

УДК 544.773.42

ВЛИЯНИЕ НАПРЯЖЕННОСТИ ВНЕШНЕГО ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ПОЛЯ НА ЭЛЕКТРОРЕОЛОГИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ СУСПЕНЗИЙ МОНТМОРИЛЛОНИТОВЫХ ГЛИН¹

Столярова Д.Ю.^{а,б,*}, Белоусов С.И.^в, Чвалун С.Н.^{а,б}

^аИСПМ РАН, г. Москва, ул. Профсоюзная, д. 70.

^бНИЦ «Курчатовский институт», г. Москва, пл. Академика Курчатова 1.

^вНИФХИ им. Л.Я. Карпова, г. Москва, пер. Обуха, д.3-1/12, стр.6.

*stolyarova.d@gmail.com.

Введение

В настоящее время широкое распространение получили нанокomпозиционные материалы, представляющие собой системы из двух и более фаз, отличающихся химическим составом и структурой [1-3]. В результате высокой дисперсности наполнителя такие системы обладают исключительными физико-химическими свойствами по сравнению с традиционными композиционными материалами. Функциональными компонентами подобных систем могут быть металлы, полимеры, другие неорганические и органические вещества. Широкое внимание привлечено к монтмориллону (ММТ), который является глинистым минералом с уникальной слоистой структурой, принадлежащей к группе смектитов. Микроскопические размеры частиц ММТ, представляющих собой пачки параллельно сложенных пластин, и специфическая геометрия отдельных пластин (толщина слоя около 1 нм, боковые размеры от 30 нм до нескольких микрометров) формируют высокоразвитую поверхность, пригодную для легкой модификации (посредством адсорбции, ионного обмена или химической прививки) [4]. Органомонтмориллонит (ОММТ) получают модифицированием ММТ различными поверхностно-активными веществами и, в частности, четвертичными аммонийными солями посредством интеркаляции в структуру глины и поверхностной прививки. В последнее десятилетие ОММТ нашел широкое применение в нанотехнологии в качестве добавки для полимерных нанокomпозитов [1-3, 5, 6]. Существует множество работ посвященных модифика-

¹ Работа выполнена при частичной финансовой поддержке РФФИ, грант № 15-03-01121 А

ции функциональных свойств и достижения требуемых эксплуатационных характеристик нанокompозитов с ММТ, таких как механические параметры среды, огнестойкость, газонепроницаемость, термоустойчивость, в т.ч. температура тепловой деформации, скорость фотоокисления и химстойкость. Указанные свойства можно достичь при очень низком содержании неорганического компонента [7, 8] по отношению к обычным полимерным наполнителям. Таким образом, ММТ представляется весьма перспективным для широкого спектра применений [9].

Значительно растет интерес к, так называемым, «умным» материалам, в числе которых присутствуют электрореологические жидкости (ЭРЖ), благодаря их уникальным реологическим характеристикам и новым физическим свойствам. ЭРЖ изменяют свои физические параметры такие как вязкость, предел текучести и напряжение сдвига под действием внешнего электрического поля (ЭП), причем скорость реакции отклика составляет порядка миллисекунд, что делает их интересными для машиностроительной промышленности (в системах амортизации, тормозах или сцеплении) и открывает их для потенциального применения в наноразмерных электронных и оптоэлектронных устройствах [10-12].

ЭРЖ обычно представляют собой суспензии, состоящие из диэлектрических и полупроводниковых частиц, диспергированных в изолирующей жидкой среде. Приложенное к суспензии внешнее ЭП поляризует частицы, благодаря чему они выстраиваются вдоль направления силовых линий ЭП, формируя структуры подобные колонкам или цепочкам. Такое упорядочение дисперсной фазы и позволяет ЭРЖ резко и обратимо менять свои свойства. Использование наноразмерной фракции в качестве дисперсной фазы позволяет достичь большего ЭР отклика систем при более низких концентрациях наполнителя [13]. В качестве дисперсионных сред используют разнообразные диэлектрические материалы, например, пищевые, трансформаторные и силиконовые масла, последние являются наиболее популярными, т.к. имеют широкую область приме-

нения от пищевой промышленности до машиностроения, являются не токсичными и обладают высокими изолирующими свойствами.

Объекты исследования

В данной работе в качестве функциональных добавок в ЭРЖ использовали ОММТ и ММТ натриевой формы марок CLOISITE 30B, NANOFIL SE 3010 (CLOISITE 15A) и CLOISITE Na⁺. Эти марки ММТ характеризуются разной степенью гидрофобности органического модификатора и различным межплоскостным расстоянием в пачке пластин (табл.1). Дисперсионной средой являлось полидиметилсилоксановое масло (марка ПМС-100 (ГОСТ 13032-77), ООО «Пента Юниор») вязкостью 0,15 Па·с, плотностью 970 кг/м³, средневесовой молекулярной $M_w=9000$, среднечисловой $M_n=4000$, $M_w/M_n=2.25$.

Порошки ММТ предварительно сушили в вакуумном шкафу (Binder VD-23) при температуре 100°C при вакууме 1,5 мбар в течение 8 часов. Было изготовлено 3 серии образцов суспензий, содержащих 8, 4, 2 и 1 массовых процентов порошков Cloisite Na⁺, Cloisite 30B и Nanofil SE 3010. Наполнитель диспергировали в силиконовом масле в течение суток с помощью магнитной мешалки до образования однородной суспензии. Непосредственно перед

¹Таблица 1 – Характеристики наполнителей

Фирма-производитель	Марка глины	Тип ПАВ	d_{001} , нм
ВУК Additives, Inc. (Германия) (до 2012 г. Southern Clay Products, Inc. (США))	Cloisite Na ⁺	–	1,17
	Cloisite 30B	MT2EtOH	1,85
	Cloisite 15A(NanoFil SE 3010)	2M2HT	3,15

Где, М – метил; EtOH – 2-гидроксиэтил; Т - углеводородный фрагмент состава: ~65% C₁₈; ~30% C₁₆; ~5% C₁₄.

¹ Данные взяты из технических паспортов образцов ММТ.

проведением экспериментальных исследований образцы подвергали ультразвуковой обработке в ванне Elmasonic S 40 Н (мощность 340 Вт, частота ультразвука 37 кГц) в течение 20 минут.

Методы исследования

Электрореологические свойства изучали при помощи реометра Антон Паар МСР 501 (Physica MSR 501 Anton Paar) с измерительной системой, состо-

ящей из двух коаксиальных цилиндров (измерительная ячейка «цилиндр – цилиндр» СС-27 Е). Внутренний, вращающийся цилиндр изолирован керамическим вкладышем от внешнего цилиндра и основного прибора. Потенциал подавали от источника постоянного напряжения на внутренний цилиндр (0 -12,5 кВ). Объем ячейки 20 мл, зазор 1 мм. Температуру регулировали при помощи системы Пельтье. Измерения осуществляли в модах постоянных напряжений сдвига (CSS) при определении предела текучести и постоянных скоростей сдвига (CSR) при нахождении кривой течения. Измеряли, регистрировали и обрабатывали результаты в автоматическом режиме с использованием программного обеспечения реометра.

Структуру как исследуемых суспензий, так и исходных компонентов исследовали методом рентгеновской дифракции с использованием Курчатовского источника синхротронного излучения на станции ДИКСИ, с длиной волны излучения $\lambda = 1,62 \text{ \AA}$.

Результаты и их обсуждение

Были получены зависимости вязкости исследуемых суспензий от концентрации и напряженности ЭП – рисунки 1 и 2, соответственно. Из рис. 1 видно, что с ростом концентрации вязкость исследуемых образцов возрастает с 0,151 Па·с для чистой дисперсионной среды до 0,230; 0,200 и 0,215 Па·с для суспензий CLOISITE Na⁺, CLOISITE 30B и NANOFIL SE3010 с 8 мас.% содержания наполнителя, соответственно. Кроме того, можно отметить, что для систем с содержанием наполнителя 1 и 2 мас.% вязкость была практически одинакова. На рис. 1 видно, что наибольшее отличие в значениях вязкости наблюдается для образцов 8 мас.% суспензий, поэтому далее рассмотрим кривые зависимости вязкости от напряженности ЭП для этих образцов.

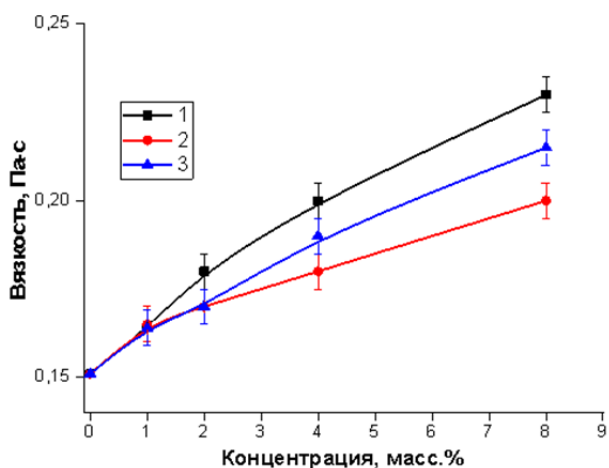


Рис. 1. Зависимость вязкости суспензий от концентрации наполнителя:

1 – CLOISITE Na⁺;
2 – CLOISITE 30B;
3 – NANOFIL SE3010.

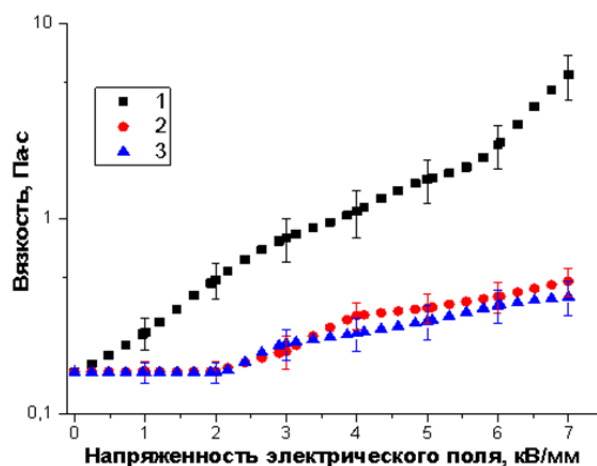


Рис. 2. Зависимость вязкости суспензий (8 мас.%) от напряженности ЭП:

1 – CLOISITE Na⁺;
2 – CLOISITE 30B;
3 – NANOFIL SE3010.

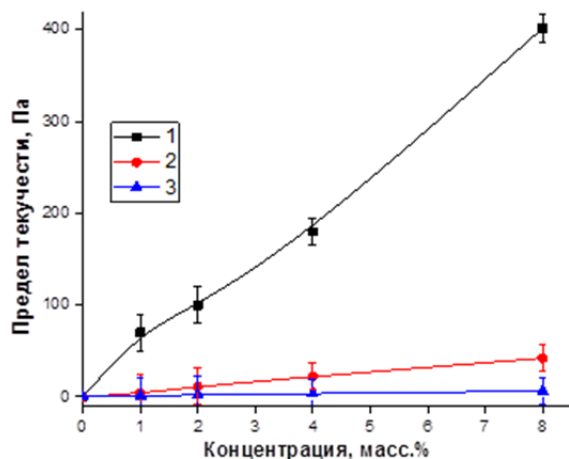


Рис. 3. Зависимость предела текучести от концентрации ММТ при напряженности ЭП 7кВ/мм:

1 – CLOISITE Na⁺;
2 – CLOISITE 30B;
3 – NANOFIL SE3010.

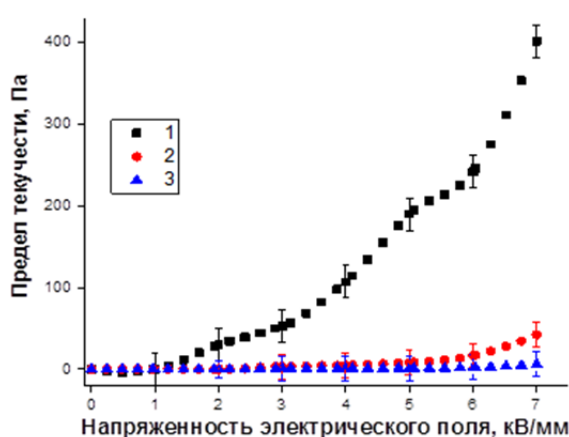


Рис. 4. Зависимость предела текучести от напряженности ЭП для образцов с концентрацией 8 мас.%:

1 – CLOISITE Na⁺;
2 – CLOISITE 30B;
3 – NANOFIL SE3010.

На рис. 2 представлены зависимости вязкости исследуемых образцов от напряженности ЭП. Видно, что для суспензий CLOISITE 30B и NANOFIL SE3010 при напряженности поля до 2 кВ/мм значение вязкости в рамках доверительного интервала является практически одинаковым и возрастает при больших напряженностях ЭП. Для образца CLOISITE Na⁺ вид зависимости другой, значения вязкости возрастают на всем диапазоне прикладываемых напряжений, и при 7 кВ/мм она в 12,5 раз выше, чем в CLOISITE 30B и NANOFIL SE3010 (сравним 5,50, 0,48 и 0,40 Па·с, соответственно).

Были получены зависимости предела текучести от концентрации наполнителя и напряженности ЭП (рисунки 3 и 4, соответственно). С ростом концентрации наполнителя (рис. 3) предел текучести возрастает, причем для образца CLOISITE Na⁺ предел текучести заметно возрастает при всех концентрациях по сравнению с остальными исследуемыми суспензиями. При напряженности поля 7кВ/мм для 8 мас.% суспензий предел текучести равен 402 Па, что значительно выше, чем 42,25 и 6,13 Па для CLOISITE 30B и NANOFIL SE3010.

Для зависимости предела текучести от напряженности ЭП (рис 4.) можно наблюдать тенденцию к возрастанию значений предела текучести с ростом напряженности ЭП для суспензий CLOISITE 30B и NANOFIL SE3010. И отметить экстраординарный рост значений предела текучести для образца CLOISITE Na⁺ - до 402 Па при напряженности поля 7 кВ/мм.

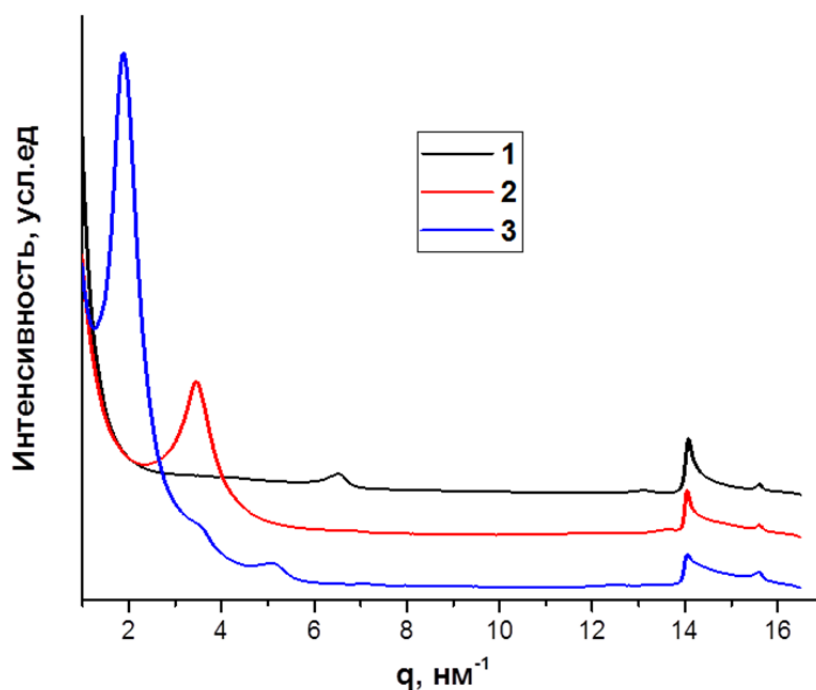


Рис. 5. Дифрактограммы порошков ММТ:
1 – CLOISITE Na⁺;
2 – CLOISITE 30B;
3 – NANOFIL SE3010.

Важным структурным методом, позволяющим оценить степень эксфолиации порошков ММТ в силиконовом масле и степень интеркаляции олигомера в межплоскостное пространство наноглины, является рентгеноструктурный анализ. Были получены дифрактограммы порошков исходных наполнителей, а также исследуемых суспензий.

На рис.5 в широких углах у всех образцов наблюдается характерный смектический пик ММТ ($q \approx 14 \text{ nm}^{-1}$). Положение пика в малых углах определяет межплоскостные расстояния между слоями в пачке глины. Наименьшее межплоскостное расстояние наблюдается для CLOISITE Na^+ - 0,96 нм и соответствует толщине силикатной пластины, а наибольшее для NANOFIL SE3010 - 3,33 нм.

На рис. 6 и 7 представлены дифрактограммы 8 и 1 масс. % суспензий используемых ММТ. На всех кривых наблюдается присутствие смектического пика в больших углах. Следует отметить, что на кривых рассеяния исходных порошков CLOISITE 30B и NANOFIL SE3010 и их суспензий положения пиков в малых углах практически совпадают, что говорит об отсутствии интеркаляции. Кардинально другой вид кривой рассеяния наблюдается для образцов, содержащих CLOISITE Na^+ : в 1 мас.% суспензии малоугловой пик отсутствует, что может свидетельствовать о полной эксфолиации наполнителя, а в 8 мас.% пик снова появляется.

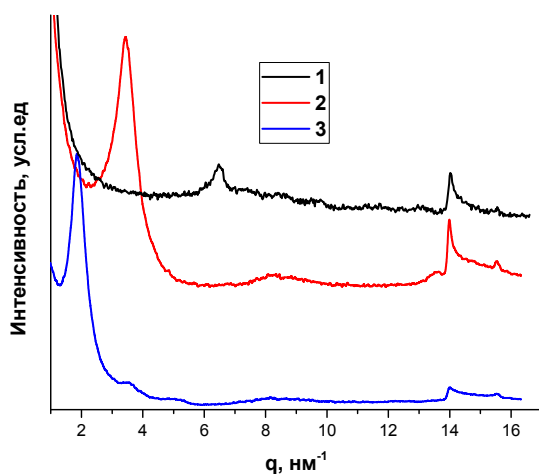


Рис. 6. Дифрактограммы 8 мас.% суспензий ММТ:

1 – CLOISITE Na^+ ;
2 – CLOISITE 30B;
3 – NANOFIL SE3010.

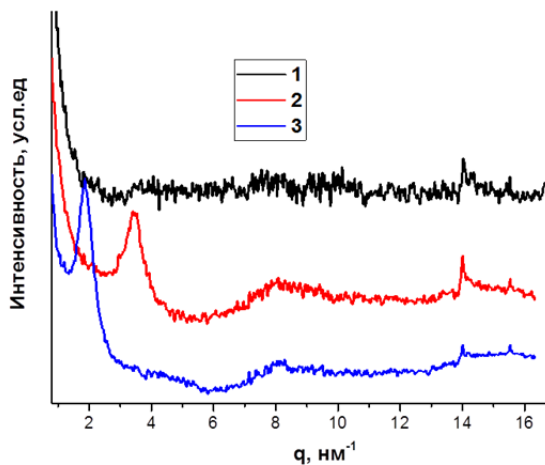


Рис. 7. Дифрактограммы 1 мас.% суспензий ММТ:

1 – CLOISITE Na^+ ;
2 – CLOISITE 30B;
3 – NANOFIL SE3010.

В качестве оценки меры эксфолиации наполнителей использовали отношение интегральной интенсивности пиков малоуглового рассеяния к интегральной интенсивности пиков рассеяния в больших углах, данные приведены в таблице 2. Чем меньше это отношение, тем выше степень эксфолиации наполнителя в системе. Как эталон использовали отношение интегральных интенсив-

ностей рефлексов 001 и $hk0$ в исходных порошках. Из данных таблицы видно, что CLOISITE Na⁺ в большей степени подвержен эксфолиации по сравнению с CLOISITE 30B и NANOFIL SE3010.

Таблица 2. Оценка степени эксфолиации образцов.

Образец		Интегральная интенсивность малоуглового пика, усл. ед.	Интегральная интенсивность большого пика, усл. ед.	Относительная интегральная интенсивность
CLOISITE Na ⁺	Исх.	30,2	120,3	0,3
	1 мас. %	-	4,0	-
	8 мас. %	13,4	28,7	0,5
CLOISITE 30B	Исх.	377,8	130,6	2,9
	1 мас. %	14,3	8,3	1,7
	8 мас. %	140,8	46,3	3,0
NANOFIL SE3010	Исх.	883,8	142,7	6,2
	1 мас. %	21,2	3,7	5,7
	8 мас. %	89,3	11,3	7,7

Обсуждение результатов и выводы.

Полученные реологические результаты: изменения вязкости системы, появление и увеличение значений предела текучести в ЭП позволяют отнести исследуемые системы к электрореологическим жидкостям. Наиболее высокие характеристики проявляются в жидкостях с наполнителем CLOISITE Na⁺, что можно объяснить высокой степенью эксфолиации наполнителя в исследуемых суспензиях. Отсутствие малоуглового пика на дифракционной кривой для 1 мас. % образца CLOISITE Na⁺, вероятно, связано с достижением оптимальной концентрации наполнителя и его полной эксфолиацией. Независимо от степени органophilности модификаторов в исходных наполнителях (CLOISITE 30B, NANOFIL SE3010), по кривым рентгеновского рассеяния не наблюдается интеркаляции полидиметилсилоксана в межслоевое пространство. Как следствие, данные системы обладают невысокими значениями предела текучести по сравнению с суспензией CLOISITE Na⁺. Полученные результаты свидетельствуют о перспективности изучения подобных систем с целью их дальнейшего практического применения.

Литература

1. Песецкий С.С., Богданович С. П., Мышкин Н. К. // Полимерные материалы и технологии. 2015. Т.1. №1. С.7.
2. LeBaron, P.C. Polymer-layered silicate nanocomposites: an overview / P.C. LeBaron, Z. Wang, T.J. Pinnavaia // Applied Clay Science. – 1999. – Vol.15. – P. 11–29.
3. Pinnavaia, T.J. Polymer-clay nanocomposites / ed. T.J. Pinnavaia, G.W. Beall. – New York: John Wiley & Sons, 2000. – 370 p.
4. Микроструктура глинистых пород/Под ред. Академика Е. М. Сергеева – М. : Недра, 1989. - 211 с.
5. Чердынцева С.В., Белоусов С.И., Крашенинников С.В., Васильев А.Л., Орехов А.С., Бакиров А.В., Григорьев Т.Е., Демиденко К.В., Чвалун С.Н. // Российские нанотехнологии. 2013. Т. 8. № 11–12. С. 78.
6. Yariv, S. Organo-clay complexes and interactions / ed. S. Yariv, H. Cross – New York: Marcel Dekker, 2002. – 680 p.
7. Герасин В.А., Зубова Т.А., Бахов Ф.Н., Баранников А.А., Мерекалова Н.Д., Королев Ю.М., Антипов Е.М. // Российские нанотехнологии. 2007. Т. 2. №1–2. С. 90.
8. Okada, A. Twenty Years of Polymer-Clay Nanocomposites /A. Okada, A. Usuki // Macromolecular Materials and Engineering. – 2006. – Vol. 291, No. 12. – p. 1449–1476
9. G. Smart, B.K. Kandola, A.R. Horrocks, S. Nazaré, D. Marney// Polym. Adv. Technol., 19 (2008), p. 658–670.
10. H. Block, J.P. Kelly. // J. Phys. D Appl. Phys. 21 (1988) 1661.
11. T.C. Jordan, M.T. Shaw, IEEE Trans. Electron. Insul. 24 (1998) 849.
12. K.M. Blackwood, H. Block, Trends Polym. Sci. 14 (1993) 98.
13. J. Akhavan/ J. Aerospace Engineering, 2010 ,8, 11961.