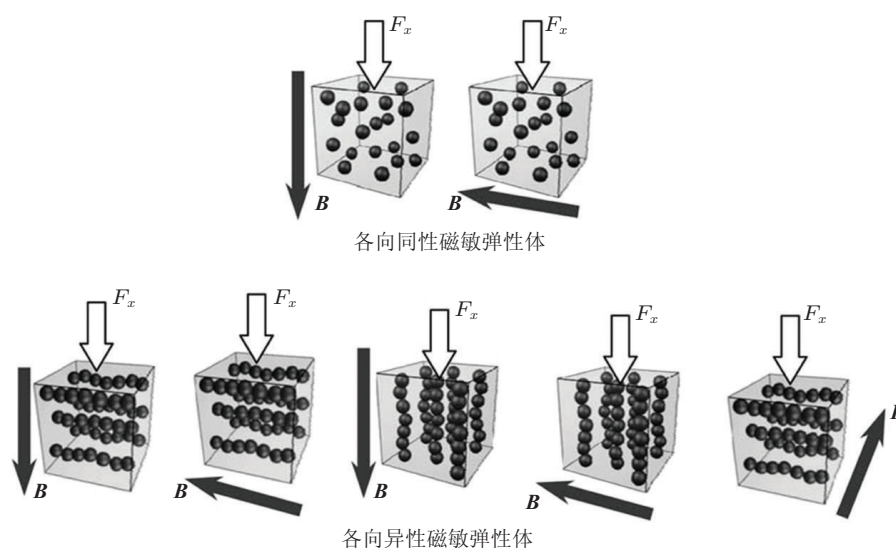


图 10

各向同性和各向异性的磁流变弹性体在不同磁场作用下的压缩模量. 白色空心箭头代表载荷施加方向, 黑色实心箭头代表磁场施加方向 (Varga et al. 2006)

道. 基于此, Xu 等 (2014) 对磁流变塑性体的挤压流动行为 (包括准静态压缩拉伸行为和振荡挤压行为) 进行了系统地实验研究. 结果发现准静态压缩拉伸过程都可以被分成弹性变形、应力松弛和塑性流动 3 个区间, 压缩屈服应力和拉伸屈服应力对磁场、颗粒分布和颗粒含量都十分敏感.

磁流变材料的磁敏性能主要是由其内部磁性颗粒的磁化性能决定的, 因此对磁流变材料磁化性能的表征对于解释相关的磁流变机理非常重要. 颗粒的类型 (Fang et al. 2009, Lopez-Lopez et al. 2007, Mietta et al. 2012)、颗粒的体积比 (Jolly et al. 1996) 以及结构化的磁流变材料的测试方向 (Boczkowska et al. 2007) 对磁流变材料的磁化性能都有着重要的影响. 磁致伸缩现象是由磁性颗粒与基体之间的力磁耦合效应引起的 (Bednarek 1999, Ginder et al. 2002, Guan et al. 2008), 然而磁流变弹性体在沿着外磁场作用方向到底是被拉伸还是被压缩目前尚无定论 (Gong et al. 2012a), 还需要更加深入的研究. 大部分磁性填充颗粒 (例如羰基铁颗粒 (Bica 2009, Bossis et al. 2001, Tian et al. 2011)、镍颗粒 (Kono et al. 2012, Leng et al. 2008)、银包覆的 Fe_3O_4 颗粒 (Mietta et al. 2012) 等) 也同时具有导电性, 因此大部分磁流变弹性体也属于导电高分子复合材料. 这类磁敏导电高分子复合材料的导电性不仅受到导电颗粒的分散状态和颗粒含量的影响 (Leng et al. 2008), 而且还可以由外加磁场进行调控, 具有典型的磁阻效应 (Kchit et al. 2009, Wang et al. 2009, Xu et al. 2013). 因为磁场调控的非接触特征, 使得磁敏导电高分子复合材料具有非常大的应用前景. 此外, 对磁流变材料的抗氧化性能 (Bednarek 1999)、耐久性 (Ulicny et al. 2007, Zhang et al. 2010) 和导热性 (Wu et al. 2010) 等的研究对于磁流变材料的实际应用也有非常大的帮助.

3.2 磁流变机理

连续相 (基体) 和分散相 (磁性颗粒) 之间磁导率的差异是造成磁流变效应的主要原因. 颗粒磁化模型 (即磁偶极子模型) 是目前普遍接受的用来解释磁流变液的磁致效应的微结构模型 (De Vicente et al. 2011b). 如果忽略单个磁性颗粒内部的多方向极化 (即将微米级的磁性颗粒本身简化成磁偶极子) 以及邻近颗粒之间多体磁相互作用 (即只考虑单链中相邻颗粒之间的磁相互作用), 则在线性磁化区间内半径为 a 的磁性球状颗粒的磁矩为

$$m = 4\pi\mu_0\mu_{\text{cr}}\beta a^3 H_0 \quad (3)$$

其中, μ_0 是真空磁导率, μ_{cr} 是基体的相对磁导率, $\beta = (\mu_{\text{pr}} - \mu_{\text{cr}})/(\mu_{\text{pr}} + 2\mu_{\text{cr}})$ 是无量纲的磁导率耦合参数 (其中 μ_{pr} 是磁性颗粒的相对磁导率), H_0 是磁场强度. 随着磁场的增加, 颗粒磁化达到饱和状态, 颗粒磁矩就独立于磁场, 即

$$m = \frac{4}{3}\pi\mu_0\mu_{\text{cr}}a^3 M_s \quad (4)$$

其中 M_s 是指颗粒的饱和磁化强度. 通常引入参数 λ 来表征两个相邻磁性颗粒之间的磁相互作用能和热能的比值 (Rosensweig 1997)

$$\lambda = \frac{1}{4\pi\mu_0\mu_{cr}} \frac{m^2}{r^3} \frac{1}{\kappa T} = \frac{\pi\mu_0\mu_{cr}\beta^2 a^3 H_0^2}{2\kappa T} \quad (5)$$

如果 λ 远大于 1, 则说明颗粒之间的磁相互作用远远大于颗粒的布朗运动, 颗粒就会沿着磁场方向聚集形成链状或柱状的取向微结构.

当处于流动状态时, 磁流变液的流变性能除了与磁性颗粒的体积分数 ϕ 和 λ 相关外, 还与另外一个无量纲参数 Mn (即 Mason 数) 相关. 在稳态剪切流动中, Mn 定义为作用在磁性颗粒上的流体动力学阻力和静磁力的比值 (Klingenberg 2007)

$$Mn = \frac{8\eta_c \dot{\gamma}}{\mu_0\mu_{cr}\beta^2 H^2} \quad (6)$$

其中 η_c 为基体的黏度而 $\dot{\gamma}$ 表示剪切应变率.

屈服应力作为磁流变液最重要的流变参数, 从宏观和微观的角度大致可以将其磁致效应的理论模型分为两类. 宏观模型一般假设球状、圆柱状或层状的均匀的颗粒分布状态并根据磁场能最小原理进行推导 (Bossis et al. 1997). 一般这些以亚微观结构描述为基础的模型只考虑了在较小应变下颗粒聚集结构的各向异性, 而微观模型则考虑了颗粒之间的相互作用力 (Ginder et al. 1996). 大多数模型都忽略了磁致取向结构之间的相互作用力并且认为屈服应力主要是由颗粒之间的磁相互作用力决定的. 因此, 这些模型在颗粒含量较低时可以较好的预测磁流变液的屈服应力, 而当颗粒含量较高时由于假设条件不再成立, 因此会与实验结果有较大偏差. 图 11 是经典的单颗粒链磁偶极子模型示意图. 当材料发生剪切变形时, 颗粒链会随着发生映射变形, 也就是说颗粒只会沿着图 11a 中箭头所示的方向运动, 这就意味着不论变形前后, 颗粒链中任何相邻颗粒之间的距离都是相同的. 该假设简化了屈服应力的推导过程, 以此为基础可以得到在线性磁化区间内磁流变液的剪切屈服应力为

$$\tau_y = 2.31\phi\mu_0 M_s^{1/2} H_0^{3/2} \quad (7)$$

而在饱和磁化区间内

$$\tau_y^s = 0.086\phi\mu_0 M_s^2 \quad (8)$$

详细的推导过程及相关参数的说明可以查阅 Bossis 等撰写的关于磁流变机理的综述性文章 (Bossis et al. 2002).

Jolly 等 (1996) 将上述的单链磁偶极子模型直接引入到磁流变弹性体并对其磁致弹性模量进行了预测, 理论计算结果和实验结果基本吻合. Davis (1999) 也用该模型

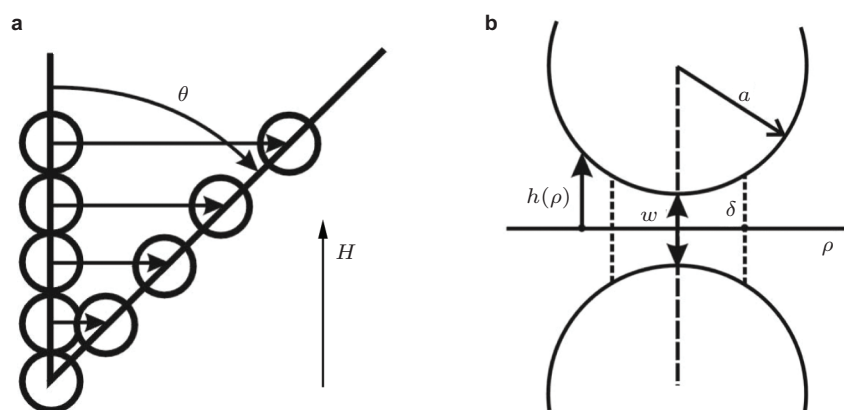


图 11

磁流变液的剪切屈服应力的单链磁偶极子模型示意图: (a) 颗粒链的映射变形; (b) 相邻颗粒的间距. (Bossis et al. 2002)

计算了磁流变弹性体的磁致剪切模量并发现当颗粒体积分数为 27% 时其磁致模量最大. 然而, 该模型忽略了颗粒极化后对周围颗粒的影响, 特别是当颗粒含量较高时这种假设就会加大理论模型与真实情况的差距. Shen 等 (2004) 意识到这个问题并对单链磁偶极子模型进行了修正, 修正模型考虑了磁化后的颗粒对周围颗粒的影响. Chen 等 (2007) 在实验观测的基础上提出了有限链长理论, 该理论也只能在颗粒含量较低时对实验结果进行预测.

上述模型都只考虑到磁性颗粒的相互作用, 但是与磁流变液不同的是, 在磁流变弹性体中橡胶基体会对磁性颗粒产生较强的约束作用, 而这种约束作用会对颗粒间的磁相互作用造成一定影响. 因此在建立磁流变弹性体的理论模型时考虑颗粒与基体之间的耦合作用更符合实际情况. 于是 Chen 和 Jerrams (2011) 同时考虑了颗粒的磁致力学性能、橡胶基体的黏弹性性能以及颗粒和基体之间的界面滑移效应, 建立了更加一般的磁流变弹性体力学模型. 该模型可以对不同体积和不同种类基体的磁流变弹性体的动力学性能进行预测, 揭示了整个材料对外磁场的响应机理. 利用连续介质力学理论对磁流变弹性体的力磁耦合机理进行解释成为近年来的一个研究趋势 (Bustamante et al. 2008, Castaneda et al. 2011, Danas et al. 2012, Galipeau & Castaneda 2013, Rudykh & Bertoldi 2013, Yin et al. 2006). 虽然经过不同程度的假设进行简化后仍然要经过复杂的数学推导才能得出相关结果, 但是这些理论模型能够深入揭示磁流变弹性体内部复杂的力磁耦合机理, 对于这类材料的优化设计和实际应用都具有指导意义.

虽然对磁流变液和磁流变弹性体的磁流变机理研究已经做了大量的工作, 但是对

磁流变胶的机理研究却还很少有相关报道. 一方面是因为磁流变胶 (特别是类固态胶) 作为一类新兴的磁流变材料尚未引起人们的广泛关注, 另一方面是因为磁流变胶固有流变性能的复杂性增加了对其磁流变机理研究的难度. 类固态磁流变胶同时具备了磁流变液的颗粒可移动性和磁流变弹性体的微结构的取向稳定性. 这两种性能从某种角度上说是相互“矛盾”的, 但是却又同时存在于类固态的磁流变胶中. 当磁性颗粒在磁流变胶的基体中移动时, 高分子基体的黏性阻力要远远大于磁流变液中载液的阻力 (这就意味着磁流变胶的 Mason 数要远远大于磁流变液), 因此磁流变液中的相关理论很难用来解释磁流变胶的颗粒聚集现象. 然而磁流变胶中高分子基体对磁性颗粒的黏性阻力却又远远小于磁流变弹性体中的橡胶基体对颗粒的限制作用. 当施加磁场后, 磁流变弹性体内被“固化”的磁性颗粒只能在原来位置附近做很小的运动, 而磁流变胶中的磁性颗粒则会根据磁场强度以及外加载荷的情况做大幅度的移动, 甚至当外加磁场方向改变时磁性颗粒会沿着新的磁场方向重新排列形成链状取向结构. 这些有意思的特征也使得我们在研究磁流变胶的磁流变机理时不得不考虑软的高分子基体本身复杂的流变性能, 颗粒之间本身的磁相互作用以及颗粒与基体之间由于大幅度相对运动而产生的摩擦效应等, 而颗粒重新排列后微结构的“巨大”改变也会使得这类磁敏智能软材料的理论模型的建立变得更加困难.

虽然要全面描述磁流变胶的复杂力磁耦合行为困难重重, 但许多人还是在一定合理假设的前提下对磁流变胶的力磁耦合机理的理论研究进行了勇敢的尝试. Han 等 (2011) 以非平衡热力学原理为基础发展了一套场理论来描述铁凝胶的磁-黏弹性能, 通过数值计算分析了铁凝胶对不同磁场的响应, 而其对循环磁场的响应的实验结果与理论预测基本上是一致的, 这充分说明该理论对磁流变胶的力磁耦合机理的认识在一定程度上是合理的. Zubarev (2012) 利用标准的统计物理学方法评估了铁凝胶在沿着磁场方向拉伸或压缩变形后的自由能, 结果表明材料磁致变形的类型 (伸长还是收缩) 由样品的初始形状, 施加的磁场和磁性颗粒的含量及磁化特性决定. Liu 等 (2013a, 2013b) 还利用颗粒水平的分子动力学方法研究了在稳态磁场作用下磁流变胶的内部颗粒的演化情况. 颗粒间的磁相互作用力通过引入一个改进的磁偶极子模型来描述, 该模型对处理特别接近的两个磁性颗粒比传统的磁偶极子模型更加准确, 而基体的流变行为则采用了 Bingham 塑性流动模型. 通过计算的方法能够施加一些无法在实验上实现的加载方式从而得到更加复杂载荷条件下的三维微结构演化情况 (如图 12 所示), 对于研究磁流变胶的微结构演化机理具有非常重要的意义. 利用该方法计算得到的磁致微结构与实验观察得到的结果非常吻合, 但是由于没有考虑到颗粒和基体之间的耦合效应以及对基体复杂流变行为的描述还太过简单, 因此还需对描述材料内部不同组分的物理行为的控制方程进一步修正.

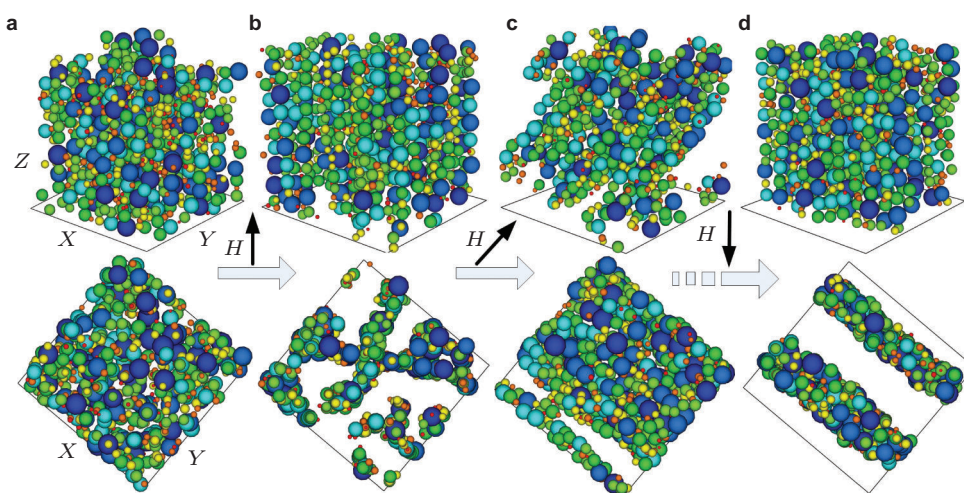


图 12

外磁场作用下磁流变塑性体的颗粒微结构演化过程: (a) 不施加磁场的初始状态, (b) 外磁场与 Z 轴正方向平行, (c) 外磁场与 Z 轴正方向呈 45° , (d) 外磁场与 Z 轴负方向平行 (Liu et al. 2013b)

4 磁流变材料的应用

磁流变材料的应用最能体现这类材料独特的磁控性能的价值, 也是发展这类磁敏智能软材料的最终目的, 对磁流变材料的实验表征和机理研究也是为其最终实现大规模应用做准备的. 目前对磁流变液的应用最为广泛也最为成熟, 磁流变液的工作模式大致可以分为压力驱动的流动模式 (也称为阀模式)、直接剪切模式和挤压模式 3 类 (如图 13 所示) (De Vicente et al. 2011a, 2011b, Olabi & Grunwald 2007). 大部分以磁流变液为基础的应用仪器都是通过磁场来改变其内部磁流变液的黏度进而达到智能控制的目的. 磁流变液的应用器件主要包括减震器、缓冲器、离合器、控制阀和人工肌肉等 (Klingenberg 2001), 在以磁流变液作为工作介质的各种减震器中可以找到磁流变液在不同工作模式下进行实际应用的例子. 图 14 是 LORD 公司生产的主要用于建筑结构抗震的剪切式磁流变液减震器 (Jolly et al. 1999). 该减震器的工作缸体和活塞一起作为磁路的一部分, 采用多级活塞形式增加磁流变液区域的面积, 在较小的消耗功率下就能获得较大的阻尼力, 从而达到良好的减振效果. Carlson 等 (1995) 报道了一种利用磁流变液减振技术的汽车座位减震器, 如图 15 所示. 这种减震器属于阀式减震器, 磁流变液在阀门压力驱动下进行工作, 通过外磁场改变磁流变液的黏度, 从而控制输出阻尼力的大小, 将其用于汽车的悬架系统可以大大提高安全性和舒适性. 挤压式的磁流变液减震器在很小的行程范围内就可以产生更大的阻尼力 (Farjoud et al. 2009,

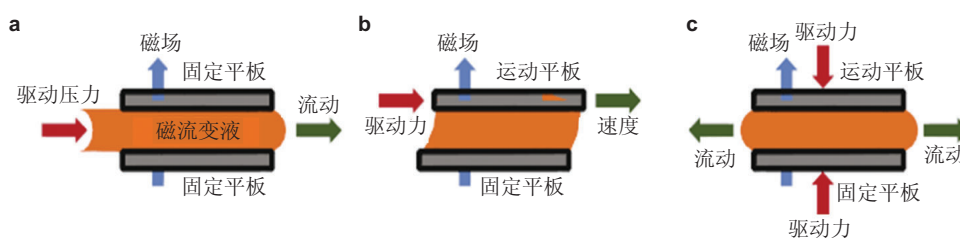


图 13

磁流变液的 3 种工作模式: (a) 阀模式; (b) 直接剪切模式; (c) 挤压模式 (De Vicente et al. 2011a)

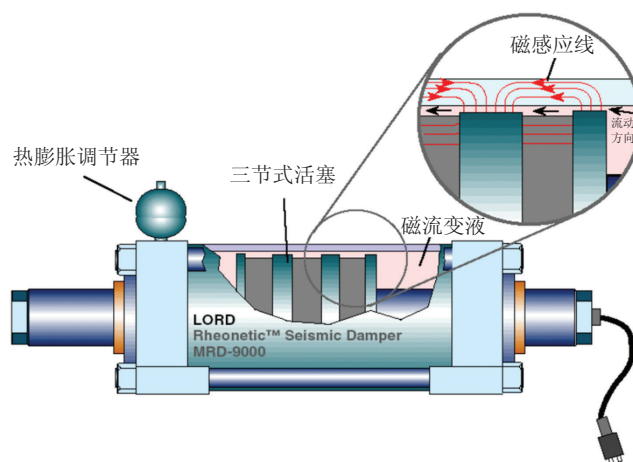


图 14

用于建筑结构的磁流变液减震器 (Jolly et al. 1999)

2011, 2012). 图 16 是挤压式磁流变液减震器的原理图 (郭朝阳 2013), 当活塞杆上下运动时就会将位于活塞和缸体之间的磁流变液从中心向四周挤压, 磁流变液流动方向垂直于磁场方向, 阻尼力的大小通过改变线圈电流进行调控. 由于过大的间隙会削弱穿过磁流变液工作区间的磁场大小, 因此一般挤压式磁流变液减震器的行程都较小 (毫米量级). 除此之外, 磁流变液在热传导 (Heine et al. 2006)、声音传播 (Donado et al. 2002)、精密加工 (Kprdonski & Golini 2002) 和生物医学 (Liu et al. 2001) 等领域也都有着广泛的应用.

磁流变弹性体主要在屈服前阶段通过磁场改变其模量来实现智能控制, 在可调谐式吸振器 (Deng et al. 2006, Ginder et al. 2001, Liao et al. 2011)、汽车轴衬 (Ginder et al. 2000)、噪声控制系统 (Farshad & Le Roux 2004)、隔振器 (Blom & Kari 2008, York et al.

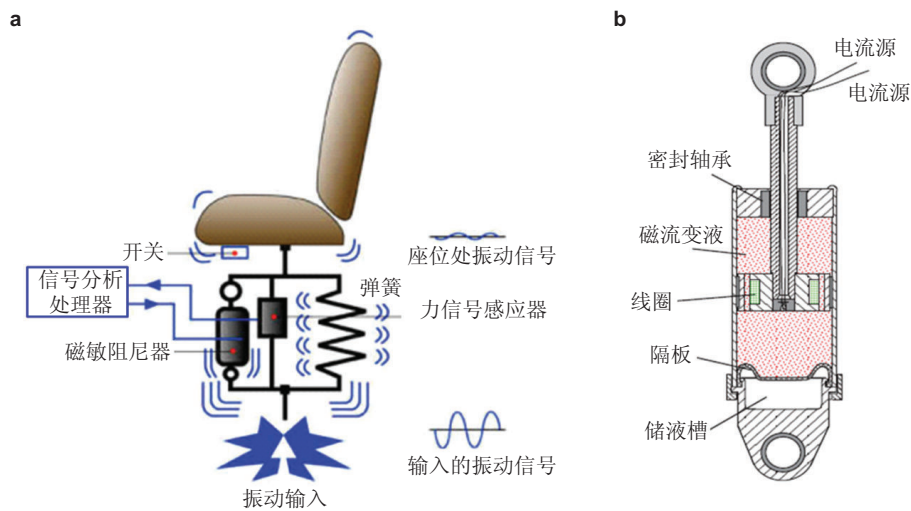


图 15 (a) Lord 公司生产的汽车座椅减振系统及 (b) 阀式减震器原理图 (Carlson et al. 1995)

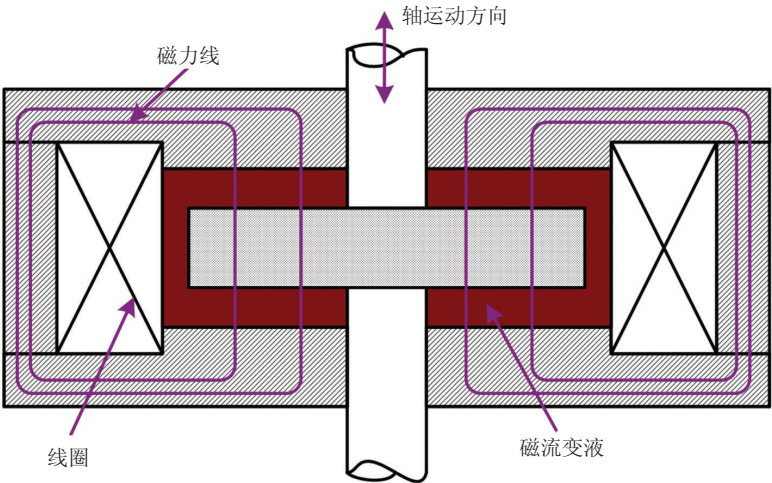


图 16 挤压式磁流变液减震器原理图 (郭朝阳 2013)

2007)、传感器 (Bica 2011, Kchi et al. 2009, Stepanov et al. 2013, Tian et al. 2011, Wang et al. 2009) 等领域的应用都有相关报道. 图 17 是基于磁流变弹性体的主动式自调谐吸振器. 磁流变弹性体作为该吸振器的弹簧单元, 通过外加磁场改变磁流变弹性体的刚度进而改变整个吸振器的固有频率. 此外, 在动质量块和静质量块之间安装了一只音圈电机, 该电机根据减振效果提供一定的主动力达到减小阻尼的目的. 在梁平台

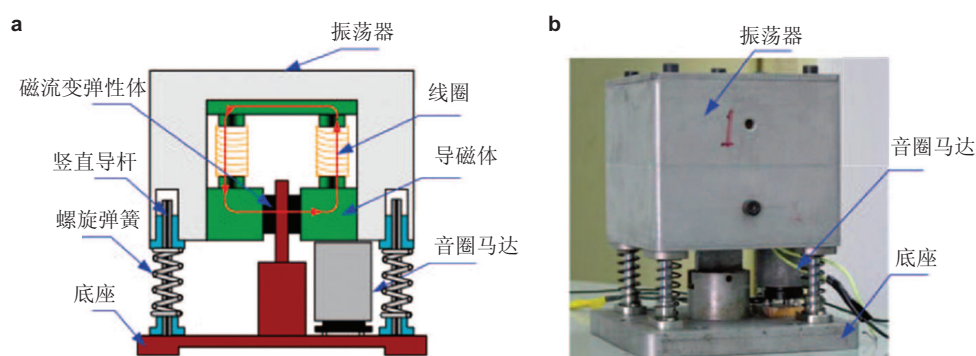


图 17

基于磁流变弹性体的主动式自调谐吸振器: (a) 原理图; (b) 实物图 (Xu et al. 2010)

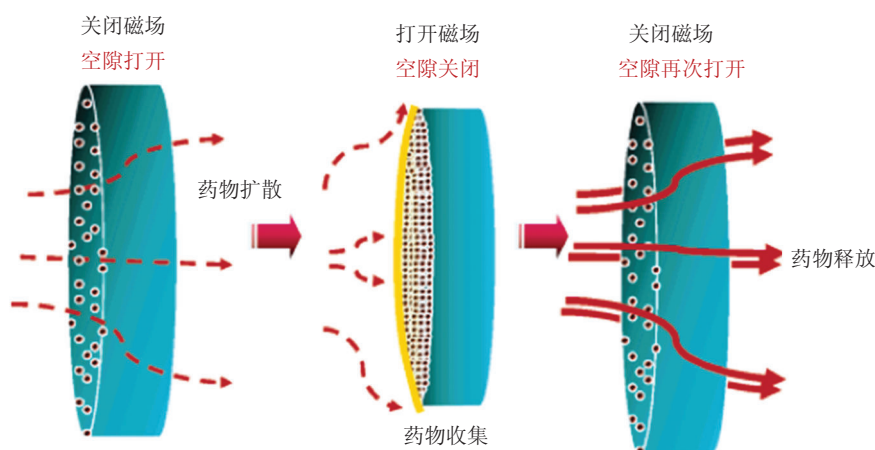


图 18

利用磁流变胶进行药物收集和释放的原理图 (Liu et al. 2006)

的减振实验结果表明, 这种主动式自调谐吸振器的减振效果比传统的被动式自调谐吸振器有了显著提高 (Xu et al. 2010).

虽然磁流变胶的具体应用实例相对较少, 但是这类材料独特的磁致性能已经引起了人们的关注, 对其应用前景进行展望的综述性文章也已频频出现, 相信这种材料在人工肌肉、自适应光学、自愈结构和生物医学工程 (包括组织工程学、药物传递和释放、酶固定化、癌症治疗和软制动器等) 等领域的应用将会成为未来的研究热点 (Fuhrer et al. 2009, Li et al. 2013, Nguyen et al. 2012). 图 18 解释了利用磁流变胶进行药物收集和释放的机理 (Liu et al. 2006). 最开始没有磁场时, 磁流变胶内部的磁性颗粒是随机分散的, 而溶液中的药物也处于扩散状态. 当磁场突然施加在磁流变胶

上时, 磁性颗粒就会在磁相互作用力的驱动下互相靠近最终形成链状取向结构, 导致磁流变胶内部的多孔结构迅速萎缩, 而药物就会被限制在萎缩后的磁流变胶的网络结构中, 从而达到了药物聚集的目的. 当磁场再次撤去时, 磁性颗粒迅速恢复到随机分布状态, 由于颗粒的取向过程而萎缩的多孔结构也逐渐恢复, 施加磁场时被约束的药物又会重新扩散. 这样以磁流变胶为载体, 通过磁场的开关控制实现了药物的收集和释放.

5 结论和展望

磁敏智能软材料作为一种性能可调控的功能材料越来越多地引起了人们的广泛关注, 目前已开展了大量的相关机理和应用的研究工作. 针对不同的实际应用发展起来不同种类的磁流变材料也日益成熟, 显示出其巨大的应用潜力. 然而, 传统磁流变材料的固有缺陷 (如磁流变液的沉降问题、磁流变弹性体的微结构调控问题、磁流变胶作为结构单元的承载问题等) 成为限制其大规模应用的瓶颈. 为此, 从材料制备的角度, 一方面应该针对固有缺陷对传统磁流变材料进行改进, 另一方面要发展新的满足实际工程应用需求的磁敏智能材料体系, 或者在保证磁场可调控性能的基础上制备多功能复合型智能材料 (如磁敏抗冲击防护材料、磁敏导电复合材料、磁敏温控相变材料等). 从机理研究角度, 磁敏智能软材料涉及了力-磁-热-电多场耦合行为, 想要精确描述其对外界激励的响应行为很困难. 主要表现在如下方面: 分散相分别在磁场作用前后的准确分布情况和个体的形状尺寸差异的描述; 磁流变弹性体和类固态磁流变胶中高分子基体本身的本构模型的建立; 磁性分散相和基体之间相互作用模型; 微观和宏观多尺度模型的统一等. 考虑到真实情况的复杂性, 目前一般针对特别问题进行一定的简化, 忽略次要因素建立能够大致反应其某方面机理的简化模型, 或者利用数值计算的方法来研究这类材料的磁致微结构演化过程. 尽可能考虑更多影响因素, 能够同时描述多种激励响应行为的复杂模型的建立将是未来一个重要研究方向. 相信随着对磁流变机理的认识不断深入和材料性能的提升, 磁敏智能软材料在工业领域一定会实现更大范围的应用.

致谢 国家自然科学基金项目 (11502255, 11502256, 11372295) 和中国工程物理研究院重点学科项目 “计算固体力学” 资助.

参考文献

- 陈琳. 2009. 磁流变弹性体的研制及其力学性能表征. [博士论文]. 合肥: 中国科学技术大学 (Chen L. 2009. The development and mechanical characterization of magnetorheological elastomers. [PhD Thesis]. Hefei: University of Science and Technology of China).
- 杜善义, 冷劲松, 王殿富. 2001. 智能材料系统和结构. 北京: 科学出版社 (Du S Y, Leng J S, Wang D

- F. 2001. The systems and structures of smart materials. Beijing: Science Press).
- 郭朝阳. 2013. 磁流变液法向力及减震器研究. [博士学位]. 合肥: 中国科学技术大学 (Guo C Y. 2013. Study on normal force of magnetorheological fluid and magnetorheological damper. [PhD Thesis]. Hefei: University of Science and Technology of China).
- 姜德生, Richard O C. 2000. 智能材料器件结构与应用. 武汉: 武汉工业大学出版社 (Jiang D S, Richard O C. 2000. Structures and applications of intelligent material. Wuhan: Wuhan University of Technology Press).
- 姚康德, 成国祥. 2002. 智能材料. 北京: 化学工业出版社 (Yao K D, Cheng G X. 2002. Smart Materials. Beijing: Chemical Industrial Press).
- 赵晓鹏, 尹剑波. 2011. 电场调控的智能软材料. 北京: 科学出版社 (Zhao X P, Yin J B. 2010. Smart soft materials tuned by electric fields. Beijing: Science Press).
- An H N, Picken S J, Mendes E. 2010. Enhanced hardening of soft self-assembled copolymer gels under homogeneous magnetic fields. *Soft Matter*, **6**: 4497-4503.
- An H N, Picken S J, Mendes E. 2012a. Nonlinear rheological study of magneto responsive soft gels. *Polymer*, **53**: 4164-4170.
- An H N, Picken S J, Mendes E. 2012b. Direct observation of particle rearrangement during cyclic stress hardening of magnetorheological gels. *Soft Matter*, **8**: 11995-12001.
- An H N, Sun B, Picken S J, Mendes E. 2012c. Long time response of soft magnetorheological gels. *Journal of Physical Chemistry B*, **116**: 4702-4711.
- Andre S, Matthias M, Gareth J M, Mikhail S. 2013. Evaluation of highly compliant magneto-active elastomers with colossal magnetorheological response. *Journal of Applied Polymer Science*, **131**: 39793-1-7.
- Bednarek S. 1999. The giant magnetostriction in ferromagnetic composites within an elastomer matrix. *Applied Physics A-Materials Science & Processing*, **68**: 63-67.
- Bell R C, Karli J O, Vavreck A N, Zimmerman D T, Ngatu G T, Wereley N M. 2008. Magnetorheology of submicron diameter iron microwires dispersed in silicone oil. *Smart Materials and Structures*, **17**: 015028.
- Bellan C, Bossis G. 2002. Field dependence of viscoelastic properties of MR elastomers. *International Journal of Modern Physics B*, **16**: 2447-2453.
- Bica I. 2009. Electroconductive magnetorheological suspensions: production and physical processes. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, **15**: 233-237.
- Bica I. 2011. Magnetoresistor sensor with magnetorheological elastomers. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, **17**: 83-89.
- Blom P, Kari L. 2008. Smart audio frequency energy flow control by magneto-sensitive rubber isolators. *Smart Materials and Structures*, **17**: 015043.
- Boczkowska A, Awietjan S F. 2009. Smart composites of urethane elastomers with carbonyl iron. *Journal of Materials Science*, **44**: 4104-4111.
- Boczkowska A, Awietjan S F, Wroblewski R. 2007. Microstructure-property relationships of urethane magnetorheological elastomers. *Smart Materials and Structures*, **16**: 1924-1930.
- Bossis G, Abbo C, Cutillas S, Lacis S, Metayer C. 2001. Electroactive and electrostructured elastomers. *International Journal of Modern Physics B*, **15**: 564-573.
- Bossis G, Lemaire E, Volkova O, Clercx H. 1997. Yield stress in magnetorheological and electrorheological fluids: a comparison between microscopic and macroscopic structural models. *Journal of Rheology*, **41**: 687-704.

- Bossis G, Volkova O, Laci S, Meunier A. 2002. Magnetorheology: fluids, structures and rheology. *Lecture Notes in Physics*, **594**: 202-230.
- Bustamante R, Dorfmann A, Ogden R W. 2008. On variational formulations in nonlinear magnetoelastostatics. *Mathematics and Mechanics of Solids*, **13**: 725-745.
- Byrom J, Biswal S L. 2013. Magnetic field directed assembly of two-dimensional fractal colloidal aggregates. *Soft Matter*, **9**: 9167-9173.
- Carlson J D, Catanzarite D M, Stclair K A. 1995. Commercial magnetorheological fluid devices. Proceeding of the 5th International Conference on ER Fluid, MR fluid and Associate Technology, 20-28.
- Carlson J D, Jolly M R. 2000. MR fluid, foam and elastomer devices. *Mechatronics*, **10**: 555-569.
- Castaneda P P, Galipeau E. 2011. Homogenization-based constitutive models for magnetorheological elastomers at finite strain. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, **59**: 194-215.
- Claracq J, Sarrazin J, Montfort J P. 2004. Viscoelastic properties of magnetorheological fluids. *Rheologica Acta*, **43**: 38-49.
- Chen L, Gong X L, Li W H. 2007. Microstructures and viscoelastic properties of anisotropic magnetorheological elastomers. *Smart Materials and Structures*, **16**: 2645-2650.
- Chen L, Gong X L, Li W H. 2008. Effect of carbon black on the mechanical performances of magnetorheological elastomers. *Polymer Testing*, **27**: 340-345.
- Chen L, Gong X L, Jiang W Q, Yao J J, Deng H X, Li W H. 2007. Investigation on magnetorheological elastomers based on natural rubber. *Journal of Materials Science*, **42**: 5483-5489.
- Chen L, Jerrams S. 2011. A rheological model of the dynamic behavior of magnetorheological elastomers. *Journal of Applied Physics*, **110**: 013513.
- Chertovich A V, Stepanov G V, Kramarenko E Y, Khokhlov A R. 2010. New composite elastomers with giant magnetic response. *Macromolecular Materials and Engineering*, **295**: 336-341.
- Chin B D, Park J H, Kwon M H, Park O O. 2001. Rheological properties and dispersion stability of magnetorheological (MR) suspensions. *Rheologica Acta*, **40**: 211-219.
- Cho M S, Lim S T, Jang I B, Choi H J, Jhon M S. 2004. Encapsulation of spherical iron-particle with PMMA and its magnetorheological particles. *IEEE Transactions on Magnetics*, **40**: 3036-3038.
- Choi H J, Park B J, Cho M S, You J L. 2007. Core-shell structured poly (methyl methacrylate) coated carbonyl iron particles and their magnetorheological characteristics. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **310**: 2835-2837.
- Choi H J, Park B O, Park B J, Hato M J. 2011. Soft magnetic carbonyl iron microsphere dispersed in grease and its rheological characteristics under magnetic field. *Colloid and Polymer Science*, **289**: 381-386.
- Choi J S, Park B J, Cho M S, Choi H J. 2006. Preparation and magnetorheological characteristics of polymer coated carbonyl iron suspensions. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **304**: E374-E376.
- Coquelle E, Bossis G. 2006. Mullins effect in elastomers filled with particles aligned by a magnetic field. *International Journal of Solids and Structures*, **43**: 7659-7672.
- Danas K, Kankanala S V, Triantafykidis N. 2012. Experiments and modeling of iron-particle-filled magnetorheological elastomers. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, **60**: 120-138.
- Davis L C. 1999. Model of magnetorheological elastomers. *Journal of Applied Physics*, **85**: 3348-3351.
- De Vicente J, Ruiz-Lopez J A, Andablo-Reyes E, Segovia-Gutierrez J P, Hidalgo-Alvarez R. 2011a. Squeeze flow magnetorheology. *Journal of Rheology*, **55**: 753-779.
- De Vicente J, Klingenberg D J, Hidalgo-Alvarez R. 2011b. Magnetorheological fluids: a review. *Soft Matter*,

- 7: 3701-3710.
- De Vicente J, Lopez-Lopez M T, Gonzalez-Caballero F, Duran J D G. 2003. Rheological study of the stabilization of magnetizable colloidal suspensions by addition of silica nanoparticles. *Journal of Rheology*, **47**: 1093-1109.
- Deng H X, Gong X L, Wang L H. 2006. Development of an adaptive tuned vibration absorber with magnetorheological elastomer. *Smart Materials and Structures*, **15**: N111-N116.
- Donado F, Carrillo J L, Mendoza M E. 2002. Sound propagation in magneto-rheological suspensions. *Journal of Physics-Condensed Matter*, **14**: 2153-2157.
- Fang F F, Choi H J. 2007. Polymeric nanobead coated carbonyl iron particles and their magnetic property. *Physica Status Solidi A-Applications and Materials Science*, **204**: 4190-4193.
- Fang F F, Choi H J, Seo Y. 2010. Sequential coating of magnetic carbonyliron particles with polystyrene and multiwalled carbon nanotubes and its effect on their magnetorheology. *ACS-Applied Materials & Interfaces*, **2**: 54-60.
- Fang F F, Kim J H, Choi H J. 2009. Synthesis of core-shell structured PS/Fe₃O₄ microbeads and their magnetorheology. *Polymer*, **50**: 2290-2293.
- Fang F F, Liu Y D, Choi H J, Seo Y. 2011. Core-shell structured carbonyl iron microspheres prepared via dual-step functionality coatings and their magnetorheological response. *ACS-Applied Materials & Interfaces*, **3**: 3487-3495.
- Farjoud A, Caver R, Ahmadian M, Craft M. 2009. Magnetorheological fluid behavior in squeeze mode. *Smart Materials and Structures*, **18**: 095001.
- Farjoud A, Craft M, Burke W, Ahmadian M. 2011. Experimental investigation of MR squeeze mounts. *Journal of Intelligent Material Systems and Structures*, **22**: 1645-1652.
- Farjoud A, Mahmoodi N, Ahmadian M. 2012. Nonlinear model of squeeze flow of fluids with yield stress using perturbation techniques. *Modern Physics Letters B*, **26**: 1150040.
- Farshad M, Le Roux M. 2004. A new active noise abatement barrier system. *Polymer Testing*, **23**: 855-860.
- Fuchs A, Hu B, Gordaninejad F, Evrensel C. 2005. Synthesis and characterization of magnetorheological polyimide gels. *Journal of Applied Polymer Science*, **98**: 2402-2413.
- Fuchs A, Xin M, Gordaninejad F, Wang X J, Hitchcock G H, Gecol H, Evrensel C, Korol G. 2004. Development and characterization of hydrocarbon polyol polyurethane and silicone magnetorheological polymeric gels. *Journal of Applied Polymer Science*, **92**: 1176-1182.
- Fuchs A, Zhang Q, Elkins J, Gordaninejad F, Evrensel C. 2007. Development and characterization of magnetorheological elastomers. *Journal of Applied Polymer Science*, **105**: 2497-2508.
- Fuhrer R, Athanassiou E K, Luechinger N A, Stark W J. 2009. Crosslinking metal nanoparticles into the polymer backbone of hydrogels enables preparation of soft, magnetic field-driven actuators with muscle-like flexibility. *Small*, **5**: 383-388.
- Furukawa M, Mitsui Y, Fukumaru T, Kojio K. 2005. Microphase-separated structure and mechanical properties of novel polyurethane elastomers prepared with ether based diisocyanate. *Polymer*, **46**: 10817-10822.
- Galipeau E, Castaneda P P. 2013. A finite-strain constitutive model for magnetorheological elastomers: magnetic torques and fiber rotations. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, **61**: 1065-1090.
- Ginder J M, Clark S M, Schlotter W F, Nichols M E. 2002. Magnetostrictive phenomena in magnetorheological elastomers. *International Journal of Modern Physics B*, **16**: 2412-2418.
- Ginder J M, Davis L C, Elie L D. 1996. Rheology of magnetorheological fluids: models and measurements. *International Journal of Modern Physics B*, **10**: 3293-3303.

- Ginder J M, Nichols M E, Elie L D, Clark S M. 2000. Controllable-stiffness components based on magnetorheological elastomers. *Proceedings of SPIE, Smart Structures and Materials 2000: Smart Structures and Integrated Systems*, Newport Beach, CA, March 06, 2000. Bellingham WA: SPIE.
- Ginder J M, Schlotter W F, Nichols M E. 2001. Magnetorheological elastomers in tunable vibration absorbers. *Smart Structures and Materials 2001: Damping and Isolation*, **4331**: 103-110.
- Gollwitzer C, Krekhova M, Lattermann G, Rehberg I, Richter R. 2009. Surface instabilities and magnetic soft matter. *Soft Matter*, **5**: 2093-2100.
- Gong Q C, Wu J K, Gong X L, Fan Y C, Xia H S. 2013. Smart polyurethane foam with magnetic field controlled modulus and anisotropic compression property. *RSC Advances*, **3**: 3241-3248.
- Gong X L, Chen L, Li J F. 2007. Study of utilizable magnetorheological elastomers. *International Journal of Modern Physics B*, **21**: 4875-4882.
- Gong X L, Liao G J, Xuan S H. 2012a. Full-field deformation of magnetorheological elastomer under uniform magnetic field. *Applied Physics Letters*, **100**: 211909.
- Gong X L, Xu Y G, Xuan S H, Guo C Y, Zong, L H, Jiang W Q. 2012b. The investigation on the nonlinearity of plasticine-like magnetorheological material under oscillatory shear rheometry. *Journal of Rheology*, **56**: 1375-1391.
- Gong X L, Zhang X Z, Zhang P Q. 2005. Fabrication and characterization of isotropic magnetorheological elastomers. *Polymer Testing*, **24**: 669-676.
- Guan X C, Dong X F, Ou J P. 2008. Magnetostrictive effect of magnetorheological elastomer. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **320**: 158-163.
- Guerrero-Sanchez C, Lara-Ceniceros T, Jimenez-Regalado E, Rasa M, Schubert U S. 2007. Magnetorheological fluids based on ionic liquids. *Advanced Materials*, **19**: 1740-1747.
- Guo C Y, Gong X L, Xuan S H, Qin L J, Fan Y C. 2013. Squeeze behavior of magnetorheological fluids under constant volume and uniform magnetic field. *Smart Materials and Structures*, **22**: 045020.
- Heine M C, De Vicente J, Klingenberg D J. 2006. Thermal transport in sheared electro- and magnetorheological fluids. *Physics of Fluids*, **18**: 023301.
- Holm C, Weis J J. 2005. The structure of ferrofluids: a status report. *Current Opinion in Colloid and Interface Science*, **10**: 133-140.
- Hong W, Han Y, Faidley L. 2011. Coupled magnetic field and viscoelasticity of ferrogel. *International Journal of Applied Mechanics*, **3**: 259-278.
- Hu B, Fuchs A, Huseyin S, Gordaninejad F, Evrensel C. 2006. Supramolecular magnetorheological polymer gels. *Journal of Applied Polymer Science*, **100**: 2464-2479.
- Iglesias G R, Lopez-Lopez M T, Duran J D G, González-Caballero F, Delgado A V. 2012. Dynamic characterization of extremely bidisperse magnetorheological fluids. *Journal of Colloid & Interface Science*, **377**: 153-159.
- Jang I B, Kim H B, Lee J Y, You J L, Choi H J, Jhon M S. 2005. Role of organic coating on carbonyl iron suspended particles in magnetorheological fluids. *Journal of Applied Physics*, **97**: 10Q912.
- Jolly M R, Bender J W, Carlson J D. 1999. Properties and applications of commercial magnetorheological fluids. *Journal of Intelligent Material Systems and Structures*, **10**: 5-13.
- Jolly M R, Carlson J D, Munoz B C. 1996. A model of the behaviour of magnetorheological materials. *Smart Materials and Structures*, **5**: 607-614.
- Jolly M R, Carlson J D, Munoz B C, Bullions, T A. 1996. The magnetoviscoelastic response of elastomer

- composites consisting of ferrous particles embedded in a polymer matrix. *Journal of Intelligent Material Systems and Structures*, **7**: 613-622.
- Kaleta J, Lewandowski D. 2007. Inelastic properties of magnetorheological composites: I. fabrication, experimental tests, cyclic shear properties. *Smart Materials and Structures*, **16**: 1948-1953.
- Kallio M, Lindroos T, Aalto S, Jarvinen E, Karna T, Meinander T. 2007. Dynamic compression testing of a tunable spring element consisting of a magnetorheological elastomer. *Smart Materials and Structures*, **16**: 506-514.
- Kchit N, Lancon P, Bossis G. 2009. Thermoresistance and giant magnetoresistance of magnetorheological elastomers. *Journal of Physics D-Applied Physics*, **42**: 105506.
- Klingenberg D J. 2001. Magnetorheology: applications and challenges. *Aiche Journal*, **47**: 246-249.
- Klingenberg D J, Ulicny J C, Golden M A. 2007. Mason numbers for magnetorheology. *Journal of Rheology*, **51**: 883-893.
- Kuzhir P, Magnet C, Bossis G, Meunier A, Bashtovoi V. 2011. Rotational diffusion may govern the rheology of magnetic suspensions. *Journal of Rheology*, **55**: 1297-1318.
- Kono A, Shimizu K, Nakano H, Goto Y, Kobayashi Y, Ougizawa T, Horibe H. 2012. Positive-temperature-coefficient effect of electrical resistivity below melting point of poly (vinylidene fluoride) (PVDF) in Ni particle-dispersed PVDF composites. *Polymer*, **53**: 1760-1764.
- Koo J H, Khan F, Jang D D, Jung H J. 2010. Dynamic characterization and modeling of magneto-rheological elastomers under compressive loadings. *Smart Materials and Structures*, **19**: 117002.
- Kordonski W, Golini D. 2002. Multiple application of magnetorheological effect in high precision finishing. *Journal of Intelligent Material Systems and Structures*, **13**: 401-404.
- Lee C H, Jang M G. 2011. Virtual surface characteristics of a tactile display using magneto-rheological fluids. *Sensors*, **11**: 2845-2856.
- Leng J S, Lan X, Liu Y J, Du S Y, Huang W M, Liu N, Phee S J, Yuan Q. 2008. Electrical conductivity of thermoresponsive shape-memory polymer with embedded micron sized Ni powder chains. *Applied Physics Letters*, **92**: 014104.
- Li J F, Gong X L, Zhu H, Jiang W Q. 2009. Influence of particle coating on dynamic mechanical behaviors of magnetorheological elastomers. *Polymer Testing*, **28**: 331-337.
- Li W H, Du H, Chen G, Yeo S H, Guo N Q. 2001. Viscoelastic properties of MR fluids under oscillatory shear. *Smart Structures and Materials 2001: Damping and Isolation*, **4331**: 333-342.
- Li W H, Du H, Chen G, Yeo S H. 2002. Experimental investigation of creep and recovery behaviors of magnetorheological fluids. *Materials Science and Engineering A-Structural Materials Properties Microstructure and Processing*, **333**: 368-376.
- Li W H, Zhou Y, Tian T F, Alici G. 2010. Creep and recovery behaviors of magnetorheological elastomers. *Frontiers of Mechanical Engineering in China*, **5**: 341-346.
- Li Y H, Huang G Y, Zhang X H, Li B Q, Chen Y M, Lu T L, Lu T J, Xu F. 2013. Magnetic hydrogels and their potential biomedical applications. *Advanced Functional Materials*, **23**: 660-672.
- Liao G J, Gong X L, Kang C J, Xuan S H. 2011. The design of an active-adaptive tuned vibration absorber based on magnetorheological elastomer and its vibration attenuation performance. *Smart Materials and Structures*, **20**: 075015.
- Lim S T, Cho M S, Jang I B, Choi H J, Jhon M S. 2004. Magnetorheology of carbonyl-iron suspensions with submicron-sized filler. *IEEE Transactions on Magnetics*, **40**: 3033-3035.

- Lim S T, Cho M S, Jang I B, Choi H J. 2004. Magnetorheological characterization of carbonyl iron based suspension stabilized by fumed silica. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **282**: 170-173.
- Lim S T, Choi H J, Jhon M S. 2005. Magnetorheological characterization of carbonyl iron-organoclay suspensions. *IEEE Transactions on Magnetics*, **41**: 3745-3747.
- Liu J, Flores G A, Sheng R S. 2001. In-vitro investigation of blood embolization in cancer treatment using magnetorheological fluids. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **225**: 209-217.
- Liu T X, Xu Y G, Gong X L, Pang H M, Xuan S H. 2013a. Magneto-induced normal stress of magnetorheological elastomer. *AIP Advances*, **3**: 082122.
- Liu T X, Gong X L, Xu Y G, Xuan S H. 2013b. Simulation of magneto-induced rearrangeable microstructures of magnetorheological elastomers. *Soft Matter*, **9**: 10069-10080.
- Liu T X, Gong X L, Xu Y G, Xuan S H. 2014. Magneto-induced stress enhancing effect in colloidal suspension of paramagnetic and superparamagnetic particles dispersed in a ferrofluid medium. *Soft Matter*, **10**: 813-818.
- Liu T Y, Hu S H, Liu T Y, Liu D M, Chen S Y. 2006. Magnetic-sensitive behavior of intelligent ferrogels for controlled release of drug. *Langmuir*, **22**: 5974-5978.
- Lloyd J R, Hayesmichel M O, Radcliffe C J. 2007. Internal organizational measurement for control of magnetorheological fluid properties. *Journal of Fluids Engineering- Transactions of the ASME*, **129**: 423-428.
- Lokander M, Stenberg B. 2003a. Performance of isotropic magnetorheological rubber materials. *Polymer Testing*, **22**: 245-251.
- Lokander M, Stenberg B. 2003b. Improving the magnetorheological effect in isotropic magnetorheological rubber materials. *Polymer Testing*, **22**: 677-680.
- Lopez-Lopez M T, Gomez-Ramirez A, Rodriguez-Arco L, Durán J D G, Iskakova L, Zubarev A. 2012. Colloids on the frontier of ferrofluids. rheological properties. *Langmuir*, **28**: 6232-6245.
- Lopez-Lopez M T, Vertelov G, Bossis G, Kuzhir P, Duran J D G. 2007. New magnetorheological fluids based on magnetic fibers. *Journal of Materials Chemistry*, **17**: 3839-3844.
- Maranville C W, Ginder J M. 2005. Small-strain dynamic mechanical behavior of magnetorheological fluids entrained in foams. *International Journal of Applied Electromagnetics and Mechanics*, **22**: 25-38.
- Mazlan S A, Ekreem N B, Olabi A G. 2008a. An investigation of the behaviour of magnetorheological fluids in compression mode. *Journal of Materials Processing Technology*, **201**: 780-785.
- Mazlan S A, Issal A, Olabi A G. 2008b. Magnetorheological fluids behaviour in tension loading mode. *Advanced Materials Research*, **47-50**: 242-245.
- Mietta J L, Ruiz M M, Antonel P S, Perez O E, Butera A, Jorge G, Negri R M. 2012. Anisotropic magnetoresistance and piezoresistivity in structured Fe₃O₄-silver particles in PDMS elastomers at room temperature. *Langmuir*, **28**: 6985-6996.
- Mitsumata T, Abe N. 2009a. Magnetic-field sensitive gels with wide modulation of dynamic modulus. *Chemistry Letters*, **38**: 922-923.
- Mitsumata T, Abe N. 2011. Giant and reversible magnetorheology of carrageenan/iron oxide magnetic gels. *Smart Materials and Structures*, **20**: 124003.
- Mitsumata T, Honda A, Kanazawa H, Kawai, M. 2012. Magnetically tunable elasticity for magnetic hydrogels consisting of carrageenan and carbonyl iron particles. *Journal of Physical Chemistry B*, **116**: 12341-12348.

- Mitsumata T, Kosugi Y, Ouchi S. 2009b. Effect of particles alignment on giant reduction in dynamic modulus of hydrogels containing needle-shaped magnetic particles. *Progress on Colloid and Polymer Science*, **136**: 163-170.
- Mitsumata T, Ohori S. 2011. Magnetic polyurethane elastomers with wide range modulation of elasticity. *Polymer Chemistry*, **2**: 1063-1067.
- Mitsumata T, Wakabayashi T, Okazaki T. 2008. Particle dispersibility and giant reduction in dynamic modulus of magnetic gels containing barium ferrite and iron oxide particles. *Journal of Physical Chemistry B*, **112**: 14132-14139.
- Nguyen V Q, Ahmed A S, Ramanujan R V. 2012. Morphing soft magnetic composites. *Advanced Materials*, **24**: 4041-4054.
- Olabi A G, Grunwald A. 2007. Design and application of magneto-rheological fluid. *Materials & Design*, **28**: 2658-2664.
- Park B J, Fang F F, Choi H J. 2010. Magnetorheology: materials and application. *Soft Matter*, **6**: 5246-5253.
- Phule P P. 1998. Synthesis of level magnetorheological fluids. *MRS Bull*, **23**: 23-25.
- Phule P P, Mihalcin M P, Genc S. 1999. The role of the dispersed-phase remnant magnetization on the redispersibility of magnetorheological fluids. *Journal of Materials Research*, **14**: 3037-3041.
- Rao P V, Maniprakash S, Srinivasan S M, Srinivasa A R. 2010. Functional behavior of isotropic magnetorheological gels. *Smart Materials and Structures*, **19**: 085019.
- Rinaldi C, Chaves A, Elborai S, He X W, Zahn M. 2005. Magnetic fluid rheology and flows. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, **10**: 141-157.
- Rosensweig R E. 1997. Ferrohydrodynamics. New York: Dover publications.
- Rudykh S, Bertoldi K. 2013. Stability of anisotropic magnetorheological elastomers in finite deformations: a micromechanical approach. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, **61**: 949-967.
- Ruiz-Lopez J A, Hidalgo-Alvarez R, De Vicente J. 2012. On the validity of continuous media theory for plastic materials in magnetorheological fluids under slow compression. *Rheologica Acta*, **51**: 595-602.
- Sahin H, Wang X J, Gordaninejad F. 2009. Temperature dependence of magneto-rheological materials. *Journal of Intelligent Material Systems and Structures*, **20**: 2215-2222.
- Sedlacik M, Pavlinek V, Saha P, Švrinová P, Filip P, Stejskal J. 2010. Rheological properties of magnetorheological suspensions based on core-shell structured polyaniline-coated carbonyl iron particles. *Smart Materials and Structures*, **19**: 115008.
- See H, Chen R, Keentok M. 2004. The creep behaviour of a field-responsive fluid. *Colloid and Polymer Science*, **282**: 423-428.
- Shahrivar K, De Vicente J. 2013. Thermoresponsive polymer-based magneto-rheological (MR) composites as a bridge between MR fluids and MR elastomers. *Soft Matter*, **9**: 11451-11456.
- Shahrivar K, De Vicente J. 2014. Thermogelling magnetorheological fluids. *Smart Materials and Structures*, **23**: 025012.
- Shen Y, Golnaraghi M F, Heppler G R. 2004. Experimental research and modeling of magnetorheological elastomers. *Journal of Intelligent Material Systems and Structures*, **15**: 27-35.
- Shiga T, Okada A, Kurauchi T. 1995. Magnetorheological behavior of composite gels. *Journal of Applied Polymer Science*, **58**: 787-792.
- Stepanov G V, Abramchuk S S, Grishin D A, Nikitin L V, Kramarenko E Y, Khokhlov A R. 2007. Effect of a homogeneous magnetic field on the viscoelastic behavior of magnetic elastomers. *Polymer*, **48**: 488-495.

- Stepanov G V, Semerenko D A, Bakhtiarov A V, Storozhenko P A. 2013. Magnetoresistive effect in magnetoactive elastomers. *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*, **26**: 1055-1059.
- Sun T L, Gong X L, Jiang W Q, Li J F, Xu Z B, Li W H. 2008. Study on the damping properties of magnetorheological elastomers based on cis-polybutadiene rubber. *Polymer Testing*, **27**: 520-526.
- Tian T F, Li W H, Deng Y M. 2011. Sensing capabilities of graphite based MR elastomers. *Smart Materials and Structures*, **20**: 025022.
- Tiraferrri A, Chen K L, Sethi R, Elimelech M. 2008. Reduced aggregation and sedimentation of zero-valent iron nanoparticles in the presence of guar gum. *Journal of Colloid and Interface Science*, **324**: 71-79.
- Trendler A M, Bose H. 2005. Influence of particle size on the rheological properties of magnetorheological suspensions. Proceedings, Electrorheological Fluids and Magnetorheological Suspensions (ERMR 2004), 433-439.
- Ulicny J C, Balogh M P, Potter N M, Waldo R A. 2007. Magnetorheological fluid durability test-iron analysis. *Materials Science and Engineering A-Structural Materials Properties Microstructure and Processing*, **443**: 16-24.
- Varga Z, Filipcsei G, Zrinyi M. 2006. Magnetic field sensitive functional elastomers with tuneable elastic modulus. *Polymer*, **47**: 227-233.
- Wang H Y, Bi C, Zhang Z H, Kan J W, Gao C F. 2013. An investigation of tensile behavior of magnetorheological fluids under different magnetic fields. *Journal of Intelligent Material Systems and Structures*, **24**: 541-547.
- Wang X J, Gordaninejad F, Calgar M, Liu Y M, Sutrisno J, Fuchs A. 2009. Sensing behavior of magnetorheological elastomers. *Journal of Mechanical Design*, **131**: 091004 (1-6).
- Wei B, Gong X L, Jiang W Q. 2010a. Influence of polyurethane properties on mechanical performances of magnetorheological elastomers. *Journal of Applied Polymer Science*, **116**: 771-778.
- Wei B, Gong X L, Jiang W Q, Qin L J, Fan Y C. 2010b. Study on the properties of magnetorheological gel based on polyurethane. *Journal of Applied Polymer Science*, **118**: 2765-2771.
- Wereley N M, Chaudhuri A, Yoo J H, John S, Kotha S, Suggs A, Radhakrishnan R, Love B J, Sudarshan T S. 2006. Bidisperse magnetorheological fluids using Fe particles at nanometer and micron scale. *Journal of Intelligent Material Systems and Structures*, **17**: 393-401.
- Wilson M J, Fuchs A, Gordaninejad F. 2002. Development and characterization of magnetorheological polymer gels. *Journal of Applied Polymer Science*, **84**: 2733-2742.
- Wu J K, Gong X G, Chen L, Xia H S, Hu Z G. 2009. Preparation and characterization of isotropic polyurethane magnetorheological elastomer through in situ polymerization. *Journal of Applied Polymer Science*, **114**: 901-910.
- Wu J K, Gong X L, Fan Y C, Xia H S. 2010. Anisotropic polyurethane magnetorheological elastomer prepared through in situ polycondensation under a magnetic field. *Smart Materials and Structures*, **19**: 105007.
- Wu J K, Gong X L, Fan Y C, Xia H S. 2011. Physically crosslinked poly (vinyl alcohol) hydrogels with magnetic field controlled modulus. *Soft Matter*, **7**: 6205-6212.
- Wu J K, Gong X L, Fan Y C, Xia H S. 2012. Improving the magnetorheological properties of polyurethane magnetorheological elastomer through plasticization. *Journal of Applied Polymer Science*, **123**: 2476-2484.
- Xu Y G, Gong X L, Liu T X, Xuan S H. 2013. Magneto-induced microstructure characterization of magnetorheological elastomers using impedance spectroscopy. *Soft Matter*, **9**: 7701-7709.

- Xu Y G, Gong X L, Xuan S H, Li X F, Qin L J, Jiang W Q. 2012. Creep and recovery behaviors of magnetorheological plastomer and its magnetic-dependent properties. *Soft Matter*, **8**: 8483-8492.
- Xu Y G, Gong X L, Xuan S H, Zhang W, Fan Y C. 2011. A high-performance magnetorheological material: preparation, characterization and magnetic-mechanic coupling properties. *Soft Matter*, **7**: 5246-5254.
- Xu Y G, Liu T X, Gong X L, Xuan S H. 2014. Squeeze flow behaviors of magnetorheological plastomers under constant volume. *Journal of Rheology*, **58**: 659-679.
- Xu Z B, Gong X L, Liao G J, Chen X M. 2010. An Active-damping-compensated magnetorheological elastomer adaptive tuned vibration absorber. *Journal of Intelligent Material Systems and Structures*, **21**: 1039-1047.
- Xuan S H, Zhang Y L, Zhou Y F, Jiang W Q, Gong X L. 2012. Magnetic Plasticine (TM): a versatile magnetorheological material. *Journal of Materials Chemistry*, **22**: 13395-13400.
- Yin H M, Sun L Z, Chen J S. 2006. Magneto-elastic modeling of composites containing chain-structured magnetostrictive particles. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, **54**: 975-1003.
- York D, Wang X, Gordaninejad F. 2007. A new MR fluid-elastomer vibration isolator. *Journal of Intelligent Material Systems and Structures*, **18**: 1221-1225.
- Zajac P, Kaleta J, Lewandowski D, Gasperowicz, A. 2010. Isotropic magnetorheological elastomers with thermoplastic matrices: structure, damping properties and testing. *Smart Materials and Structures*, **19**: 045014.
- Zhang W, Gong X L, Jiang W Q, Fan Y C. 2010. Investigation of the durability of anisotropic magnetorheological elastomers based on mixed rubber. *Smart Materials and Structures*, **19**: 085008.
- Zhang W, Gong X L, Xuan S H, Xu Y G. 2010. High-performance hybrid magnetorheological materials: preparation and mechanical properties. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **49**: 12471-12476.
- Zhou G Y. 2003. Shear properties of a magnetorheological elastomer. *Smart Materials and Structures*, **12**: 139-146.
- Zielinski T G, Rak M. 2010. Acoustic absorption of foams coated with MR fluid under the influence of magnetic field. *Journal of Intelligent Material Systems and Structures*, **21**: 125-131.
- Zrinyi M. 2000. Intelligent polymer gels controlled by magnetic fields. *Colloid and Polymer Science*, **278**: 98-103.
- Zubarev A Y. 2012. On the theory of the magnetic deformation of ferrogel. *Soft Matter*, **8**: 3174-3179.

(责任编辑: 唐少强)

Magneto-sensitive smart soft material and magnetorheological mechanism

XU Yangguang^{1,†} GONG Xinglong^{2,††} WAN Qiang¹
LIU Taixiang³ XUAN Shouhu²

¹ Institute of Systems Engineering, China Academy of Engineering Physics (CAEP),
Mianyang 621999, China

² Department of Modern Mechanics, University of Science and Technology of China,
Hefei 230027, China

³ Research Center of Laser Fusion, China Academy of Engineering Physics (CAEP),
Mianyang 621900, China

Abstract Magneto-sensitive smart soft materials are a class of multi-functional composite materials prepared by dispersing micrometer or nanometer sized magnetic particles into different carrier matrix. As external magnetic field may control the rheological properties in a continuous, rapid and reversible manner, these materials have wide applications in construction, vibration control, automotive industry, etc. In this paper, we first introduce the history and classification of magneto-sensitive smart soft materials, and analyze the characteristics and existing scientific issues for different kinds of such materials. Then we discuss the state-of-the-art for experimental and theoretical studies of the magnetorheological mechanism. Finally, we propose some future trends in this smart material development aiming at practical applications.

Keywords magneto-sensitive smart soft material, magnetorheological mechanism, magnetic dipole theory, mechanic-magnetic coupling

Received: 2 March 2015; accepted: 10 June 2015; online: 24 June 2015

[†] E-mail: 412xuyg@caep.cn

^{††} E-mail: gongxl@ustc.edu.cn

Cite as: Xu Y G, Gong X L, Wan Q, Liu T X, Xuan S H. Magneto-sensitive smart soft material and magnetorheological mechanism. *Advances in Mechanics*, 2015, 45: 201508

© 2015 *Advances in Mechanics*.



龚兴龙, 博士, 中国科学技术大学近代力学系教授、博士生导师, 中国科学院“引进海外杰出人才”(百人计划) 入选者, 国家杰出青年科学基金获得者, 国务院政府特殊津贴获得者. 现任中国科学技术大学“智能材料和振动控制实验室”负责人、中国力学学会理事、中国力学学会实验力学专业委员会主任、流变学专业委员会委员、安徽省振动工程学会副理事长、先进功能复合材料技术国防科技重点实验室客座教授、火灾科学国家重点实验室兼职教授、《固体力学学报》编委会委员、《振动与冲击》编委会委员. 1993 年获日本文部省奖学金赴日本埼玉大学联合培养, 1996 年博士毕业后就职于日本电波工业股份公司, 长期从事实验力学和人工材料及其精密器件的研发. 2003 年 2 月回

国后, 立足于基础研究, 发展高科技, 服务于国防安全 and 国家重大需求, 在磁流变材料的研究应用等方面取得了一系列成果, “高稳定高耗散减振材料制备关键技术与装置开发及工程应用”于 2014 年度获得国家技术发明奖二等奖 (2/6). 目前主要研究方向为新型智能材料的研制、机理、力学行为的研究. 回国以来, 已发表 SCI 收录论文一百五十多篇, 被 SCI 引用二千多次. 已在国内被受理了 27 项发明专利, 其中 20 项已获授权.