

高岭土基三元纳米复合电流变液 材料及其性能*

王宝祥 赵晓鹏** 姚 远

(西北工业大学电流变技术研究所, 西安 710072)

摘要 从物理设计和化学设计出发, 研制了一种高岭土/二甲基亚砷/羧甲基淀粉三元纳米复合电流变液材料. 该体系采用二步复合法制备, 即先将极性液体二甲基亚砷直接插入到高岭土片层之间, 然后再用溶液法复合羧甲基淀粉. XRD 测试表明高岭土的层间距由 0.715 nm 扩大到 1.120 nm. SEM 显示羧甲基淀粉以纳米颗粒复合于化合物内. 在颗粒/硅油体积比 30%和 $DC\ E=5\text{ kV/mm}$ 下, 这种材料的静态剪切应力可达 17 kPa, 分别是相同条件下纯高岭土电流变液和高岭土/羧甲基淀粉电流变液的 14 和 4.25 倍. 三元体系电流变液还具有较好的温度效应和抗沉降性能, 放置 30 d 后沉降仅为 9%. 研究表明, 当三元体系质量配比为 1 : 0.75 : 0.6 时, 协同效应最佳, 表现出最强的电流变效应. 介电性能测试表明三元体系电流变液的介电常数和电导率比原材料电流变液有很大改善, 增强了极化能力和介电失配, 从而使电流变性能大幅提高.

关键词 电流变液 三元体系 纳米复合 插层

电流变液(electrorheological fluids, 简称ER流体)由于在外电场作用下其性能的可调节性被称为智能材料^[1~3]. 它在工程技术诸如减震器、离合器、控制阀、阻尼器等机电转换方面具有广阔的应用前景; 近年来, 又扩展到人工肌肉、精细印刷、光子晶体、触觉显示等新兴领域^[4]. 与颗粒极化相关的介电参数如损耗角正切、介电常数、电导率等是材料电流变性能的重要参数, 因而可以通过对分子或结构的化学设计来改变材料的介电性能和极化特征, 进而设计出电流变性能出色的材料^[5,6].

2004-06-07 收稿, 2005-07-22 收修改稿

* 国家杰出青年科学基金(批准号: 50025207)、国家自然科学基金(批准号: 50272054)和 863 计划(批准号: 2001AA327130)资助项目

** 联系人, E-mail: xpzhao@nwpu.edu.cn

高岭土(Kaolinite)是典型的 1:1 型层状硅酸盐,化学组成为 $\text{Al}_2[\text{Si}_2\text{O}_5](\text{OH})_4$. 它的晶体结构由一层硅氧四面体和一层铝氧八面体以等比例形式交替排列,各平面层之间依靠氢键以及Vander Walls力连接成重叠堆积. 由于高岭土的特殊层间作用方式,一些极性有机化合物如二甲基亚砷(dimethyl sulfoxide,简称DMSO)、甲酰胺、醋酸钾等小分子能直接插入其层状结构间,形成插层化合物^[7,8]. 通过插层反应形成的高岭土有机插层复合物是一种新型纳米复合材料,兼有纳米材料和复合材料的优点. 复合物不仅具有较强的协同效应,而且将无机相的刚性、尺寸稳定性和热稳定性与有机聚合物的韧性、可加工性糅合在一起,从而表现出不同于一般宏观复合材料的力热电磁和光学性能. 我国高岭土资源丰富,价格低廉,用它作电流变液基元,能够大大降低电流变材料的成本,提高性能价格比^[9,10]. 与普通淀粉不同,羧甲基淀粉可以溶解于冷水中,形成无色透明溶液. 因而具备与亲水性的黏土发生复合的条件,且作为一种阴离子聚电解质,具有可解离的离子和极性较强的羟基、羧甲基,这些为羧甲基淀粉作为复合材料的组元之一来提高电流变效应打下了良好的基础^[11].

依据电流变液材料的物理设计和化学设计思想,本文研制了高岭土/二甲基亚砷/羧甲基淀粉三元体系纳米复合材料:先采用直接插层法制备了适量插层的高岭土/二甲基亚砷的复合物,再通过溶液反应,在插层化合物表面包裹上易极化的羧甲基淀粉,因而极大地改善材料的介电和电导特性,强化其在电场下的极化能力,大幅提高了该三元体系复合材料的电流变效应. 实验结果表明,通过对三元复合物体系的分子化学结构调控,实现介电性能的物理调控,使体系性能达到最优化,是探索制备具有较高性价比电流变液的一种新思路.

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

本实验所用原料有化学纯高岭土(上海五四化学试剂厂)、分析纯二甲基亚砷(天津市化学试剂一厂)、化学纯氯乙酸(成都市联合化工试剂厂)、化学纯氢氧化钠(天津市河东区红岩试剂厂)、分析纯淀粉(天津市化学试剂三厂)、甲基硅油(陕西科达工贸有限公司, $\varepsilon_f=2.6\sim 2.8$, $\rho=0.965\sim 0.975\text{ g/ml}$, $\eta=500\text{ mPa}\cdot\text{s}$)等.

X 射线图谱由日本理学 Rigaku D/MAX-III A 型 X 射线衍射分析测试仪测得, $\text{CuK}\alpha$ 靶,管电压 40 kV,管电流 40 mA,扫描速率 $2^\circ/\text{min}$;红外光谱由 Nicolet 60 SXP 型红外光谱分析仪,经 KBr 压片法制得;样品的微观结构形态采用日本 JEOL 公司的 JSM-5800 扫描电子显微镜,工作电压为 20 kV;FD-1 型真空冷冻干燥机为北京博医康实验仪器有限公司出品,冷阱温度为 -55°C .

电流变液介电性能由WAYNE KERR-LCR 4225 型自动检测仪测定. 电流变液静态剪切应力由自制的平板式应力测试仪测得. 电流变液剪切强度及其剪切

速率的关系由NXS-11A旋转黏度计(内外筒间距 (2.00 ± 0.01) mm剪切速率范围 $0 \sim 105 \text{ s}^{-1}$)测量. 在测量温度效应时以液体石蜡为加热介质, 均匀加热转子之间样品, 升温速率 $1^\circ\text{C}/\text{min}$.

1.2 三元体系电流变材料制备

1.2.1 羧甲基淀粉的制备

在三颈烧瓶中加入 20 g 淀粉和 150 ml 无水乙醇, 30°C 下充分搅拌 2 h. 加入 25 g 的 NaOH, 加入量约为 NaOH 总用量的一半, 对淀粉进行碱化处理. 反应 1 h 后, 加入 25 g NaOH 和 70 g 氯乙酸混合物并升温至 50°C , 在此温度下反应 5 h 进行羧甲基化处理. 反应完毕后, 抽滤, 滤饼用无水乙醇洗涤多次, 干燥粉碎即可得羧甲基淀粉.

1.2.2 高岭土/二甲基亚砷插层复合物的制备

称取 3 g 高岭土粉末分散于 40 ml 无水乙醇中, 搅拌 3 h 后缓慢加入 2.25 g(即高岭土与二甲基亚砷质量比为 $1:0.75$)的二甲基亚砷, 升温至 45°C , 搅拌条件下蒸干掉无水乙醇. 将样品密闭后置于干燥箱中 80°C 下反应 14 h, 即可使二甲基亚砷插层于高岭土片层间, 形成一维尺度上的纳米插层复合材料.

1.2.3 高岭土/二甲基亚砷/羧甲基淀粉三元纳米复合颗粒的制备

将 1.8 g 的羧甲基淀粉溶于 50 ml 蒸馏水中, 搅拌 10 h 后再将以上制得的插层复合物样品缓慢加入, 室温下充分搅拌 12 h. 将产物经过冷冻干燥 10 h, 研磨后再放入真空干燥箱中, 保持温度约 60°C 左右. 再经 5 h 真空干燥后, 研磨可得高岭土/二甲基亚砷/羧甲基淀粉三元纳米复合颗粒.

1.2.4 三元体系纳米复合材料电流变液的制备

将硅油在 100°C 烘箱中加热 2 h, 再按一定体积比与上述样品混合搅匀, 即可制得电流变液^[12], 待测.

2 结果与讨论

2.1 结构表征

图 1(a)所示为纯高岭土的X射线衍射图, 从图中可以看出纯高岭土的XRD图上在 $2\theta = 12.6^\circ$ 处出现层状结构 001 面的特征衍射峰, 通过Bragg方程可计算出高岭土片层间的平均距离为 0.715 nm. 图 1(b)和 1(c)分别为Kaolinite/75% DMSO(即质量比为 $1:0.75$)和Kaolinite/60% DMSO(即质量比为 $1:0.6$)插层复合物的XRD图谱, 由图中可看出 d_{001} 面的特征衍射峰发生了移动, 其层间距为 1.120 nm, 比纯高岭土扩大了 0.405 nm, 显示二甲基亚砷已经插入高岭土层间^[13]. 根据高岭土插层前后XRD的 d_{001} 的衍射峰强度变化还可以计算出插层率(intercalation rate, 简写 IR):

$$IR = I_{001 \text{ 复合体}} / (I_{001 \text{ 复合体}} + I_{001 \text{ 高岭土}}),$$

式中, $I_{001 \text{ 复合体}}$ 和 $I_{001 \text{ 高岭土}}$ 分别表示插层产物中新产生的衍射峰强度和残余高岭土衍射峰的强度. 二甲基亚砷加入量的不同, 可以得到不同插层率的复合物, 如图 1(b) 和 1(c), IR 分别是 81.1% 和 63.5%. 固定羧甲基淀粉用量而得相对应的三元体系即图 1(d) (三元质量比为 1 : 0.75 : 0.6) 和 1(e) (三元质量比为 1 : 0.6 : 0.6) 所示, 测出插层率分别为 61.5% 和 46.9%. 显示通过控制三元配比, 可以得到适度插层率的三元复合物, 进而调控电流变性能.

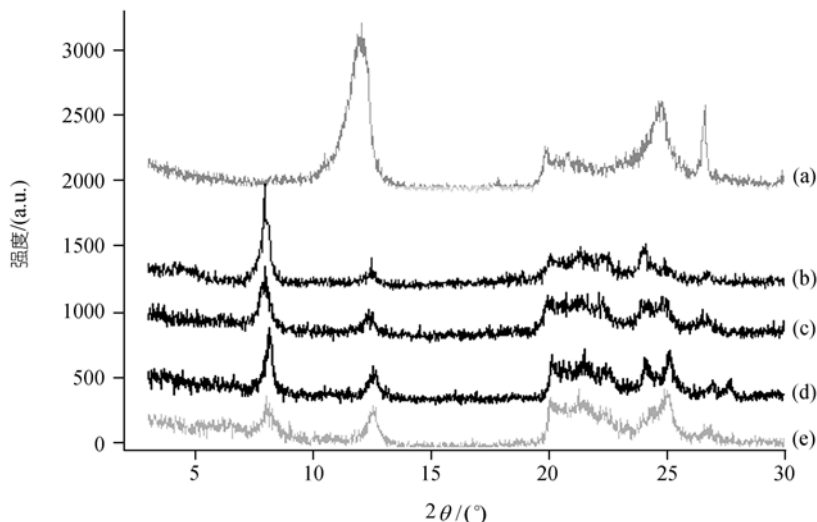


图 1 XRD 图谱

(a) 高岭土, (b) 高岭土/75%二甲基亚砷, (c) 高岭土/60%二甲基亚砷, (d) 高岭土/75%二甲基亚砷/60%羧甲基淀粉, (e) 高岭土/60%二甲基亚砷/60%羧甲基淀粉

纯高岭土(图 2(a))的红外吸收带在 3694, 3669, 3654 和 3621 cm^{-1} , 对应于 O—H 的伸缩振动, 913 cm^{-1} 对应于 O—H 的面外变形振动, 1114 和 1032 cm^{-1} 对应于 Si—O 的伸缩振动^[14]. 图 2(b) 是高岭土/二甲基亚砷复合颗粒的红外光谱. DMSO 的 S=O 伸缩振动在 1037 cm^{-1} 处, 而与高岭土层间内表面羟基振动带相关的 3654 cm^{-1} 峰消失, 3696 cm^{-1} 峰大大减弱, 而且 3669 cm^{-1} 显著增强; 与内羟基振动带相关的 3621 cm^{-1} 峰变化不大. Si—O 的伸缩振动 1114 cm^{-1} 分裂为 1123 和 1101 cm^{-1} , 而且高岭土/二甲基亚砷红外吸收带的 3539 和 3504 cm^{-1} 处出现新峰, 表明二甲基亚砷确已插入高岭土的层间. 图 2(c) 为羧甲基淀粉的图谱, 羧甲基淀粉中的羟基在 3400 cm^{-1} 附近产生了宽峰, 又羧甲基以羧酸盐的形式存在, 因此其在 1611 和 1424 cm^{-1} 的峰分别为 $-\text{CO}_2^-$ 的不对称和对称伸缩振动频率. 图 2(d) 是三元体系纳米复合颗粒的红外光谱图, 显示与插层相关的峰强度小幅变化. $-\text{CO}_2^-$ 的不

称和对称伸缩振动频率移至 1618 和 1410 cm^{-1} 处, 显示CMS的羧甲基与高岭土的基团有相互作用.

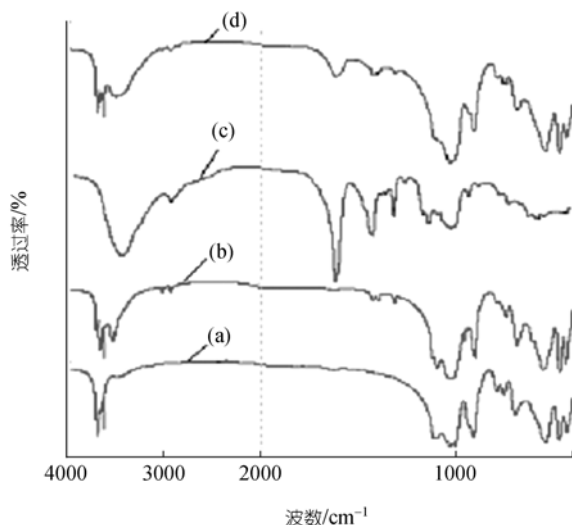


图2 红外光谱图

(a) 高岭土, (b) 高岭土/二甲基亚砷, (c) 羧甲基淀粉, (d) 高岭土/二甲基亚砷/羧甲基淀粉

图3给出了高岭土、三元纳米复合颗粒的SEM照片, 从纯高岭土的SEM图中可以看出, 高岭土具有很好的小平行片层结构, 其颗粒粒径为 $1\sim 3\text{ }\mu\text{m}$. 而三元纳米复合颗粒的SEM图则显示了明显的形貌改变由于羧甲基淀粉的包覆, 出现了棱角的圆滑化, 颗粒粒径增大.

为进一步研究三元体系颗粒的结构, 将三元体系颗粒和高岭土颗粒分别在压片机上压成 $\Phi 11.3\text{ mm}\times 2\text{ mm}$ 的薄片, 其横截断面的SEM形貌如图4所示. 图4(a)是纯高岭土的断面照片, 片层堆垛清晰可见. 图4(b)是三元体系复合颗粒的断面照片, 片状颗粒的堆垛消失, 颗粒界面趋于模糊. 与图4(b)相应的图4(c)是三元体系复合颗粒断面中羧甲基淀粉的Na元素面分布图, 由Na元素的分布可看出羧甲基淀粉的分布. 断面Na元素呈纳米尺度分布, 显示羧甲基淀粉以纳米大小包覆于插层化合物表面.

2.2 介电性能

介电常数(与颗粒的极化强度有关)、电导率和介电损耗(与极化响应和颗粒间作用的稳定性有关)对电流变效应起重要作用^[15]. 前人的理论和实验研究表明为了获得较好的电流变效应, 必须有较高的介电常数和损耗角正切值, 以及较为适中的电导率^[16]. Block^[17]认为, 当颗粒电导率为 10^{-7} S/m 时, 颗粒界面极化最强,

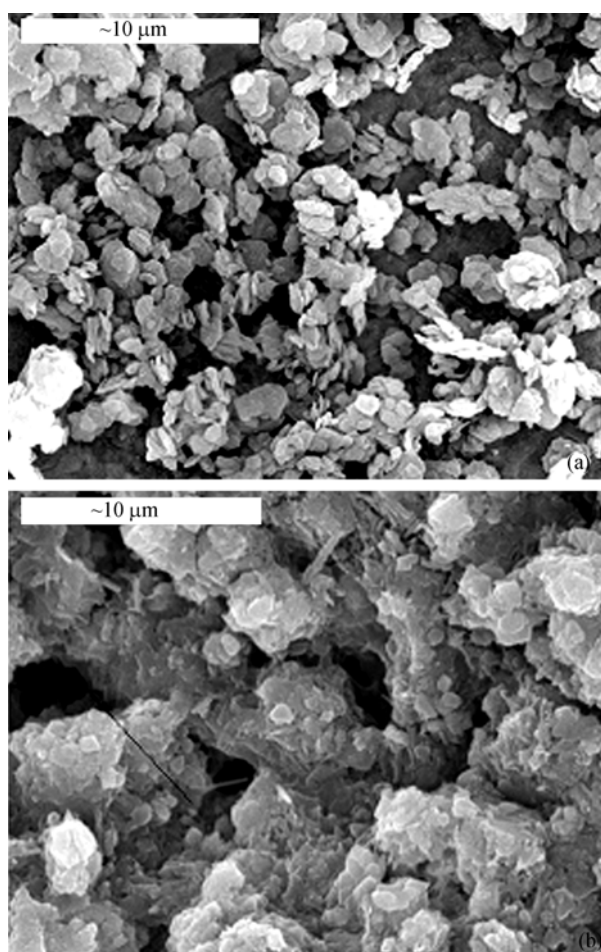


图3 三元纳米复合颗粒和纯高岭土颗粒的 SEM 图
(a) 纯高岭土, (b) 三元纳米复合颗粒

有最大电流变效应。纯高岭土介电常数较低, 且干燥状态下不导电, 二甲基亚砒介电常数较高约为 47。实验表明将二甲基亚砒插入高岭土, 可极大地改善其介电性能。如表 1 所示, 三元体系电流变液的介电常数、电导率及损耗角正切都比单一组分和二元体系电流变液有明显的改善。随着二甲基亚砒加入量的增加, 三元体系的介电和电导性能都得到大幅度提升, 提高了颗粒与硅油的介电失配和电导失配, 因而力学强度明显提高。同时由于电导率在三元配比为 1 : 0.75 : 0.6 时, 达到一较佳值。继续提高二甲基亚砒的用量, 如表中所示三元配比为 1 : 0.90 : 0.6, 又会使其电导率上升太快(10 kHz 时达 1.4×10^{-6} S/m), 超出了适中电导率的范畴。此时漏电流密度过大, 使电流变液链状结构在高电场下易破坏甚至击穿,

反而降低了电流变性能. 较为适中的电导率是获得强电流变效应的物理基础之一, 因为电导率过大, 漏电流密度大且易击穿; 反之电导率过小, 电导失配小且极化能力弱, 电流变性能也不高. 三元配比为 1 : 0.75 : 0.6 时既具有适中的电导率又同时具有较强的介电失配能力, 因而其电流变性能也达到最佳值. 而且引入不导电的羧甲基淀粉粉包覆在颗粒表面, 既可适当降低电导率, 同时又能产生较强的协同效应, 从而实现提高电流变性能的目标.

2.3 流变学性能

图 5 显示了几种材料分别与甲基硅油配制成电流变液的剪切应力与电场强

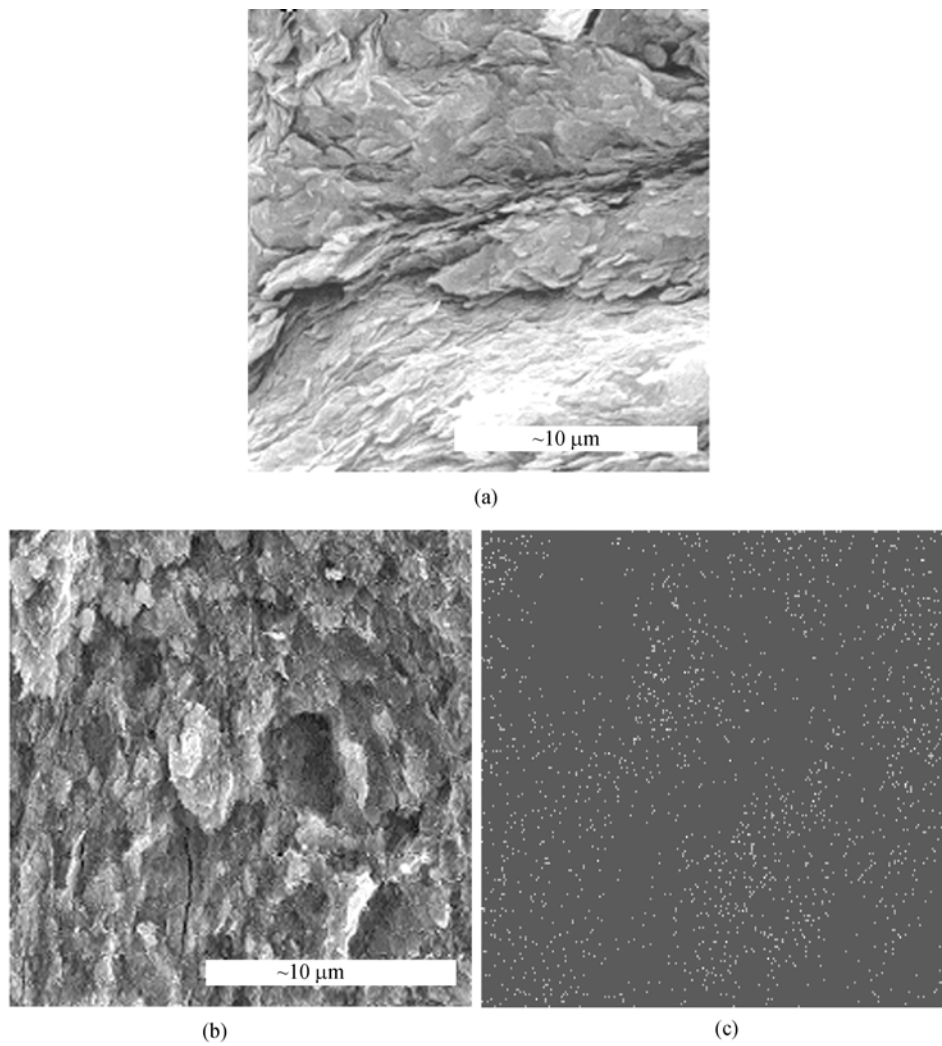


图 4 三元体系和纯高岭土的断面形貌

(a) 高岭土, (b) 三元体系, (c) 三元体系 Na 元素的面分布

表 1 介电常数、电导率、介电损耗随频率的变化关系($T=25^{\circ}\text{C}$)

		CMS	Kaolinite	Kao/CMS	Kao/45% DMSO/CMS	Kao/60% DMSO/CMS	Kao/75% DMSO/CMS	Kao/90% DMSO/CMS
ϵ	100 Hz	4.940	8.699	9.075	14.369	15.882	17.394	23.066
	1 kHz	4.730	7.676	7.941	10.474	10.550	11.571	15.087
	10 kHz	4.640	6.504	6.996	7.650	8.445	8.716	10.147
$\sigma\times 10^{-8}$ S/m	100 Hz	0.244	0.629	0.757	1.414	2.067	3.210	4.480
	1 kHz	0.289	4.130	5.076	9.852	16.180	19.570	23.430
	10 kHz	2.064	30.69	35.260	58.360	82.310	95.130	140.80
$\tan\delta$	100 Hz	0.089	0.130	0.150	0.177	0.234	0.283	0.350
	1 kHz	0.011	0.093	0.120	0.164	0.189	0.226	0.278
	10 kHz	0.008	0.078	0.096	0.121	0.153	0.171	0.252

度的变化曲线. 由此可知, 高岭土/二甲基亚砷/羧甲基淀粉三元纳米复合材料(质量比为 1 : 0.75 : 0.6)具有较强的协同效应, 电流变行为显著提高. 在 $E=5\text{ kV/mm}$ 和颗粒硅油体积比为 30%时, 静态剪切应力达到 17 kPa, 显示该材料有较好的力学性能, 是纯高岭土电流变液的 14 倍, 约为高岭土/羧甲基淀粉二元体系电流变液的 4.25 倍. Tian 等人^[18]采用具有高介电常数和电导率的沸石颗粒可以产生较强的电流变效应, 流体所具备的高的介电失配和电导失配强烈影响了电流变性能. Wen等人^[19]研制的一种新型电流变液, 在 50 nm大小的 $\text{BaTiO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ 颗粒上包裹上尿素薄层, 颗粒的纳米尺度效应和表面极化饱和产生了静态巨电流变效

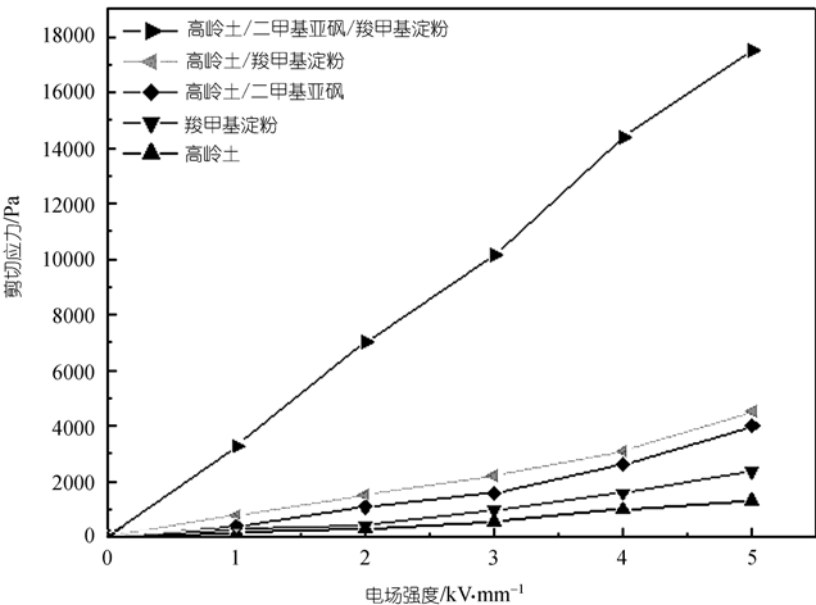


图 5 电流变液的剪切应力与电场强度的关系

应. 本文采用二步复合法制备高岭土基三元纳米复合材料, 利用纳米插层, 调控其介电性能和强化颗粒极化能力从而大幅提高了电流变效应.

由图 6 可知, 在电场下三元体系复合颗粒电流变液(颗粒/硅油体积比 23%)表现出Bingham流体特性, 流体的剪切应力随剪切速率的增加而增加, 并且在所测速率范围内增加的趋势与零场剪切应力线几乎平行, 由此可见, 该电流变液的塑性黏度基本不变. 在零电场下, 该电流变液表现出类似牛顿流体的特性^[20].

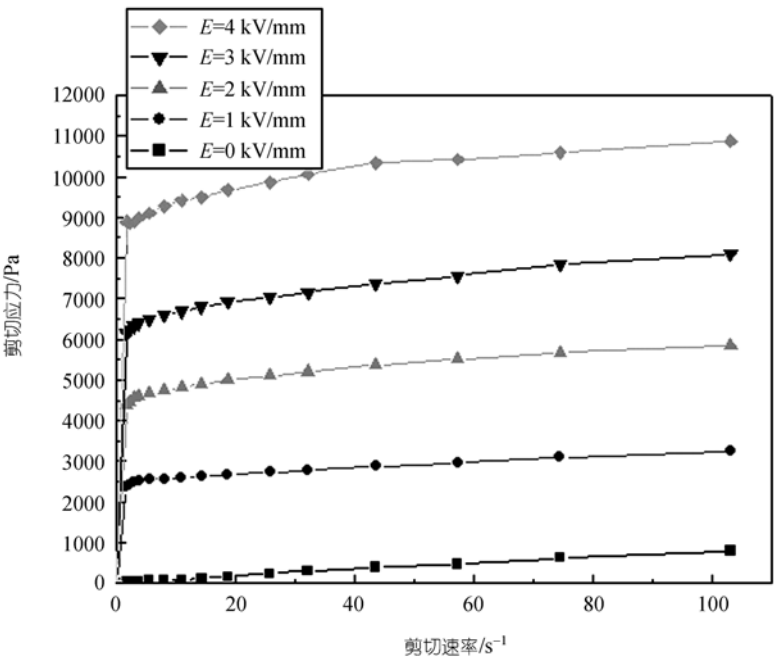


图 6 三元复合材料在不同电场下剪切应力与剪切速率的关系

图 7 给出了该三元体系分别在 $E=1, 3, 5$ kV/mm 电场下, 其静态剪切应力与 DMSO 含量和 CMS 含量之间的关系. 随着 DMSO 和 CMS 含量的增加, 电流变效应呈上升趋势, 当组分质量比为 $1:0.75:0.6$ 时, 体系力学性能达到峰值, 继续增加 DMSO 或 CMS, 其力学性能开始下降. 由此可知高岭土/二甲基亚砷/羧甲基淀粉的复合体系存在一最佳配比($1:0.75:0.6$), 该点协同效应最强, 可使电流变效应达到最优化.

2.4 温度效应

温度对电流变液的两方面的影响: 一是温度对颗粒极化强度的影响, 温度升高能降低诱导极化的活化能, 使颗粒间的极化能力增加; 另一方面是温度对颗粒热运动的影响, 即Brown运动将会不利于颗粒成链, 电流变效应就会减弱. 温

度对电流变效应的影响是以上两个因素综合作用的结果^[21].

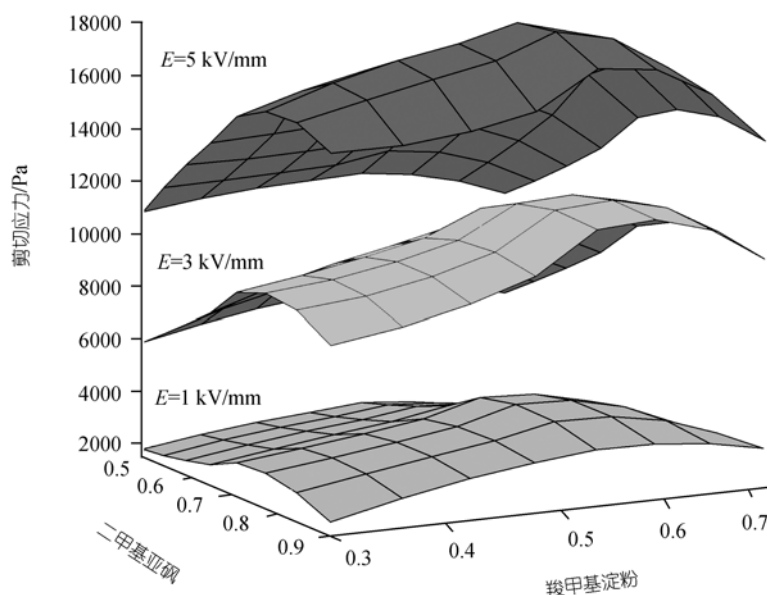


图 7 不同电场强度下三元复合物的不同配比与静态剪切应力之间的关系

由图 8 可知, 温度对纯高岭土和 CMS 电流变液的剪切应力影响不大, 且其剪切应力随温度的升高而缓慢降低, 力学值也较低, 峰值在 45°C 左右, 温度效应很差. 而三元体系复合材料电流变液随着温度的升高, 剪切应力逐渐增大, 当温度达到约 80°C 时剪切应力达到最大, 此后随着温度的升高而缓慢下降但还维持较高的力学值. 相比高岭土/羧甲基淀粉二元体系在 70°C 达到峰值而言也提高了, 而且它的工作温区有了很大的扩展, 工作温度范围至少在 $20\sim 100^{\circ}\text{C}$, 无论是力学值还是温度效应都得到了较好的改善.

2.5 抗沉降性

电流变液颗粒沉降性会严重影响其性能. 我们通常采用控制分散相粉末的粒度, 使用空心或多孔颗粒, 选择与颗粒密度相近的连续相基液和添加表面活性剂等方法增强电流变液的抗沉降性.

高岭土/二甲基亚砷/羧甲基淀粉电流变液有较好的抗沉降性, 经过 30 d, 91% 未沉淀, 相比高岭土电流变液 65% 未沉淀有很大提高. 主要原因是有机物二甲基亚砷和羧甲基淀粉加入后, 一方面降低了颗粒密度, 另一方面, 高岭土片层可能通过氢键与羧甲基淀粉的极性基团相结合, 形成具有一定程度交联的网络结构. 羧甲基淀粉的长链和支链结构也能阻止高岭土片层的滑移; 因而体系稳定性比

纯高岭土有较大增加, 结果如图 9 所示.

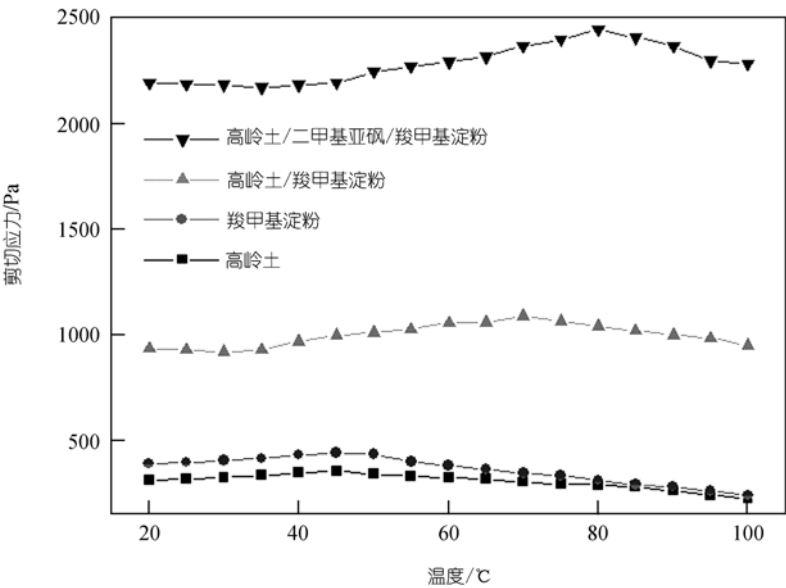


图 8 电流变液的剪切应力随温度的变化关系($E=1\text{ kV/mm}$)

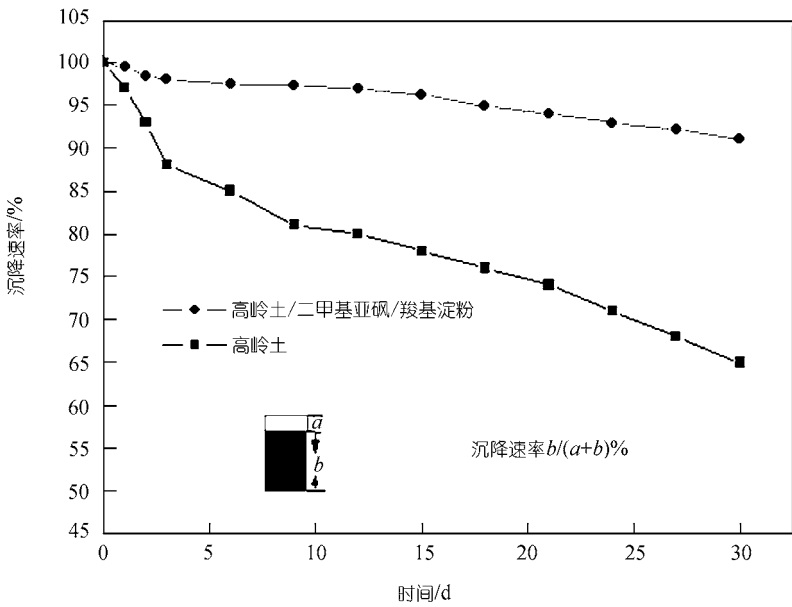


图 9 电流变液的沉降性示意图

3 结论

采用二步复合法制备了高岭土/二甲基亚砷/羧甲基淀粉三元纳米复合材料, XRD 显示二甲基亚砷适度插层于高岭土层间, 高岭土的层间距由 0.715 nm 扩大到 1.120nm; SEM 显示羧甲基淀粉以纳米颗粒复合于插层化合物内.

高岭土/二甲基亚砷/羧甲基淀粉三元纳米复合材料与甲基硅油配制的电流变液, 具有较强的协同效应, 显示出较好的电流变性能, 在 $E=5$ kV/mm 电场下, 静态剪切应力达到 17 kPa, 是纯高岭土的 14 倍, 约为高岭土/羧甲基淀粉二元体系的 4.25 倍. 该三元体系存在一最佳配比, 当质量比为 1 : 0.75 : 0.6 时, 电流变效应最佳.

高岭土/二甲基亚砷/羧甲基淀粉有较好的温度效应, 其电流变液当温度为 80℃ 时剪切应力达到最大, 而且工作温区大幅扩展. 抗沉降性较佳, 经过 30 d 91% 不沉淀.

参 考 文 献

- 1 Block H, Kelly J P. Electrorheology. J Phys D: Appl Phys, 1988, 21: 1661~1667 [\[DOI\]](#)
- 2 Halsay T C, Matin J E. Electrorheological fluids. Science, 1992, 258: 761~763
- 3 Davis L C. Polarization forces and conductivity effects in ER fluids. J Appl Phys, 1992, 72: 1334~1345 [\[DOI\]](#)
- 4 Yin J B, Zhao X P. Preparation and electrorheological activity of mesoporous rare-earth-doped TiO₂. Chem Mater, 2002, 14: 4663~4668
- 5 Wang B X, Zhao X P. Preparation of kaolinite/titania coated nanocomposite particles and their electrorheological properties. J Mater Chem, 2003, 13: 2248~2253 [\[DOI\]](#)
- 6 高子伟, 赵晓鹏, 孙 平, 等. β -环糊精聚合物与取代水杨酸、3-羟基-2-萘甲酸超分子配合物的构筑及其电流变性能. 中国科学, B辑, 2004, 34(2): 160~167 [\[摘要\]](#) [\[PDF\]](#)
- 7 Frost R L, Kristof J, Klopogge J T, et al. Rehydration of potassium acetate-intercalated kaolinite at 298 K. Langmuir, 2000, 16(12): 5402~5408 [\[DOI\]](#)
- 8 王林江, 吴大清, 袁 鹏, 等. 高岭石/甲酰胺插层的¹H魔角旋转核磁共振谱. 科学通报, 2001, 46(22): 1910~1914 [\[摘要\]](#) [\[PDF\]](#)
- 9 Wang B X, Zhao X P. Electrorheological behavior of kaolinite-polar liquid intercalation composites. J Mater Chem, 2002, 12: 1865~1869 [\[DOI\]](#)
- 10 Wang B X, Zhao X P. Electrorheological effect coordinated by kaolinite-carboxymethyl starch hybrid materials. J Mater Chem, 2002, 12(10): 2869~2871 [\[DOI\]](#)
- 11 王宝祥, 李 佳, 赵晓鹏. 高岭土/羧甲基淀粉复合颗粒及其协同电流变效应. 化学学报, 2003, 61(2): 240~244
- 12 赵晓鹏, 王宝祥, 姚 远. 高岭土/二甲基亚砷/羧甲基淀粉三元体系纳米复合电流变液材料. 中国发明专利, 200410025955.9
- 13 Frost R L, Kristof J, Horvath E, et al. Deintercalation of dimethylsulphoxide intercalated kaolinites-a DTA/TGA and Raman spectroscopic study. Thermochimica Acta, 1999, 327: 155~166 [\[DOI\]](#)

- 14 Frost R L, Mako E, Kristof J, et al. Modification of kaolinite surfaces by mechanochemical treatment. *Langmuir*, 2001, 17(16): 4731~4738 [\[DOI\]](#)
- 15 Cho M S, Cho Y H, Choi H J, et al. Synthesis and electrorheological characteristics of polyaniline-coated poly (methyl methacrylate) microsphere: Size effect. *Langmuir*, 2003, 19: 5875~5881 [\[DOI\]](#)
- 16 Zhao X P, Yin J B. Preparation and electrorheological characteristics of rare-earth-doped TiO₂ suspensions. *Chem Mater*, 2002, 14: 2258~2263 [\[DOI\]](#)
- 17 Block H, Kelly J P, Qin A, et al. Materials and mechanisms in electrorheology. *Langmuir*, 1990, 6: 6~10 [\[DOI\]](#)
- 18 Tian Y, Meng Y G, Wen S Z. Electrorheology of a zeolite/silicone oil suspension under dc fields. *J Appl Phys*, 2001, 90(1): 493~496 [\[DOI\]](#)
- 19 Wen W J, Huang X X, Yang S H, et al. The giant electrorheological effect in suspensions of nanoparticles. *Nature Mater*, 2003, 2(11): 727~730 [\[DOI\]](#)
- 20 Chin B D, Park O O. Rheology and microstructures of electrorheological fluids containing both dispersed particles and liquid drops in a continuous phase. *J Rheol*, 2000, 44(2): 397~412 [\[DOI\]](#)
- 21 Lu J, Zhao X P. Electrorheological properties of suspensions based on polyaniline-montmorillonite clay nanocomposite. *J Mater Res*, 2002, 17(6): 1513~1519