

P O L I M E R Y

MIESIĘCZNIK POŚWIĘCONY CHEMII, TECHNOLOGII I PRZETWÓRSTWU POLIMERÓW

ANNA KRZTOŃ-MAZIOPA, MONIKA CISZEWSKA, JANUSZ PŁOCHARSKI^{*)}

Politechnika Warszawska, Wydział Chemiczny
ul. Noakowskiego 3, 00-664 Warszawa

Ciecze elektoreologiczne — materiały, zjawiska, zastosowania

ELECTORHEOLOGICAL FLUIDS — MATERIALS, PHENOMENA, APPLICATIONS

Summary — A review on electrorheology *i.e.* reversible effect of increase in viscosity of some fluids (so called ER fluids), subjected to external electric field, is presented. The problem is described taking into account a division of fluids to heterogeneous ones (the suspensions of ground solid polar polymers in liquid non-polar polymer matrices) and homogeneous ones (including liquid crystalline polymers). There were described the compositions and characteristics of both types of ER fluids (Table 1 and 2), the factors influencing ER effect (Figs. 1 and 4) and mechanisms of this phenomenon as well as its models. A wide range of applications of electrorheological systems as „intelligent” materials (Fig. 5) was also presented.

Key words: heterogeneous electrorheological fluids, homogeneous electrorheological fluids, compositions, characteristics, application.

Pierwsze prace z dziedziny, która z czasem zyskała nazwę elektoreologii, pochodzą z końca dziewiętnastego wieku [1, 2]. Odkryto wtedy, że w obecności pola elektrycznego następuje wzrost lepkości mieszaniny gliceryny i oleju parafinowego. Obserwowane zmiany były jednak niewielkie i bez praktycznego znaczenia. Za prekursora elektoreologii uważa się więc Willisa Winslowa, który prawie pół wieku później działając polem elektrycznym na mieszaninę nafty i skrobi kukurydzianej zaobserwował zmiany jej lepkości sięgające kilku rzędów wartości [3]. Silny i odwracalny wzrost lepkości niektórych cieczy w polu elektrycznym bywa obecnie nazywany efektem Winslowa, a ciecze wykazujące wspomniany efekt — cieczami elektoreologicznymi

(cieczami ER). Do chwili obecnej przebadano wiele substancji stanowiących potencjalne składniki płynów ER o praktycznym znaczeniu. Najbardziej obiecujące wyniki uzyskano w przypadku różnego rodzaju materiałów polimerowych, m.in. żywicy jonowymiennych, blokowych kopolimerów polieterowo-poliuretanowych, poliamidów, produktów pirolizy poliakrylonitrylu, polimerów przewodzących (polianilina, polipirol, polifenylene), a także polimerów w postaci ciekłych kryształów.

W praktyce mamy do czynienia z dwoma rodzajami cieczy elektoreologicznych, mianowicie z heterogenicznymi cieczami ER, będącymi zawiesinami polaryzowanych cząstek stałych w niepolarnej, obojętnej, ciekłej matrycy oraz z homogenicznymi cieczami ER, niezawierającymi fazy stałej i najczęściej, choć nie wyłącznie, stanowiącymi roztwory lub mieszaniny o właściwościach ciekłokrystalicznych.

^{*)} Autor, do którego należy kierować korespondencje: janusz@ch.pw.edu.pl

Mimo dość długiej historii, zjawisko elektoreologiczne jest stosunkowo słabo poznane. O ile w literaturze światowej można znaleźć szereg mniej lub bardziej obszernych opracowań przeglądowych [4—9], to literatura w języku polskim jest skąpa [10]. Celem niniejszego artykułu jest przedstawienie polskim czytelnikom podstawowych informacji na temat zjawiska elektoreologicznego i jego praktycznego wykorzystania. Dedykujemy go zwłaszcza specjalistom w dziedzinie syntezy polimerów, których praca mogłaby mieć nieocenione znaczenie w rozwoju elektoreologii.

HETEROGENICZNE CIECZE ER

Pod wpływem zewnętrznego pola elektrycznego o natężeniu rzędu kV/mm heterogeniczna ciecz ER zaczyna wykazywać cechy ciała stałego i po przyłożeniu siły ścinającej odkształca się, a po przekroczeniu wartości granicznej naprężenia — zaczyna płynąć. Zachowanie takie odpowiada znanemu w reologii modelowemu płynowi Binghama, a opisujące je równanie często jest wykorzystywane do charakteryzowania właściwości cieczy ER:

$$\tau = \tau_0(E) + \eta_p \dot{\gamma} \quad (1)$$

gdzie: τ — naprężenie ścinające (w Pa), $\tau_0(E)$ — granica płynięcia (zależna od natężenia pola elektrycznego), η_p — lepkość plastyczna (w Pa · s), $\dot{\gamma}$ — szybkość ścinania (w s^{-1}).

Po wyłączeniu pola elektrycznego ciecz ER ponownie, w ciągu milisekund, przekształca się w płyn newtonowski.

Do oceny właściwości reologicznych cieczy ER stosuje się zmodyfikowane reometry rotacyjne umożliwiające

pomiar w polu elektrycznym. Ze względu na ograniczenia wynikające z rozkładu natężenia pola elektrycznego oraz nienewtonowskiego charakteru badanych cieczy ER, najczęściej wykorzystuje się układy typu dwóch współosiowych cylindrów. Przykładowe krzywe płynięcia zawiesiny polifenylenu domieszkowanego chlorkiem żelaza(III) w poli(dimetylosiloksanie) przedstawia rys. 1. Przebieg krzywych w dość szerokim zakresie szybkości ścinania jest tu typowy dla płynu Binghama, co jednak nie zawsze ma miejsce. Zachowanie niektórych heterogenicznych cieczy ER znacznie odbiega od modelu Binghama, niemniej w każdym przypadku obserwuje się lepiej lub gorzej wykształconą granicę płynięcia, której wartość zależy od natężenia pola elektrycznego.

Czynniki wpływające na efekt ER

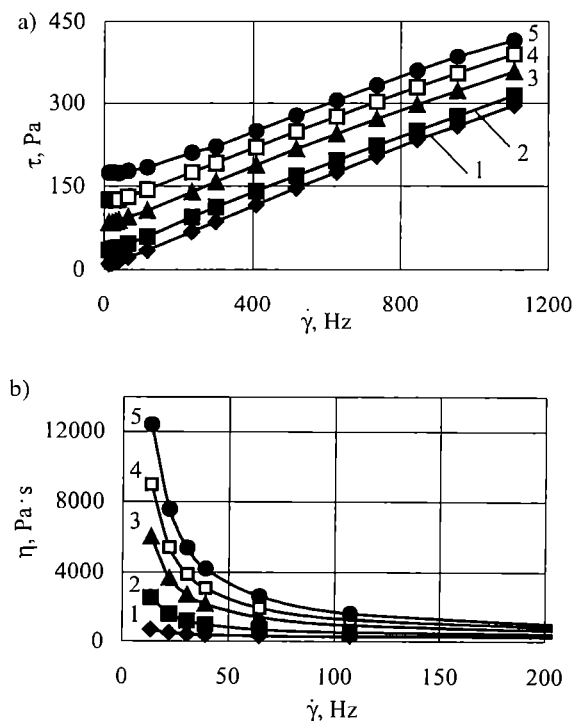
Na efekt ER wpływają następujące czynniki:

— Natężenie pola elektrycznego: Granica płynięcia wzrasta wraz z natężeniem pola, niemniej jednak charakter wzrostu nie jest jednorodny. W przypadku małego natężenia granica płynięcia jest proporcjonalna do jego kwadratu [3, 11, 12], zaś w obszarze dużego natężenia przebieg odpowiedniej zależności jest zbliżony do liniowego [4, 12, 13]. Obserwuje się również występowanie krytycznej wartości natężenia pola, poniżej której efekt ER, praktycznie biorąc, nie występuje. Na tej podstawie można podać empiryczne równanie (2) opisujące zależność granicy płynięcia cieczy ER od natężenia pola elektrycznego:

$$\tau_0 = k(E - E_c)^n \quad (2)$$

gdzie: τ_0 — granica płynięcia cieczy ER, k — stała, E — natężenie pola elektrycznego, E_c — krytyczne natężenie pola elektrycznego, n — przybiera wartości 1—2,5.

— Częstotliwość pola elektrycznego: Czynnikiem ten wpływa na polaryzację cząstek cieczy ER i ich właściwości dielektryczne, zatem oddziaływania elektrostatyczne i naprężenie ścinające stają się funkcją częstotliwości [12, 14—17]. Doświadczalnie stwierdzono [18], że



Rys. 1. Wpływ natężenia pola elektrycznego na przebieg zależności naprężenia ścinającego — τ (a) oraz lepkości — η (b) od szybkości ścinania — $\dot{\gamma}$ zawiesiny polifenylenu domieszkowanego chlorkiem żelaza(III) w poli(dimetylosiloksanie) (0,28% mas. Fe, zawartość fazy stałej 12,5% obj.), natężenie (w kV/mm): 1 — 0, 2 — 0,8, 3 — 1,4, 4 — 1,8, 5 — 2,2

Fig. 1. Effect of electric field intensity on the courses of dependences of shear stress — τ (a) and viscosity — η (b) on shear rate — $\dot{\gamma}$ of polyphenylene doped with ferric chloride in poly(dimethyl siloxane) (0.28 wt. % of Fe, solid phase content 12.5 vol.%). Current intensity (kV/mm): 1 — 0, 2 — 0.8, 3 — 1.4, 4 — 1.8, 5 — 2.2

lepkość zawiesiny ER maleje ze wzrostem częstotliwości pola elektrycznego.

— Przewodnictwo elektryczne: Przyjmuje się na ogół, że optymalna przewodność fazy rozproszonej zawiera się w przedziale 10^{-5} — 10^{-7} S/m. Poza tym zakresem obserwuje się obniżenie wartości granicy płynięcia [19, 20]. Większa przewodność powoduje zwiększony pobór prądu, co jest oczywiście niekorzystne. Skończoną przewodność elektryczną, choć z reguły znacznie mniejszą od przewodności fazy rozproszonej, ma także ciekła matryca. Wpływ przewodności na zachowanie cieczy ER był omawiany w publikacjach [21, 22], jednak nie został w pełni wyjaśniony.

— Stężenie zawiesiny ER: Zależność efektu elektroreologicznego od stężenia zawiesiny można opisać zależnością

$$\tau_0 = k \Phi^m \quad (3)$$

gdzie: Φ — ułamek objętościowy fazy stałej, m — wykładnik, który najczęściej przybiera wartość 0,67—2 [23—27].

W niektórych pracach stwierdzono, że ze wzrostem ułamka objętościowego fazy rozproszonej Φ wartość τ_0 przechodzi przez maksimum, co jest zwłaszcza widoczne w obszarze bardzo dużych wartości Φ [28—30].

— Właściwości dielektryczne składników: Ze względu na specyfikę zjawiska i rodzaj materiałów stanowiących składniki układu wydaje się, że właściwości dielektryczne fazy stałej odgrywają istotną rolę w efekcie ER [31]. Polaryzacja cząstek i ich orientacja w polu elektrycznym wpływają w konsekwencji na właściwości mechaniczne układu. Podczas konstruowania wielu modeli zjawiska ER uwzględnia się wartości przenikalności elektrycznej składników zawiesiny. We wszystkich znanych rodzajach cieczy ER przenikalność elektryczna rozproszonej fazy stałej jest znacznie większa od przenikalności z reguły niepolarniej matrycy, szczegółowe zależności nie są jednak znane.

— Temperatura: Jest ona czynnikiem determinującym zakres stosowalności cieczy ER zawierających wodę (krzepnięcie wody w niskiej temperaturze oraz gwałtowne parowanie w wysokiej). Optymalny zakres temperatury w tego typu układach zawiera się w granicach od -20 °C do 70 °C. Bezwodne cieczce charakteryzują się szerszym zakresem stosowalności, jest on jednak ograniczony zwiększoną przewodnością w wysokiej temperaturze [4—6]. Przewodnictwo i właściwości dielektryczne cząstek ulegają zmianie wraz z temperaturą wpływając w ten sposób na ich polaryzowalność i tym samym na wielkość efektu ER. Wzrost temperatury może zatem zarówno wzmacniać, jak i osłabiać ten efekt w zależności od właściwości zastosowanych materiałów [18, 32].

Skład

W ciągu wielu lat, które upłynęły od pierwszych prac Winslowa opracowano różnorodne typy cieczy ER.

Początkowo wszystkie cieczce zawierały wodę w ilości od kilku do kilkunastu procent. Woda była zaabsorbowana lub zaadsorbowana na ziarnach fazy stałej, a jej usunięcie prowadziło do zaniku właściwości ER. Powodowała ona szereg niekorzystnych właściwości cieczy ER (m.in. znaczny pobór prądu oraz niestabilność właściwości z upływem czasu i w szerszym zakresie temperatury) poważnie ograniczających ich praktyczne zastosowanie. Dopiero pod koniec lat 80. ubiegłego wieku otrzymano pierwsze bezwodne cieczce ER, których działanie nie było uzależnione od intencjonalnego nawilżania zawiesiny. Dokonali tego Block [29, 33], stosując zawiesinę półprzewodnikowych poliacyenochinonów, oraz Filisko [4, 5, 34], który zaproponował użycie syntetycznych zeolitów. Można powiedzieć, że lata 90. to druga młodość elektroreologii.

Jak już wspomnieliśmy, heterogeniczna ciecz ER składa się ze zdyspergowanej fazy stałej, ciekłej matrycy oraz dodatków. Zdecydowanie najwięcej uwagi poświęcono badaniom składu fazy zdyspergowanej, której stężenie w typowych cieczkach ER wynosi od kilkunastu do kilkudziesięciu procent objętościowych.

Tabela 1. Charakterystyka heterogenicznych cieczy ER
Table 1. Characteristic of heterogeneous ER fluids

Właściwości	Wartość
Granica płynięcia	≥ 5 kPa (natężenie 2 kV/mm)
Gęstość prądu	≤ 20 mA/cm ² (natężenie 2 kV/mm)
Temperatura pracy	od -30 °C do $+120$ °C
Czas reakcji na sygnał napięciowy	1 ms
Wymagane natężenie pola elektrycznego	0,5—5 kV/mm
Zawartość zdyspergowanej fazy stałej	5—50 % obj.
Wymiar cząstek fazy stałej	0,1—100 μ m
Lepkość (bez pola)	0,1—10 Pa · s

Podstawową charakterystykę heterogenicznych cieczy ER wraz z optymalnymi danymi z punktu widzenia praktycznych ich zastosowań zawiera tabela 1. Ponadto cieczce ER powinny wykazywać znaczną odporność chemiczną i znikomą szybkość sedymentacji.

Faza stała

Opisane w literaturze substancje, których zawiesiny dają efekt ER, można podzielić, za Hao [9], na trzy grupy:

1. Materiały nieorganiczne

Do grupy tej zalicza się tlenki metali, kompozyty ceramiczne i glinokrzemiany, np. krzemionkę [36], syntetyczne zeolity [37], tytanian baru [38], oraz tlenki glinu, miedzi, magnezu, cynku, cyrkonu, manganu i kobaltu [39], a także tlenki żelaza [40], ditlenek tytanu [41], kaolinit, montmorylonit, wermikulit [42] i szkła przewodzą-

ce [43]. Ciecze ER na podstawie glinokrzemianów (syntetycznych zeolitów) są, praktycznie biorąc, bezwodne i wykazują znaczny efekt ER, jednakże ich przewodnictwo elektryczne jest w wielu przypadkach zbyt duże, zwłaszcza w wyższej temperaturze. Ponadto, gęstość fazy zdyspergowanej jest zbyt duża w stosunku do gęstości matrycy, co utrudnia uzyskanie stabilnej zawiesiny; cząstki tej fazy są twarde i powodują ścieranie powierzchni pracujących.

2. Materiały organiczne

Stanowią one grupę łatwo polaryzowalnych pod wpływem pola elektrycznego substancji, zawierających ugrupowania polarne. Do grupy tej należą policykliczne związki aromatyczne, polielektrolity, kompozyty oraz polimery naturalne, m.in. skrobia [44], celuloza [45], żywe jonowymienne [46], poli(akrylan litu) sieciowany diwinylobenzenem [47], karboksymetylenowany dekstran [47], ftalocyjaniny [48], polimerowe kompozyty organiczno-nieorganiczne [49], kopolimery zawierające łańcuchy polieterowe [50], a nawet fullereny [51]. Warto dodać, że skład handlowych cieczy ER kilku firm (na przykład Fludicon, Nippon Shokubai lub Smart Technology [35]) jest oparty na materiałach polimerowych z tej właśnie grupy.

3. Polimery przewodzące

Jest to obiecująca grupa materiałów ze względu na obecność w nich układów sprzężonych wiązań wielokrotnych. Pozwala to na regulowanie ich właściwości w wyniku domieszkowania, utleniania/redukcji, reakcji kwasowo-zasadowych, a także na drodze zmiany struktury i składu chemicznego (jak w przypadku produktów pirolizy poliakrylonitrylu lub doboru odpowiedniego acenu w przypadku poliacenochinonów). Na podstawie omawianej grupy polimerów można uzyskać materiały o różnorodnych właściwościach. W szerokim zakresie można modyfikować takie ich cechy, jak przewodność elektryczna, zawartość grup polarnych, stopień krystaliczności, ciężar cząsteczkowy oraz wymiar i kształt ziaren. Takie możliwości modyfikacji są niezwykle przydatne w badaniach mechanizmu efektu elektroteologicznego oraz projektowania cieczy ER. Do grupy tej należą np. polianilina [25], polifenylene [52], polipirol [53], poliacenochinony [54], pirolizowany poliakrylonitryl [55], politiofen i ich pochodne.

Ciekła matryca

Uważa się [12], że ciecz stanowiąca matrycę powinna mieć następujące właściwości:

- niewielką lepkość własną w warunkach wyłączono-pola elektrycznego ($0,01$ — $10 \text{ Pa} \cdot \text{s}$),
- małą przewodność elektryczną (10^{-10} — 10^{-16} S/m) i znaczną odporność na przebicie,
- małą względną przenikalność elektryczną (~ 2),
- szeroki zakres temperatury roboczej (od -30 do $120 \text{ }^\circ\text{C}$),
- możliwie dużą gęstość (najlepiej $>1,2 \text{ g/cm}^3$),
- odporność chemiczną,

— brak reaktywności w stosunku do fazy zawieszonoj oraz tworzyw konstrukcyjnych,

— hydrofobowość.

Najczęściej stosowane materiały, to ciekłe polimery, takie jak poli(dimetylosiloksany), polifenylsiloksany, polifluorosiloksany. Znane jest także wykorzystanie olejów mineralnych, oleju transformatorowego, ciekłych parafin, olejów roślinnych, chlorowanych węglowodorów, fosforanu trikrezylowego, ftalanu dioktylowego i innych substancji spełniających wspomniane kryteria.

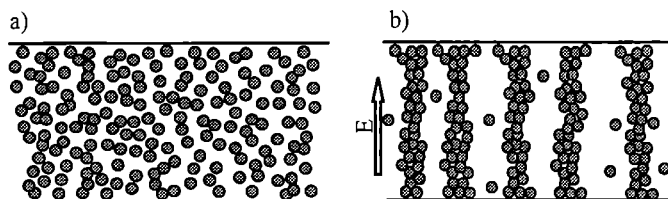
Substancje dodatkowe

Większość cieczy ER zawiera też niewielką ilość różnego rodzaju dodatków stosowanych przede wszystkim w celu zwiększenia (lub wręcz wywołania) efektu ER bądź stabilizacji powstałej zawiesiny. Najczęściej używane aktywatory ER to woda, kwasy (organiczne i nieorganiczne), środki powierzchniowo czynne (niejonowe oraz, rzadziej, jonowe i amfoteryczne), sole nieorganiczne, alkohole, estry, itp. Aktywatorem może być, praktycznie biorąc, każdy związek polarny powodujący zwiększenie przenikalności elektrycznej cząstek fazy rozproszonej [12]. Do stabilizacji zawiesiny służą dodatki środków powierzchniowo czynnych, które w niektórych przypadkach także wpływają na zwiększenie efektu ER [56—58]. Wszystkie składniki cieczy ER muszą być ze sobą połączone w odpowiednich proporcjach, a powstała mieszanina — ujednorodniona na drodze długotrwałego mieszania, mielenia (w młynie kulowym, moździerz, itp.), rozdrabniania za pomocą ultradźwięków itd.

Mechanizm zjawiska

Mimo kilkudziesięcioletnich dociekań szczegółowy mechanizm zjawiska ER nie został dotychczas w pełni wyjaśniony, co wciąż utrudnia optymalny dobór rodzaju i ilości składników cieczy elektroteologicznych. Dostępna wiedza nie pozwala na określenie wartości granicy płynięcia na podstawie znanej charakterystyki materiałów wyjściowych. Granica płynięcia to wielkość w pierwszym rzędzie uwzględniana w procesie określania praktycznego wykorzystania heterogenicznych cieczy ER. Omówienie podstawowych problemów dotyczących mechanizmu zjawiska ER przedstawimy oddzielnie w odniesieniu do cieczy heterogenicznych i homogenicznych, choć istnieją między nimi podobieństwa i w niektórych publikacjach można się spotkać ze wspólnym ich traktowaniem.

Ziarna każdej praktycznie biorąc substancji stałej zdyspergowanej w nieprzewodzącej i niepolarnej cieczy łączą się pod wpływem zewnętrznego pola elektrycznego w struktury przypominające włókna lub kolumny (rys. 2). Kierunek ułożenia tych struktur jest zgodny z liniami sił pola elektrycznego. Powstawanie „kolumn” można bez problemu zaobserwować pod mikroskopem, a ich fotografie znajdują się w wielu publi-



Rys. 2. Rozmieszczenie cząstek substancji stałej zdyspergowanej w niepolarniej i nieprzewodzącej cieczy w warunkach nieobecności pola elektrycznego (a) lub pod jego wpływem (b)
 Fig. 2. Distribution of the particles of a solid substance dispersed in non-polar and non-conducting fluid, in absence of electric field (a) or under its influence (b)

kacjach poświęconych elektroeologii [4, 6, 7, 59]. Choć powszechnie uważa się, że tworzenie się takiej struktury jest odpowiedzialne za istnienie efektu ER, to pojawiają się wątpliwości związane z faktem, że „kolumny” tworzą się w zawiesinach nie tylko wówczas, jeśli występuje w nich silny efekt ER, lecz również i wtedy, gdy efekt ten jest znikomy lub wręcz niemierzalny. Ponadto, bezpośrednia obserwacja „kolumn”, a zatem potwierdzenie ich istnienia, możliwa jest jedynie w rozcieńczonych zawiesinach w warunkach statycznych, czyli w stanie dalece odbiegającym od rzeczywistych warunków pracy cieczy ER. Przyłożenie do cieczy ER naprężeń stycznych, pod wpływem których ciecz płynie, musi prowadzić do zaburzenia struktury kolumnowej. Niektórzy autorzy uważają, że zwiększenie lepkości ścinanej cieczy ER pod wpływem napięcia wynika z ustalenia się dynamicznej równowagi między tworzeniem się i rozpadem fragmentów „kolumn” w objętości cieczy ER. Brakuje jednak doświadczalnego potwierdzenia takiego mechanizmu. W ostatnich latach pojawiły się natomiast prace, w których udowodniono, że siły ścinające powodują szybką przebudowę struktury kolumnowej w kierunku utworzenia zespołów warstw lub lameli wypełniających przestrzeń między elektrodami [60]. Płaszczyzny powstających warstw są równoległe zarówno do kierunku pola elektrycznego, jak i do sił ścinających. Stwierdzono także, że w przeciwieństwie do struktury kolumnowej, struktura lamelarna nie tworzy się samorzutnie w zawiesinach nie wykazujących efektu ER [61].

Wspólną cechą teoretycznych modeli zjawiska ER jest założenie, że efekt ten ma swój początek w oddziaływaniach kulombowskich wynikających z powierzchniowej lub wewnętrznej polaryzacji cząstek tworzących zawiesinę. Oddziaływania kulombowskie między cząstkami zawiesiny powodują ich agregację i formowanie „włókien” w obszarze międzyelektrodowym. Reologiczne właściwości cieczy ER w polu elektrycznym wynikają z dynamicznej równowagi ustalającej się między kulombowskimi siłami wiążącymi ze sobą cząstki zawiesiny a siłami ścinania, niszczącymi powstające agregaty. Równowagę tę często wyraża się za pomocą bez-

wymiarowego empirycznego parametru zwanego liczbą Masona (Mn) [18, 24, 45, 62]:

$$Mn = \frac{\eta_c \cdot \dot{\gamma}}{2\varepsilon_0 \varepsilon_c \beta^2 E^2} \quad (4)$$

gdzie: η_c — lepkość matrycy; $\dot{\gamma}$ — szybkość ścinania; ε_0 , ε_c — przenikalność elektryczna odpowiednio w próżni i ciekłej matrycy; E — natężenie pola elektrycznego; β — współczynnik.

Współczynnik β zależy od rodzaju oddziaływań, które uznaje się za odpowiedzialne za powstanie efektu ER. W przypadku, gdy oddziaływania te wynikają z różnic przenikalności elektrycznych matrycy i zdyspergowanej fazy stałej jest on wyrażony jako $\beta = (\varepsilon_s - \varepsilon_c) / (\varepsilon_s + 2\varepsilon_c)$ (ε_s — przenikalność elektryczna w fazie stałej). Liczbę Masona można traktować jako znormalizowaną szybkość ścinania. Małe wartości Mn (mała szybkość ścinania lub duże natężenie pola elektrycznego) oznaczają, że w układzie przeważają siły elektrostatyczne, a mierzona lepkość cieczy jest odwrotnie proporcjonalna do wartości Mn . Duże wartości Mn świadczą natomiast, że dominują siły hydrodynamiczne, a siły elektrostatyczne nie są w stanie ich zrównoważyć. W takim przypadku lepkość płynu, praktycznie biorąc, nie zależy od Mn .

Zjawiska fizyczne towarzyszące powstawaniu efektu ER i jego modele

Proces tworzenia się struktury włóknistej w cieczach ER wiąże się z występowaniem wielu zjawisk fizycznych towarzyszących działaniu pola o silnym natężeniu. Największy wpływ na efekt ER mają prawdopodobnie następujące zjawiska:

— Siły elektrostatyczne — określenie skali tych oddziaływań wymaga znajomości rozkładu potencjału elektrostatycznego w układzie, co na ogół jest skomplikowane, gdyż do każdego rodzaju cieczy należy dostosować model obliczeniowy uwzględniający różne rodzaje polaryzacji, rozkład ładunku elektrycznego, tworzenie elektrycznej warstwy podwójnej, a także obecność nieliniowych zjawisk elektrycznych. Dodatkowo, w obliczeniach trzeba wziąć pod uwagę hydrodynamikę układu, na który działają siły ścinające. Dokładny opis cieczy ER jest więc trudny i na ogół stosuje się rozwiązania uproszczone.

— Oddziaływania hydrodynamiczne — ziarna fazy stałej w cieczach ER są o wiele rzędów wartości większe od cząstek ciekłej matrycy, jednak z dużym uproszczeniem ciecz ER traktuje się jako jednorodną fazę ciągłą. Z tego powodu w matematycznym opisie układów pomija się wpływ sił hydrodynamicznych na zachowanie cząstek w układzie. Przyjmuje się, że liczba Reynoldsa w odniesieniu do pojedynczej cząstki jest mała i nie wpływa na oddziaływania elektrostatyczne, a cieczy ER traktowane są jak płyny Stokesa. W przypadku, gdy siły hydrodynamiczne dominują, to uproszczenia te mogą prowadzić do znacznych błędów obliczeniowych [8].

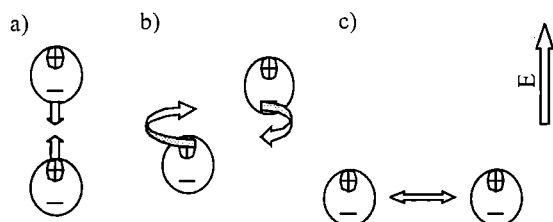
— Międzycząsteczkowe oddziaływania krótkiego zasięgu — obejmują one procesy solwatacji, oddziaływania steryczne związane z budową cząstek i obecnością polaryzowalnych grup funkcyjnych, odpychanie Borna, ruchy Browna, oddziaływania van der Waalsa i inne, których zakres działania waha się od kilku angstromów do kilku nanometrów [45, 63, 64].

— Warstewki adhezyjne — tworzenie ich na powierzchni cząstek następuje w wyniku adsorpcji lub chemisorpcji wody albo środków powierzchniowo czynnych [45, 65—67].

Spotykane w literaturze ilościowe modele zjawiska ER uwzględniają na ogół jedynie niektóre z powyższych czynników. Poniżej omówimy w skrócie kilka najczęściej używanych modeli, odsyłając zainteresowanych czytelników do literatury źródłowej.

Model polaryzacyjny

Podstawę tego modelu stanowi założenie, że zarówno matryca, jak i faza rozproszona są nieprzewodzącymi dielektrykami, a różnica w przenikalności elektrycznej obu ośrodków powoduje, że pod wpływem zewnętrznego pola elektrycznego każda cząstka zawieszona staje się dipolem elektrycznym. Wzajemne oddziaływania dipoli powodują formowanie wspomnianych wcześniej „włókien” lub „kolumn”. Oddziaływania te schematycznie ilustruje rys. 3; ich rodzaj, jak widać, zależy od ułożenia dipoli względem kierunku sił pola. Wzrost lepkości płynu jest skutkiem tworzenia wydłużonych struktur gronowych lub zagęszczenia płynu fragmentami odrywających się od powierzchni stale rosnących łańcuchów [23, 63, 68, 69]. Pomimo zastosowanych uproszczeń, do chwili obecnej nie opracowano zależności pozwalającej na opisanie zachowania układu ER w polu elektrycznym i pod wpływem sił ścinających.



Rys. 3. Oddziaływania między dipolami w polu elektrycznym: wzajemne przyciąganie (a), rotacja (b), odpychanie (c)

Fig. 3. Interactions between dipoles in electric field: reciprocal attraction (a), rotation (b) and repulsion (c)

Z kolei uwzględnienie między innymi tak zwanych „przybliżeń dipolowych” [64—66, 70—72] oraz efektu multipolowego [32, 73, 74] zaowocowały pojawieniem się teorii dotyczących oddziaływań elektrostatycznych i rozkładu energii w heterogenicznych układach ER umieszczonych między dwiema równoległymi elektrodami o stałej różnicy potencjału. Zasadniczą słabość w rozważaniach wg modelu polaryzacyjnego stanowi

fakt, że duża różnica przenikalności elektrycznej między ciekłą matrycą a stałą zawieszoną nie jest warunkiem wystarczającym do pojawienia się efektu ER [4].

Model przewodnościowy

Model ten w porównaniu z modelem polaryzacyjnym w większym stopniu skupia się na zjawiskach towarzyszących efektowi ER i umożliwia określenie wartości gęstości prądu, granicy plastyczności oraz wpływu temperatury. Przewiduje on także możliwość wystąpienia ujemnego efektu ER, czego nie daje model polaryzacyjny. Wszelkie obliczenia dotyczą niestety warunków statycznych i nie obejmują zachowania cieczy ER w warunkach oddziaływania siły ścinającej [75—82]. Wprawdzie podejmowano próby opisu zachowania płynu w warunkach przepływu [83, 84], jednak do chwili obecnej nie znaleziono uniwersalnego modelu zdolnego przewidzieć wartość granicy płynięcia cieczy ER na podstawie właściwości fizycznych jej składników.

Model wykorzystujący stratność dielektryczną cząstek [9, 85]

Jest on w pewnym sensie połączeniem dwóch poprzednich modeli. Tworzenie struktury włóknistej następuje w dwuetapowym procesie. Na pierwszym etapie ma miejsce polaryzacja cząstek pod działaniem pola elektrycznego, a następnie spolaryzowane cząstki obracają się i układają wzdłuż linii pola, tworząc opisane wcześniej struktury. Szybkość tego zjawiska jest uwarunkowana stratnością dielektryczną cząstek. U podstaw omawianego modelu leży gwałtowna zmiana entropii układu wskutek tworzenia struktur uporządkowanych. Za jego pomocą można przewidywać zależność naprężenia ścinającego od parametrów fizykochemicznych układu, a także wyjaśnia on, dlaczego efekt nasila się wraz z różnicą przenikalności elektrycznej obu faz poniżej i powyżej częstotliwości relaksacji [14] oraz określa wpływ szybkości polaryzacji, temperatury i przewodności cząstek na powstawanie zjawiska ER.

Model elektrycznej warstwy podwójnej

Opiera się on na założeniu kluczowej roli wody jako promotora efektu ER. Każda cząstka zawieszona jest otoczona adhezywną warstwą wody (lub substancji powierzchniowo czynnej) tworzącą elektryczną warstwę podwójną. Warstewka ta ulegając działaniu pola elektrycznego powoduje polaryzację cząstki i warunkuje jej ruch w układzie oraz zdolność do tworzenia agregatów [11, 45]. Model ten nie wyjaśnia istnienia bezwodnych cieczy ER.

Model mostków wodnych

Model zakłada, że materiały stałe stanowiące fazę rozproszoną w cieczach ER zwykle zawierają pewną ilość wody (zaadsorbowanej, chemisorbowanej lub związanej chemicznie). Woda pod wpływem działania zewnętrznego pola elektrycznego w wyniku elektroosmozy lub migracji jonów zostaje przeniesiona na jeden

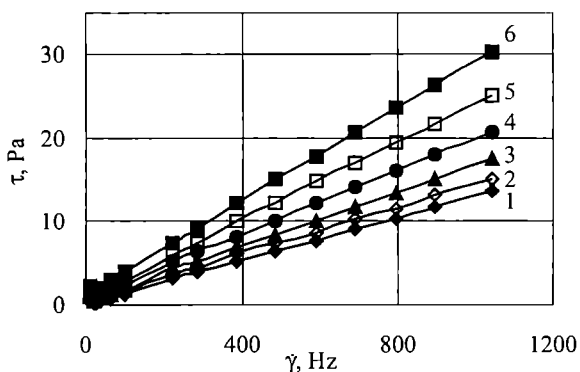
z biegunów na powierzchni cząstki. To z kolei powoduje utworzenie pomiędzy sąsiadującymi cząstkami błonki lub mostków wodnych, a w konsekwencji — formowanie struktur włóknistych. Niestety, brak jest wiarygodnego wyjaśnienia, dlaczego po ustaniu działania pola mostki te zostają rozerwane i w jaki sposób woda powraca do wnętrza poszczególnych cząstek [13, 67, 86].

HOMOGENICZNE CIECZE ER

Jedną z wad heterogenicznych cieczy ER jest skłonność rozproszonej fazy stałej do sedimentacji, której to cechy nie mają homogeniczne cieczy ER. Homogeniczne cieczy ER we względnie szerokim zakresie parametrów reologicznych zachowują się jak cieczy newtonowskie, których lepkość jest funkcją natężenia pola elektrycznego. Ich zachowanie można zatem opisać prostą zależnością:

$$\tau = \eta(E)\dot{\gamma} \quad (5)$$

W odróżnieniu od heterogenicznych cieczy ER, cieczy homogeniczne nie wykazują określonej granicy płynięcia. Przykładowe krzywe płynięcia ksylenowego roztworu poli(izocyjanianu heksylowego) przedstawia rys. 4. Podwyższenie napięcia powoduje zwiększenie nachylenia krzywych płynięcia, czyli wzrost lepkości cieczy.



Rys. 4. Wpływ natężenia pola elektrycznego na przebieg zależności naprężenia ścinającego (τ) od szybkości ścinania ($\dot{\gamma}$) 5-proc. roztworu poli(izocyjanianu *n*-heksylu) w ksylenie; natężenie (w kV/mm): 1 — 0; 2 — 0,5; 3 — 0,8; 4 — 1,2; 5 — 1,6; 6 — 2

Fig. 4. Effect of electric field intensity on the course of dependence of shear stress (τ) on shear rate ($\dot{\gamma}$) of 5% solution of poly(*n*-hexyl isocyanate) in xylene. Current intensity (kV/mm): 1 — 0, 2 — 0.5, 3 — 0.8, 4 — 1.2, 5 — 1.6, 6 — 2

Skład

Chociaż za pierwsze cieczy ER niezawierające fazy stałej można uznać wspomniane wcześniej mieszaniny gliceryny i oleju parafinowego [1, 2], to istotniejsze znaczenie miały dopiero prace nad ciekłokrystalicznymi materiałami o małym ciężarze cząsteczkowym, których lepkość rośnie kilkakrotnie pod działaniem zewnętrzne-

go pola elektrycznego. Dalsze prace były poświęcone zastosowaniu ciekłych kryształów polimerowych, w przypadku których obserwuje się nawet kilkudziesięciokrotny wzrost lepkości. W obszarze zainteresowań badaczy znalazły się poniższe grupy materiałów:

I. Ciekłe kryształy o małym ciężarze cząsteczkowym — charakteryzują się one względnie krótkim czasem reakcji układu już w warunkach małego natężenia pola elektrycznego, jednak oddziaływania między anizotropowymi domenami są w tym przypadku słabe i efekt ER jest nieznaczny [87]. Do grupy tej zalicza się: 4-metoksybenzylideno-4'-*n*-butyloanilinę (MBBA) [88, 89], 4-*n*-pentyl-4'-cyjanobifenol (5CB) [90], węglan cholesteriloizostearylowy (CISC) [91], 4-(6-metylo)oktylo-rezorcylideno-4'-oktyloanilinę (MORA8) [92].

II. Polimerowe ciekłe kryształy (LCP) — odznaczają się silniejszymi oddziaływaniami w porównaniu z poprzednią grupą. Ich poszczególne domeny ciekłokrystaliczne są powiązane łańcuchami polimerowymi [87]. Wśród ciekłych kryształów polimerowych wyróżnia się:

— Materiały liotropowe — np. roztwór poli(izocyjanianu heksylu) (PHIC) w *p*-ksylenie [93, 94], który tworzy fazę nematyczną, a także roztwór poli(γ -L-glutaminianu benzylu) w 1,4-dioksanie, tworzący fazę cholesterolową [95].

— Materiały termotropowe — którymi są tutaj polisiloksany z bocznymi grupami mezogenicznymi. W ich przypadku badano efekt ER w zależności od rodzaju grupy mezogenicznej, stopnia polimeryzacji polisiloksanu oraz długości mostka pomiędzy łańcuchem a grupą mezogeniczną [87, 95—97].

III. Wieloskładnikowe mieszaniny polimerowe — nie zawierają one fazy stałej. Możemy tu wyróżnić:

a) Mieszaniny składników różniących się lepkością — polisiloksany z bocznymi grupami mezogenicznymi (estry fenylowe kwasu benzoowego) z poli(dimetylosiloksanem) [98],

— glikol polioksypropylenowy modyfikowany grupami uretanowymi w mieszaninie z poli(dimetylosiloksanem) [99],

Tabela 2. Charakterystyka homogenicznych cieczy ER
Table 2. Characteristic of homogeneous ER fluids

Właściwości	Wartość
Naprężenie ścinające	~ 5 kPa (100 s ⁻¹ , 2 kV/mm, PHIC); ~ 2 kPa (100 s ⁻¹ , 2 kV/mm, siloksany)
Gęstość prądu	≤ 30 μA/cm ² (PHIC), ~ 1 μA/cm ² (siloksany)
Temperatura robocza	20—120 °C
Czas reakcji na sygnał napięciowy	1—10 ms
Natężenie pola elektrycznego	0,1—4 kV/mm
Przewodność	10 ⁻⁸ —10 ⁻⁹ S/m
Lepkość (bez pola)	1—100 Pa · s

— polieter i poli(dimetylosiloksan) modyfikowane grupami uretanowymi z poli(dimetylosiloksanem) [100].

b) Mieszaniny składników o jednakowej lepkości

— polisiloksan z bocznymi grupami mezogenicznymi (estry fenylowe kwasu benzoowego) z poli(dimetylosiloksanem) [101].

Wykorzystanie polimerów ciekłokrystalicznych umożliwia uzyskanie homogenicznej cieczy ER o charakterystyce przedstawionej w tabeli 2 [93, 102, 103].

Mechanizm zjawiska

Fazy ciekłokrystaliczne tworzą substancje, których cząsteczki mają wydłużony kształt oraz na ogół niezerowy moment dipolowy. Pod wpływem pola elektrycznego tego typu cząsteczki dążą do ustawienia, w którym wektor ich dipolu elektrycznego jest skierowany równolegle do wektora natężenia pola. W przypadku zwykłych cieczy izotropowych możliwe jest jedynie częściowe uporządkowanie cząsteczek, gdyż energia oddziaływań elektrostatycznych dipolu z zewnętrznym polem elektrycznym jest kilkadziesiąt tysięcy razy mniejsza od energii termicznych ruchów cząsteczek. W przypadku ciekłych kryształów charakteryzujących się występowaniem uporządkowania dalekiego zasięgu, pole elektryczne działa na uporządkowane domeny złożone z kilkuset tysięcy cząsteczek, co powoduje wzrost energii oddziaływania elektrostatycznego. Przyłożenie pola elektrycznego prowadzi do uporządkowania cząsteczek lub zmiany ich konformacji w obszarze międzyelektrodowym i wzrostu lepkości cieczy. Zjawisko to występuje w ciekłych kryształach nematycznych i smektycznych. W przypadku cholesterolowych ciekłych kryształów zwiększenia lepkości nie obserwuje się [88—92, 104, 105], choć nie dotyczy to tych substancji w tzw. fazie niebieskiej (faza przejściowa między uporządkowaniem cholesterolowym a izotropowym), gdzie zarejestrowano niewielki efekt ER [91]. Brak jest w literaturze uogólnionego opisu mechanizmu powstawania efektu ER w materiałach ciekłokrystalicznych, istnieją natomiast szczegółowe opisy mechanizmów zmian lepkości w konkretnych substancjach. Fukayama i Negita [92] zaproponowali prawdopodobny mechanizm efektu ER w smektyku C, w którym pole elektryczne powoduje przejście fazy C do fazy A charakteryzującej się większą lepkością. Yang i Shane [93] przedstawili wyniki badań nad efektem ER w nematycznych roztworach PHIC, którego cząsteczki mają w roztworze konformację helikoidalną, a wzrost lepkości wiąże się z rozprostowaniem i wydłużeniem poszczególnych helis.

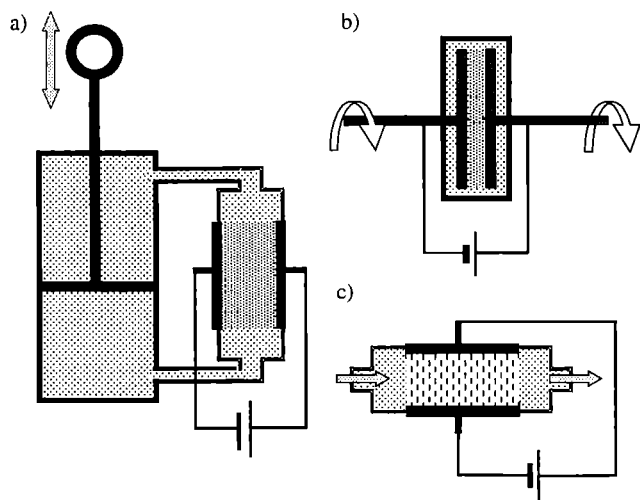
W mieszaninach dwu niemieszających się składników polimerowych mechanizm powstawania efektu ER jest zbliżony do mechanizmu występującego w zawiesinach. Ciecze tworzące te układy różnią się lepkością i właściwościami elektrycznymi (przewodność, przenikalność elektryczna) [98]. Źródłem efektu ER są wywołane polem elektrycznym zmiany struktury fazowej mie-

szaniny [99]. Ciecz o większej lepkości jest rozproszona w postaci kropeł w cieczy o mniejszej lepkości. Pod wpływem naprężeń ścinających krople te przemieszczają się osobno, bez koalescencji. Przyłożenie pola elektrycznego powoduje przyciąganie i łączenie się kropeł, które tworzą mostki w przestrzeni między elektrodami [98]. Po wyłączeniu pola elektrycznego powrót do pierwotnego stanu jest jednak powolny, co stanowi niewątpliwie niekorzystną cechę takich układów. Prowadzi się prace nad trójskładnikowymi mieszaninami, w których odtworzenie pierwotnego stanu trwa krócej [99].

PERSPEKTYWY ZASTOSOWAŃ CIECZY ELEKTROREOLOGICZNYCH

Polimerowe ciecze ER, których właściwości można zmieniać za pomocą łatwego do kontrolowania zewnętrznego czynnika zalicza się do tak zwanych inteligentnych materiałów. Właściwości te bez wątpienia stwarzają możliwości różnorodnych zastosowań tych materiałów w wielu dziedzinach przemysłu i wydawać by się mogło, że kilkadziesiąt lat, które upłynęły od opublikowania pierwszych patentów Winslowa powinno wystarczyć na opracowanie i wprowadzenie do użytku urządzeń wykorzystujących efekt elektoreologiczny. Tak się jednak nie stało. Trudno podać jedną przyczynę tego stanu rzeczy, choć na przykład Frank Filisko, jeden z twórców dzisiejszej elektoreologii, wskazuje na brak skutecznej współpracy między projektantami i producentami urządzeń a wytwórcami cieczy ER [106]. Głębiej leżącą przyczyną jest ciągle jeszcze niedostateczna wiedza na temat mechanizmu zjawiska ER i wynikające z tego trudności w przewidywaniu właściwości cieczy ER i wykorzystujących je aparatów.

Pomimo wspomnianych trudności powstało wiele prototypowych elementów urządzeń na podstawie technologii ER wykorzystywanych w elektronice, przemyśle samochodowym, budownictwie, automatyce, medycynie, nanotechnologii, systemach kontroli i transmisji energii. Wiele pomysłów opiera się na zastosowaniu jednego z trzech rozwiązań konstrukcyjnych, a mianowicie elektoreologicznego tłumika drgań (rys. 5a), sprzęgła ER (rys. 5b) oraz zaworu ER (rys. 5c), które to propozycje pojawiły się już w czasach Winslowa. Elektoreologiczny tłumik drgań jest zbudowany podobnie jak konwencjonalny amortyzator hydrauliczny, z tym jednak, że wypełnia się go cieczą ER, dzięki czemu możliwa staje się kontrolowana zmiana lepkości płynu, a w konsekwencji dostosowanie siły tłumiącej do aktualnej fazy drgania i znaczna poprawa skuteczności całego urządzenia. W sprzęgle ER między dwiema tarczami znajduje się ciecz ER. Włączenie napięcia powoduje przeniesienie momentu obrotowego z jednej tarczy na drugą. Jeśli jedna z tarcz jest unieruchomiona, to układ taki działa jak hamulec. Zawór ER może funkcjonować w systemach automatyki hydraulicznej, gdy zwykły płyn zostanie zastąpiony cieczą ER. Włączenie napięcia powoduje



Rys. 5. Schematy rozwiązań konstrukcyjnych urządzeń ER: (a) amortyzator, (b) sprzęgło, (c) zawór

Fig. 5. Schemes of ER devices design solutions: (a) shock absorber, (b) clutch, (c) valve

zablokowanie przepływu cieczy między odpowiednio ukształtowanymi elektrodami.

Zatem najszersze zastosowania cieczy ER znalazły we wszelakiego rodzaju systemach amortyzacji drgań, gdyż w urządzeniach tych nie są wymagane bardzo duże wartości granicy płynięcia oraz stosowanie materiałów o szczególnych właściwościach. Do tej grupy urządzeń należą m.in. tłumiki drgań sejsmicznych [107], absorbery drgań budynków wywołanych ruchem ciężkich pojazdów [86], tłumiki drgań ramion robotów, tłumiki amplitudy wychyleń wysokich budynków, amortyzatory samochodowe, kolejowe, tłumiki energii zderzenia [4, 5, 108, 109]. Opatentowano również wiele rozwiązań sprzęgieł znajdujących zastosowanie w różnych gałęziach przemysłu. Znane są także rozwiązania technologiczne hamulców samochodowych i kolejowych. Ponadto opisano zawory w systemach przeładunkowych w portach morskich [110]. Na szczególną uwagę zasługuje wykorzystanie homogenicznej cieczy ER (polisiloksany z bocznymi grupami mezogenicznymi) w elektronicznie kontrolowanych hamulcach wbudowanych w chodziki dla osób niepełnosprawnych [111]. Serię takich prototypowych urządzeń wyprodukowano w Japonii, gdzie są testowane w szpitalach.

Wspomniane trzy kierunki wykorzystania cieczy ER nie wyczerpują oczywiście wszystkich możliwości. Znałe są na przykład zastosowania cieczy ER jako płynów polerskich [4, 112], inteligentnych atramentów do drukarek [113], w dotykowych tablicach graficznych dla niewidomych [114], w stymulatorach mięśni [115] oraz czujnikach sejsmicznych [116].

PODSUMOWANIE

Ciecze elektoreologiczne są inteligentnymi materiałami, których lepkość znacznie i odwracalnie rośnie pod

wplywem pola elektrycznego o natężeniu rzędu kV/mm, a efekt ten można wykorzystać do budowy wielu użytecznych urządzeń, takich jak choćby półaktywne amortyzatory drgań, sprzęgła, szybkie zawory w systemach automatyki hydraulicznej. Właściwości użytkowe takich urządzeń elektoreologicznych są lepsze od właściwości dotychczas stosowanych rozwiązań. W trakcie prac nad zjawiskiem ER przebadano różnorodne materiały i opracowano wiele składów cieczy ER, niemniej konieczne są dalsze prace w celu uzyskania cieczy o większych wartościach granicy płynięcia i lepszej odporności na sedymentację oraz zachowujących właściwości użytkowe w szerszym zakresie temperatury. Na przeszkodzie stoi jednak wspomniany już brak wystarczającej wiedzy na temat rzeczywistych mechanizmów odpowiedzialnych za efekt ER, która pozwoliłaby na projektowanie nowych materiałów i przewidywanie ich właściwości. Wydaje się też, że przyszły rozwój elektoreologii zależeć będzie od skutecznej syntezy nowych polimerów o odpowiednio dobranej przewodności i przenikalności elektrycznej, polarności, ciężarze właściwym, trwałości i innych właściwościach użytkowych.

LITERATURA

- [1] Duff A. W.: *Phys. Rev.* 1896, 4, 23. [2] Quincke G.: *Ann. Phys. Chemie Neue Folge* 1897, 62, 1. [3] Winslow W. M.: *J. Appl. Phys.* 1949, 20, 1137. [4] Havelka K. O., Filisko F. E.: „Progress in Electrorheology”, Plenum Press, Nowy Jork 1995. [5] Filisko F. E.: w „Proc. Int. Conf. on Electrorheological Fluids” (red. Tao R.), World Sci. Pub., Singapur 1992. [6] „Electrorheological Materials and Fluids”, Conf. Rep. TRIP, t. 3., nr 2, luty 1995. [7] „Electro-Rheol. Fluids. Magn.-Rheol. Suspensions”, Proc. 7th Int. Conf. (red. Tao R.), World Sci. Pub., Singapur 1999. [8] Parthasarathy M., Klingenberg D.: *Mat. Sci. Eng.* 1996, 17, 57. [9] Hao T.: *Adv. Colloid Interface Sci.* 2002, 97, 1. [10] Milecki A., Ławniczak A.: „Ciecze magneto- i elektoreologiczne oraz ich zastosowania w technice”, Wyd. Politechn. Poznańskiej, Poznań 1999. [11] Deinega Yu. F., Vinogradov G. V.: *Rheol. Acta* 1984, 23, 636. [12] Block H., Kelly J. P.: *J. Phys., D: Appl. Phys.* 1988, 21, 1661. [13] Stangroom J. E.: *Phys. Techn.* 1983, 14, 290. [14] Ikazaki F., Kawai A., Kawakami T., Edamura K., Sakuri K., Anzai H.: *J. Phys., D: Appl. Phys.* 1998, 31, 336. [15] Hao T., Kawai A., Ikazaki F.: *Langmuir* 2000, 16, 3058. [16] See H., Doi M.: *J. Rheol.* 1992, 36, 1143. [17] Ginder J. M., Ceccio S. L.: *J. Rheol.* 1995, 39, 211. [18] Klass D. L., Martinek T. W.: *J. Appl. Phys.* 1967, 38, 75. [19] Weiss K. D., Nixon D. A., Carlson J. D., Margida A. J.: *Polym. Preprints* 1994, 35, 325. [20] Zhao H., Liu Z.: *Phys. Lett. A* 2000, 277, 175. [21] Neto L. B., Arruda A. C., Vieira S. L.: *J. Appl. Phys.* 2001, 89, 4657. [22] Fu L., Resca L.: *Solid State Commun.* 1996, 99, nr 2, 83. [23] Zukoski C. F., Klingenberg D.: *J. Chem. Phys.* 1990, 94, 6160. [24] Marshall L., Zukoski C. F.,

- Goodwin J. W.: *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 1989, **85**, 2785.
- [25] Gow C. J., Zukoski C. F.: *J. Colloid Inter. Sci.* 1990, **136**, 175. [26] Adriani P. M., Gast A. P.: *Phys. Fluids* 1988, **31**, 2757. [27] Lapenta G., Maizza G., Palmieri A., Boretto G., Debenedetti M.: *Phys. Rev. E* 1999, **60**, 4. [28] Bossis G., Clercx H. J.: *J. Rheol.* 1997, **41**, 687. [29] Block H., Kelly J. P., Qin A., Watson T.: *Langmuir* 1990, **6**, 6. [30] Khusid B., Acrivos A.: *Phys. Rev. E* 1995, **52**, 1669.
- [31] Rejon L., i in.: *Colloids Surfaces, A: Physicochem. Eng. Aspects* 2001, **182**, 93. [32] Chen Y., Sprecher A. F., Conrad H.: *J. Appl. Phys.* 1991, **70**, 6796. [33] Block H., Kelly J. P.: *J. Phys., D: Appl. Phys.* 1988, **21**, 1661. [34] *Pat. USA* 4 744 914 (1988). [35] Internet: www.fludicon.com, www.shokubai.co.jp, www.smarttec.co.uk [36] *Pat. USA* 3 047 507 (1962). [37] Tian Y., i in.: *J. Appl. Phys.* 2001, **90**, 493. [38] Rankin P. J., Klingenberg D. J.: *J. Rheol.* 1997, **42**, 639. [39] *Pat. europejski* 0 361 931 (1990). [40] *Pat. USA* 2 661 596 (1953).
- [41] Petrzhik G., Chertkova O. A., Trapeznikov A. A.: *Dokl. Akad. Nauk USSR* 1980, **253**, 173. [42] Durrschmidt T., Hoffmann H.: *Colloids Surf. A* 1999, **156**, 257. [43] Osuchowski M., Plocharski J.: *Int. J. Mod. Phys. B* 2002, **16**, 2378. [44] *Pat. USA* 2 417 850 (1947). [45] Uejima H.: *Jpn. J. Appl. Phys.* 1972, **11**, 319. [46] Chassagne C., Fontana M., Koperic J. M.: *Physica A* 2001, **298**, 24. [47] *Pat. brytyjski* 1 570 234 (1980). [48] *Pat. WO* 93/12 192 (1993). [49] Akhavan J., Slack K., Block H.: *Int. J. Mod. Phys. B* 1999, **13**, 423. [50] Unal H. I., Yilmaz H.: *J. Appl. Polym. Sci.* 2002, **86**, 1106.
- [51] *Pat. USA* 5 445 759 (1995). [52] Rózański M., Plocharski J., Wyciślik H.: *Synth. Met.* 1999, **102**, 1354. [53] *Pat. USA* 5 435 932 (1995). [54] *Pat. USA* 4 501 635 (1987). [55] Xu Y., Liang R.: *J. Rheol.* 1991, **35**, 1355. [56] Duan Xiaodong, Luo Weili, Wu Wen: *J. Phys. D* 2000, **33**, 3102. [57] *Pat. europejski* 0 342 041 (1989). [58] Bocińska M., Wyciślik H., Osuchowski M., Plocharski J.: *Int. J. Mod. Phys. B* 2002, **16**, 2461. [59] Wu C. W., Conrad H.: *Mat. Sci. Eng. A* 1998, **255**, 66. [60] Henley S., Filisko F. E.: *J. Rheol.* 1999, **43**, 1323.
- [61] Henley S., Filisko F. E.: w Proc. 8th Int. Conf.: „ER Fluids and Magnetorheological Suspensions”, World Sci. 2001, str. 338. [62] Gast A. P., Zukoski C. F.: *Adv. Colloid Interface Sci.* 1989, **30**, 153. [63] Bonnecaze R. T., Brady J. F.: *J. Chem. Phys.* 1992, **96**, 2183. [64] Tao R., Sun J. M.: *Phys. Rev. Lett.* 1991, **67**, 398. [65] Halsey T. C., Toor W.: *Phys. Rev. Lett.* 1990, **65**, 2820. [66] Halsey T. C., Martin J. E., Adolf D.: *Phys. Rev. Lett.* 1992, **68**, 1519. [67] See H., Tamura H., Doi M.: *J. Phys., D: Appl. Phys.* 1993, **26**, 746. [68] Martin J. E., Adolf D., Halsey T. C.: *J. Colloid Int. Sci.* 1994, **167**, 437. [69] Takimoto J.: *J. Soc. Rheol. Japan* 1992, **20**, 95. [70] *Pat. USA* 4 702 855 (1987).
- [71] Hass K. C.: *Phys. Rev. E* 1993, **47**, 3362. [72] Siu Y. L., Wan Jones T. K., Yu K. W.: *Phys. Rev. E* 2001, **64**, 051506. [73] Friedberg R., Yu Y. K.: *Phys. Rev. B* 1992, **46**, 6582. [74] Clercx H. J., Bossis G.: *Phys. Rev. E* 1993, **48**, 2721. [75] Boissy C., Atten P., Foulc J.-N.: *J. Electrostatics* 1995, **35**, 13. [76] Wu C. W., Conrad H.: *J. Rheol.* 1997, **41**, 2267. [77] Conrad H., Li Y., Chen Y.: *J. Rheol.* 1995, **39**, 1041. [78] Tang X., Wu C., Conrad H.: *J. Rheol.* 1995, **39**, 1059. [79] Atten P., Foulc J.-N., Felici N.: *Int. J. Mod. Phys. B* 1994, **8**, 2731. [80] Wu C., Conrad H.: *J. Phys., D: Appl. Phys.* 1996, **29**, 3147.
- [81] Tang X., Wu C., Conrad H.: *J. Rheol.* 1995, **39**, 1059. [82] Zhao H., Liu Z.: *Phys. Lett. A* 2000, **277**, 175. [83] Khusid B., Acrivos A.: *Phys. Rev. E* 1995, **52**, 1669. [84] Bortone C.: *Int. J. Non-Linear Mech.* 2002, **37**, 1037. [85] Parthasarathy M., Klingenberg D. J.: *J. Non-Newtonian Fluid Mech.* 1999, **81**, 83. [86] Kim Y. D., Klingenberg D. J.: *J. Colloid Interface Sci.* 1996, **183**, 568. [87] Inoue A., Maniwa S.: *J. Appl. Polym. Sci.* 1995, **55**, 113. [88] Negita K.: *Chem. Phys. Lett.* 1995, **246**, 353. [89] Honda T., Sasada T., Kurosawa K.: *Jap. J. Appl. Phys.* 1978, **17**, 1525. [90] Negita K.: *J. Chem. Phys.* 1996, **105**, 7837.
- [91] Negita K.: *Liq. Crys.* 1998, **24**, nr 2, 243. [92] Fukayama S., Negita K.: *J. Mol. Cryst.* 2001, **90**, 131. [93] Yang K., Shane A.: *J. Rheol.* 1992, **36**, 1079. [94] Yang K., Huang I.: *J. Polym. Sci., B: Polym. Phys.* 1997, **35**, 1217. [95] Inoue A., Maniwa S.: *J. Appl. Polym. Sci.* 1996, **59**, 797. [96] Yamada H., Taniguchi Y., Inoue A.: *Int. J. Mod. Phys. B* 2001, **15**, 947. [97] Inoue A., Maniwa S., Ide Y.: *J. Appl. Polym. Sci.* 1997, **64**, 303. [98] Tajiri K., Ohta K., Nagata T., Ishibashi Y., Doi M.: *J. Rheol.* 1997, **41**, 335. [99] Yamamoto S., Masubuchi Y., Takimoto J.-I., Koyama K.: *ibid* [61], str. 533. [100] Minagawa K., Saitoh K., Okamura H., Mori T., Masuda S.: *ibid* [61], str. 539.
- [101] Orihara H., Taki A., Doi M.: *J. Rheol.* 2001, **45**, 1479. [102] Tanaka K., Akiyama R., Takada K.: *Polym. J.* 1996, **28**, nr 5, 419. [103] Inoue A., Maniwa S.: *J. Appl. Polym. Sci.* 1995, **55**, 113. [104] Adamczyk A., Strugalski Z.: „Ciekłe kryształy”, WNT, Warszawa 1976. [105] Genie P. G.: „The Physics of Liquid Crystal”, Oxford University Press, Oxford 1993. [106] DOE/ER/30172, „Electrorheological Fluids: A Research Needs Assessment”: Final Report, Washington D.C. 1993. [107] Flatau A. B., Chong K. P.: *Eng. Struct.* 2002, **24**, 261. [108] Xu Y. L., Qu W. L., Ko J. M.: *Earthquake Eng. Struct. Dyn.* 2000, **29**, 557. [109] Kobayashi K., i in.: *J. Int. Mat. Syst. Struct.* 1999, **10**, 775. [110] Choi S. B., i in.: *J. Int. Mat. Syst. Struct.* 1999, **10**, 732.
- [111] Inoue A., Ryu U., Nishimura S.: *ibid* [61], str. 23. [112] Akagami Y., Nishimura S., Ogasawana Y., Fujita T., Jeyadevan B., Nuri K., Itoh K.: w „Proc. 7th Int. Conf. on Electrorheological Fluids” (red. Nakano M., Koyama K.), World Sci, 1998, str. 803. [113] *Pat. USA* 6 048 050, (2000). [114] *Pat. europejski* 0 697 615 (1996). [115] *Pat. niemiecki* 19 830 559 (2000). [116] Hao T.: *J. Phys. Chem.* 1998, **102**, 1.