

## НОВЫЕ СИЛОКСАНОВЫЕ МОДИФИКАТОРЫ МОНТМОРИЛЛОНИТА В ЭЛЕКТРОРЕОЛОГИЧЕСКИХ СУСПЕНЗИЯХ ПДМС<sup>1</sup>

Белоусов С.И.<sup>а,б</sup>, Столярова Д.Ю.<sup>а,в</sup>, Городов В.В.<sup>в</sup>, Чвалун С.Н.<sup>а,в</sup>,  
Шрагин Д.И.<sup>в</sup>, Музафаров А.М.<sup>в</sup>

<sup>а</sup>НИЦ «Курчатовский институт» 123182, Москва, пл. Академика Курчатова 1,  
e-mail:serbell@gmail.com

<sup>б</sup>Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л.Я.Карпова,  
105064, Москва, пер. Обуха, д.3-1/12, стр.6.

<sup>в</sup>ИСПМ РАН, г. Москва, ул. Профсоюзная, д.70.

Электрореологическим эффектом (ЭРЭ) называют быстрое обратимое изменение реологических свойств дисперсных систем при наложении сильного постоянного или переменного электрического поля [1,2]. Это явление обусловлено взаимодействием поверхностных электрических зарядов, возникших в результате поляризации электрическим полем частиц дисперсной фазы. Наиболее оптимальными для таких целей наполнителями могут быть наночастицы с большим характеристическим отношением продольных и поперечных размеров, например, различные нанотрубки или нановолокна, слоистые силикаты. Одним из алюмосиликатов, который может быть использован в качестве дисперсной фазы, является глинистый минерал — монтмориллонит (ММТ). ММТ имеет типичную слоистую, смектическую структуру.

Частицы ММТ должны обладать хорошей совместимостью с дисперсионной средой. Совместимость обеспечивается химической обработкой ММТ органическими модификаторами. В результате обменных реакций металлические катионы замещают на органические. В статье представлены новые модификаторы и ЭРЭ суспензий модифицированных ММТ в ПДМС.

### Материалы

Октаметилциклотетрасилоксан (D<sub>4</sub>) (ABC<sub>4</sub>R), гексаметилциклотрисилоксан (D<sub>3</sub>) (ABC<sub>3</sub>R), 1,1,3,3-тетраметилдисилоксан (Sigma-Aldrich), сульфокатионит (Purolite CT-175), платина(0)-1,3-дивинил -1,1,3,3-тетраметил дисилоксано-

<sup>1</sup> Работа выполнена при частичной финансовой поддержке РФФИ, проект 15-03-01121 А.

вый комплекс 2% раствор в ксилоле (катализатор Карстеда) (АВСR), н-бутиллитий 1,6 М раствор в гексане (Acros), диметилхлорсилан (АВСR), хлорметилстирол (Acros), триэтиламин (Acros), N,N- диметилформамид (ДМФА) (ООО «ТК-Спектрхим»), толуол (ООО «Химпромторг»), тетрагидрофуран (ТГФ) (ООО «Русхим.ру»). Слоистые алюмосиликатных алюмосиликатные глины (ММТ) марки Cloisite Na<sup>+</sup> - натриевая форма (Southern Clay Products /Roockwood additives) с межплоскостным расстоянием 1.17 нм. Полидиметилсилоксановое масло (марка ПМС-100, ГОСТ 13032-77, ООО «Пента Юниор». По данным ГПХ, средневесовая молекулярная масса ПМС-100 составляет  $M_w=9000$ , среднечисловая  $M_n=4000$ ,  $M_w/M_n=2.25$

### Методы

ГПХ анализ проводили на хроматографической системе: насос высокого давления СТАЙЕР с.2 (Аквилон, Россия), рефрактометр Smartline RI 2300 (KNAUER, Германия) и термостат JETSTREAM 2 PLUS (KNAUER, Германия) при 40 °С (+/-0,1°С). Элюентом являлся толуол с добавкой 2% ТГФ, скорость потока – 1,0 мл/мин. Колонки 300 x 7,8 мм, сорбент Phenogel (Phenomenex, США), 5 мкм, поры от 10<sup>3</sup> до 10<sup>5</sup> Å. Спектры ЯМР <sup>1</sup>Н регистрировали на спектрометре «BrukerWP-250 SY», растворитель – CDCl<sub>3</sub>, программа “ACD LABS”.

Количество модификатора, необходимого для модифицирования ММТ, брали из расчета эквивалентности реакционных центров (в нашем случае, атомов азота четвертичного амина N<sup>+</sup>). Модификатор растворяли в хлороформе и добавляли в ММТ, перемешивали и сушили в вакуумном шкафу до постоянного веса. Модифицированный ММТ добавляли в ПДМС масло и перемешивали на магнитной мешалке в течение трех суток. Использовали суспензии с массовым содержанием наполнителя 8, 4, 2, 1 %. Перед измерением суспензию диспергировали ультразвуковым перемешиванием на приборе Elmasonic S 40 Н мощностью 340 Вт и частотой ультразвука 37 кГц, в герметичной таре, для исключения попадания воды. Время обработки составило 15 мин.

Электрореологические свойства изучались 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 подается от источника постоянного высокого напряжения на внутренний цилиндр (0 -12,5 кВ). Объем ячейки 20 мл, зазор 1 мм. Температура задавалась и регулировалась при помощи системы Пельтье. Измерения осуществлялись в модах постоянных напряжений сдвига (CSS) при определении предела текучести и постоянных скоростей сдвига (CSR) при нахождении кривой течения. Измерения, регистрация и обработка результатов выполнены в автоматическом режиме с использованием программного обеспечения реометра.

### Синтез

**Катионная полимеризация. Получение телехеликого гидридсодержащего ПДМС.** В одnogорлую колбу, объемом 250 мл, снабженную магнитной мешалкой, обратным холодильником и хлоркальциевой трубкой, загружали 100 г (0,3371 моль) октаметилциклотетрасилоксана ( $D_4$ ) и 5,07 г (0,0377 моль) 1,1,3,3-тетраметилдисилоксана, затем добавляли 3,15 г сульфокатионитной смолы Purolite CT-175. Перемешивали в блоке около 8-10 часов при температуре 70 °С. Затем растворяли полученную смесь в гексане и фильтровали от остатков сульфокатионитной смолы. Упаривали на роторном испарителе. Циклические продукты удаляли переосаждением из толуола в этанол, и вакуумировали при 1 мм.рт.ст. при температуре 130 °С. Выход реакции 87%.  $^1H$ -ЯМР ( $CDCl_3$ ):  $\delta_H$  0,08 м.д. (с,  $Si(CH_3)_2$ ), 4,71 м.д. (т, SiH). ГПХ:  $M_n=4200$ ,  $M_w=8000$ ,  $M_w/M_n=1,9$ .

**Гидросилилирование телехеликого гидридсодержащего ПДМС.** В предварительно прокаленную и охлажденную в токе аргона двугорлую колбу, объемом 100 мл, снабженную магнитной мешалкой и обратным холодильником, загружали 10 г гидридсодержащего ПДМС (0,0023 моль), 0,78 г (0,0046 моль) хлорметилстирола и 20 мл толуола, затем вводили катализатор Карстеда. Перемешивали смесь в течение 12 часов. Контроль вели по исчезновению сигналов винильных и гидридных групп в ЯМР  $^1H$  спектре. После оконча-

ния реакции смесь, для удаления остатков катализатора, пропускали через силикагель, упаривали на роторном испарителе и вакуумировали при 1 мм .рт. ст. Выход 92%.  $^1\text{H}$ -ЯМР ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta_{\text{H}}$  7,32-7,06 м.д. (м, 8H,  $-\text{C}_6\text{H}_4-$ ),  $\delta_{\text{H}}$  4,58 м.д. (с, 4H,  $-\text{C}_6\text{H}_4-\underline{\text{CH}_2}-\text{Cl}$ ),  $\delta_{\text{H}}$  2,66 м.д. (м, 4H,  $\text{CH}_2-\underline{\text{CH}_2}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{Cl}$ ),  $\delta_{\text{H}}$  0,9 м.д. (м, 4H,  $-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-\underline{\text{CH}_2}-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-$ ),  $\delta_{\text{H}}$  0,09 м.д. (с,  $-\text{Si}(\underline{\text{CH}_3})_2-\text{O}-$ ). ГПХ:  $M_n=2900$ ,  $M_w=5700$ ,  $M_w/M_n=1,98$ .

**Кватернизация телехеликого ПДМС.** В одnogорлую колбу объемом 50 мл, снабженную магнитной мешалкой и обратным холодильником, загружали 9,89 г (0,0021 моль) ПДМС, содержащего концевые хлорбензольные группы, 4,3 г (0,042 моль) триэтиламина, 10 мл ДМФА. Перемешивали при 80°C в течение 40 часов. Затем вакуумировали при 1 мм. рт. ст. при температуре 130 °C. Выход 99%.  $^1\text{H}$ -ЯМР ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta_{\text{H}}$  7,43-7,14 м.д. (м, 8H,  $-\text{C}_6\text{H}_4-$ ),  $\delta_{\text{H}}$  4,74 (д, 4H,  $-\text{C}_6\text{H}_4-\underline{\text{CH}_2}-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ ),  $\delta_{\text{H}}$  3,48 м.д. (к, 12H,  $-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{N}(\underline{\text{CH}_2}\text{CH}_3)_3$ ),  $\delta_{\text{H}}$  2,68 м.д. (м, 4H,  $-\underline{\text{CH}_2}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ ),  $\delta_{\text{H}}$  1,48 (т, 18H,  $-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{N}(\text{CH}_2\underline{\text{CH}_3})_3$ ),  $\delta_{\text{H}}$  0,89 (4H,  $-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-\underline{\text{CH}_2}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ ),  $\delta_{\text{H}}$  0,07 (с,  $-\text{Si}(\underline{\text{CH}_3})_2-\text{O}-$ ).

**Анионная полимеризация. Получение монофункционального ПДМС.** В одnogорлую колбу, снабженную магнитной мешалкой и обратным холодильником, находящуюся в инертной среде, загружали 10 г (0,045 моль) гексаметициклотрисилоксана ( $\text{D}_3$ ), 30 мл гексана, 30 мл ТГФ, 1,17 мл 1,6М раствора н-бутиллития в гексане. Перемешивали 6 часов, затем добавляли 0,3 г (0,0024 моль) диметилхлорсилана. Перемешивали 1 час. Фильтровали, упаривали и вакуумировали при 1 мм. рт. ст. при температуре 130 °C. Выход 88%.  $^1\text{H}$ -ЯМР ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta_{\text{H}}$  4,71 м.д. (м, 1H, SiH),  $\delta_{\text{H}}$  1,34-1,26 м.д. (м, 5H,  $\underline{\text{CH}_3}-\underline{\text{CH}_2}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-(\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O})_n-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-\text{H}$ ),  $\delta_{\text{H}}$  0,89 м.д. (т, 2H,  $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\underline{\text{CH}_2}-\text{CH}_2-(\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O})_n-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-\text{H}$ ),  $\delta_{\text{H}}$  0,54 м.д. (м, 2 H  $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\underline{\text{CH}_2}-(\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O})_n-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-\text{H}$ ),  $\delta_{\text{H}}$  0,08 м.д. (с,  $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-(\text{Si}(\underline{\text{CH}_3})_2\text{O})_n-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-\text{H}$ ). ГПХ:  $M_n=6000$ ,  $M_w=6300$ ,  $M_w/M_n=1,05$ .

**Гидросилилирование монофункционального гидридсодержащего ПДМС.** В предварительно прокаленную и охлажденную в токе аргона двугорлую колбу, объемом 50 мл, снабженную магнитной мешалкой и обратным хо-

лодильником, загружали 2 г гидридсодержащего ПДМС (0,00037 моль), 0,056 г (0,00037 моль) хлорметилстирола и 10 мл толуола, затем вводили катализатор Карстеда. Перемешивали смесь в течение 12 часов. Контроль вели по исчезновению сигналов винильных и гидридных групп в ЯМР  $^1\text{H}$  спектре. После окончания реакции смесь пропускали через силикагель для удаления остатков катализатора, упаривали на роторном испарителе и вакуумировали при 1 мм рт. ст. Получено 2 г продукта. Выход 97%.  $^1\text{H}$ -ЯМР ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta_{\text{H}}$  7,32-7,06 м.д. (м, 4H,  $-\text{C}_6\text{H}_4-$ ),  $\delta_{\text{H}}$  4,58 м.д. (с, 2H,  $-\text{C}_6\text{H}_4-\underline{\text{CH}_2}-\text{Cl}$ ),  $\delta_{\text{H}}$  2,66 м.д. (м, 2H,  $-\text{CH}_2-\underline{\text{CH}_2}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{Cl}$ ),  $\delta_{\text{H}}$  1,38-1,26 м.д. (м, 5H,  $\underline{\text{CH}_3}-\underline{\text{CH}_2}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-(\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O})_n-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-$ ),  $\delta_{\text{H}}$  0,9 м.д. (м, 4H,  $-\underline{\text{CH}_2}-\text{CH}_2-(\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O})_n-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-\underline{\text{CH}_2}-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-$ ),  $\delta_{\text{H}}$  0,54 м.д. (м, 4H,  $-\text{CH}_2-\underline{\text{CH}_2}-(\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O})_n-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-$ ),  $\delta_{\text{H}}$  0,08 м.д. (с,  $-\text{Si}(\underline{\text{CH}_3})_2-\text{O}-$ ).

**Кватернизация монофункционального ПДМС.** В одnogорлую колбу объемом 25 мл, снабженную магнитной мешалкой и обратным холодильником, загружали 2 г (0,00036 моль) ПДМС, содержащего концевую хлорбензольную группу, 0,72 г (0,0071 моль) триэтиламина, 2 мл ДМФА. Перемешивали при  $80^\circ\text{C}$  в течение 40 часов. Затем вакуумировали при 1 мм. рт. ст. при температуре  $130^\circ\text{C}$ . Выход 99%.  $^1\text{H}$ -ЯМР ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta_{\text{H}}$  7,43-7,16 м.д. (м, 4H,  $-\text{C}_6\text{H}_4-$ ),  $\delta_{\text{H}}$  4,74 (д, 2H,  $-\text{C}_6\text{H}_4-\underline{\text{CH}_2}-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ ),  $\delta_{\text{H}}$  3,48 м.д. (к, 6H,  $-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{N}(\underline{\text{CH}_2}\text{CH}_3)_3$ ),  $\delta_{\text{H}}$  2,67 м.д. (м, 2H,  $-\underline{\text{CH}_2}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ ),  $\delta_{\text{H}}$  1,49 (т, 9H,  $-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{N}(\text{CH}_2\underline{\text{CH}_3})_3$ ), 1,38-1,26 м.д. (м, 5H,  $\underline{\text{CH}_3}-\underline{\text{CH}_2}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-(\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O})_n-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-$ ),  $\delta_{\text{H}}$  0,89 м.д. (м, 4H,  $-\underline{\text{CH}_2}-\text{CH}_2-(\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O})_n-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-\underline{\text{CH}_2}-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-$ ),  $\delta_{\text{H}}$  0,08 (с,  $-\text{Si}(\underline{\text{CH}_3})_2-\text{O}-$ ).

Схема синтеза и структура модификаторов приведены на рис.1,2.

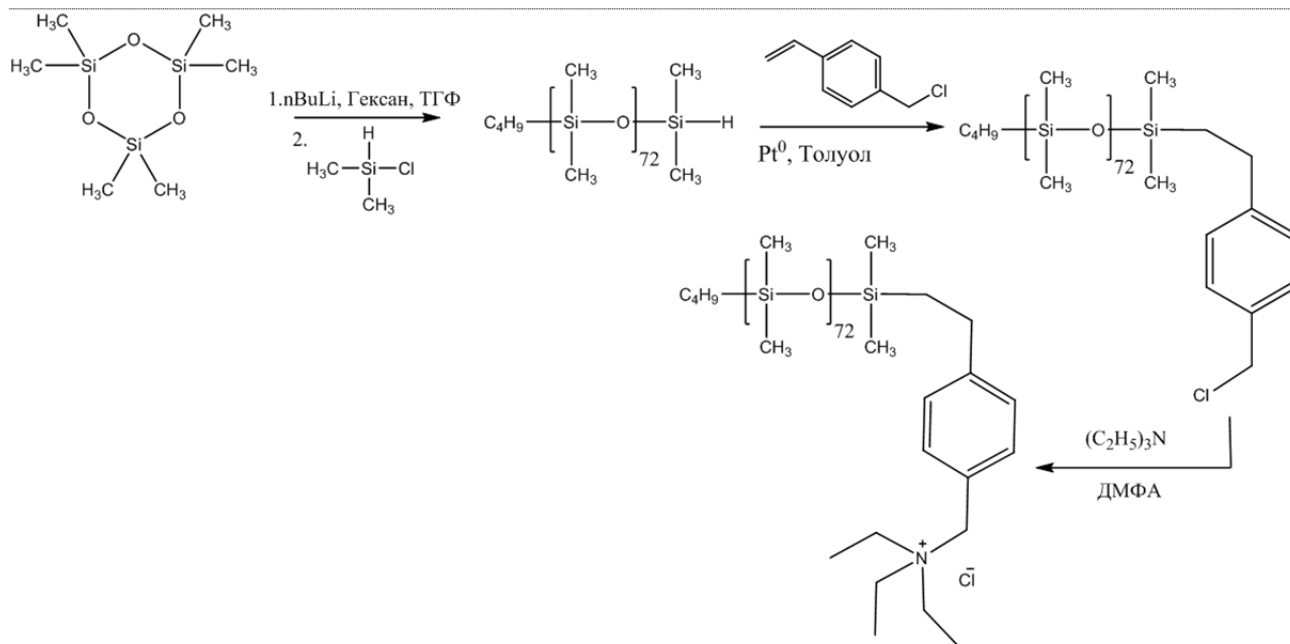


Рис.1. Схема синтеза 1. Модификатор 1 (МОД1)

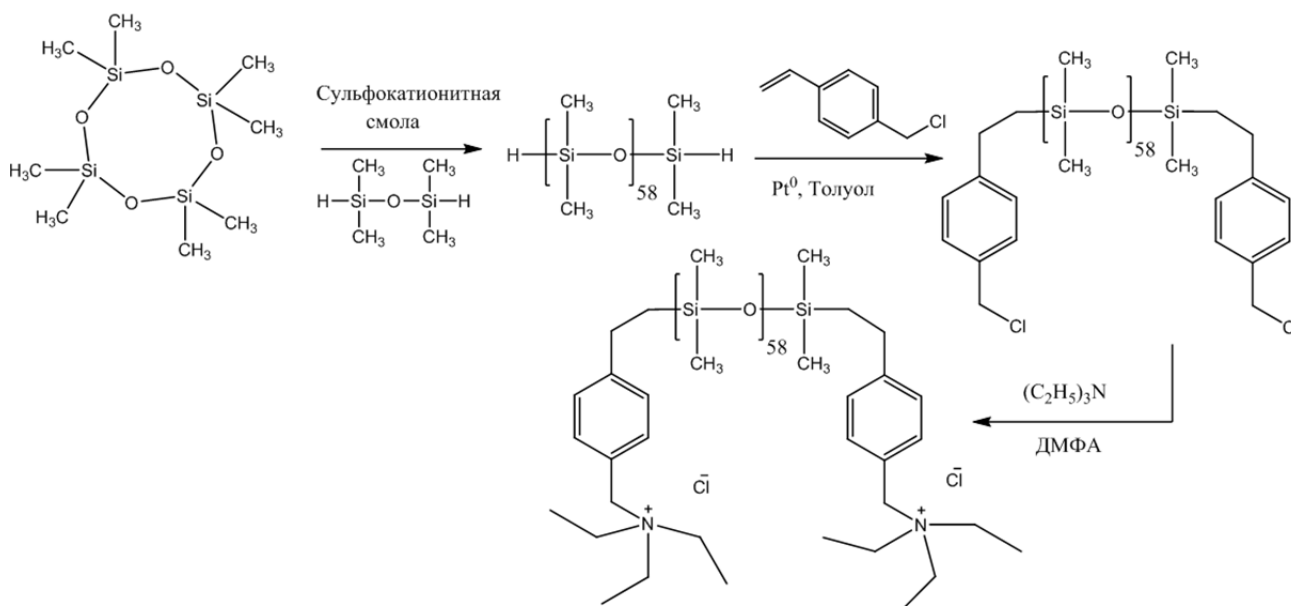


Рис.2. Схема синтеза 2. Модификатор 2 (МОД2)

На рис.3 а, б приведены типичные кривые течения, вязкости и предела текучести для суспензий ММТ с и без модификатора, с приложением и без электрического поля. Суспензии без наложения электрического поля при небольших концентрациях наполнителя (до 2%) являются ньютоновскими жидкостями. С увеличением содержания наполнителя появляется предел текучести, величина которого зависит от концентрации. В модифицированных суспензиях предел текучести и вязкость больше, чем в нативном ММТ. При воздействии электрического поля ЭР суспензии проявляют пластическое поведение, харак-

терное для бингамовских тел, предел текучести резко возрастает (рис.3, кривые 1,3).

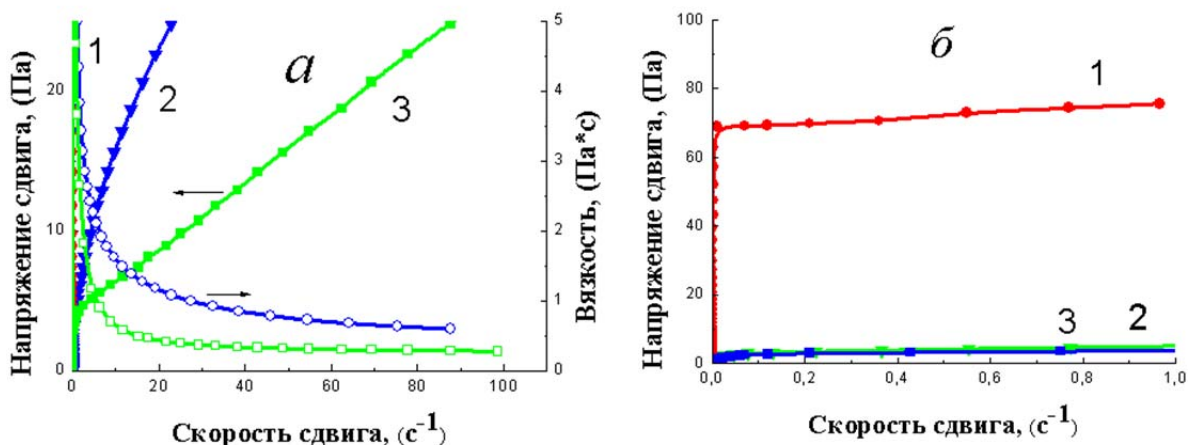


Рис.3. Кривая течения и вязкости (а) и предела текучести (б) для ММТ+МОД2 (8%), 7кВ/мм (1); ММТ+МОД2 (2); ММТ (8%), 7 кВ/мм (3)

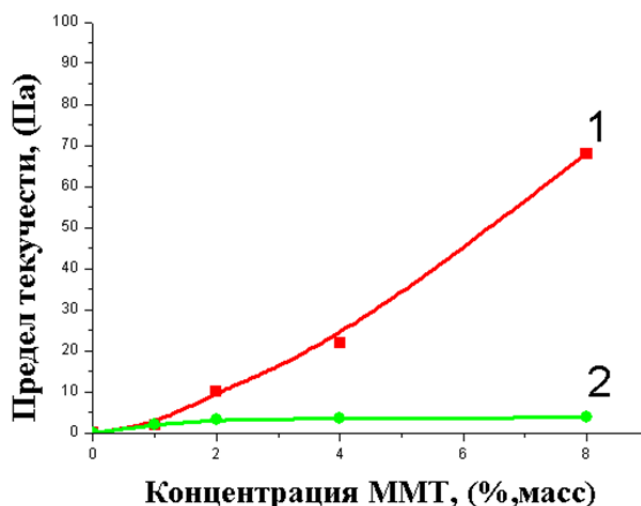


Рис. 4. Зависимость предела текучести от концентрации при 7 кВ/мм. 1 – ММТ +МОД2; 2 – ММТ

При этом бингамовская вязкость увеличивается незначительно. Видно, что в модифицированных суспензиях предел текучести на порядок величины больше по сравнению с нативными ММТ. Таким образом, модифицированные суспензии можно отнести к классу «гигантских» ЭРЖ [3-5]. Для всех ЭРЖ ММТ под действием электрического поля предел текучести увеличивается с увеличением степени наполнения (Рис.4). В модифицированных ММТ эффект значительно больше, чем в нативных. На рис.5 показано влияние напряженности электрического поля. Видно, что с увеличением напряженности поля предел текучести возрастает. Однако необходимо отметить, что существует верхнее и нижнее значение величины поля, при котором проявляется ЭРЭ. Нижняя граница, в зависимости от концентрации, составляет величину около 3,5 кВ/мм.

Верхняя граница определяется напряженностью поля, при которой наступает электрический «пробой» и эффект пропадает (около 7 кВ/мм).

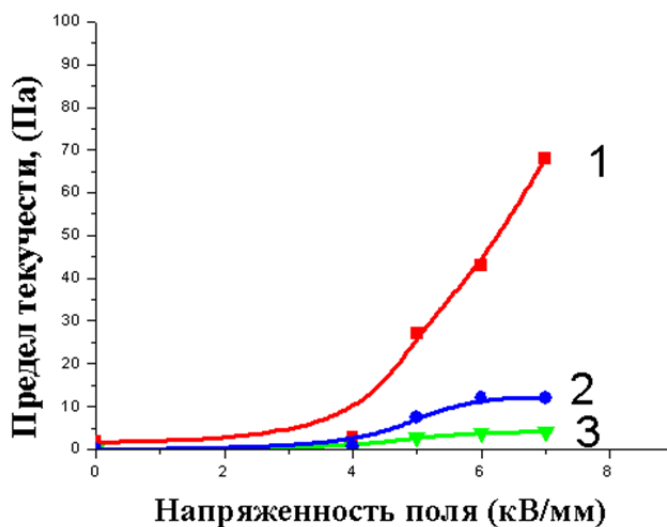


Рис. 5. Зависимость предела текучести от напряженности электрического поля 1 – ММТ +МОД2 (8%); 2 - ММТ +МОД2 (4%); 3 – ММТ (8%)

Модифицированные и нативные ММТ суспензии различаются по седиментационной устойчивости. Модифицированные ММТ с концентрацией 8% стабильны в течение нескольких месяцев. При более низких концентрациях наблюдается расслоение на две фазы. Верхняя, прозрачная фаза состоит, вероятно, из чистого ПДМС. Нижняя, гелеобразная фаза после расслоения устойчива и объем ее зависит от содержания ММТ. Нативный ММТ выпадает в гелеобразный осадок в течение нескольких дней. Объем его также зависит от концентрации наполнителя. Объем, при одинаковых концентрациях, выпавшей коагуляционной фазы модифицированного ММТ, больше чем нативной ММТ. Таким образом, с учетом электрореологических свойств и данных седиментационного анализа, можно заключить, что в модифицированных ММТ происходит эксфолиация алюмосиликатных пластин. Введение в жидкую фазу наноразмерных наполнителей при равномерном распределении наночастиц по всему объему жидкой фазы формирует перколяционную сетку взаимодействующих друг с другом хаотично расположенных в объеме пластин [3-5]. Для модифицированного ММТ при концентрации около 8% масс. (или 1.33% объемных) образуется непрерывная структура. При меньшем содержании ММТ вторая, выпавшая, фаза, вероятно, содержит около 8% ММТ и обладает аналогичной структурой. Нативные ММТ содержат микронные частицы, эксфолиация



незначительна. По этой причине суспензии менее устойчивы и ЭРЭ небольшой. Эксфолиированные пластины ММТ благодаря высокой анизотропии (близкой к 500) и развитой площади поверхности (800–1400 м<sup>2</sup>/г) значительно увеличивают ЭР отклик. Под действием электрического поля образуются колончатые структуры. Прочность и порядок таких «мостиков» увеличивается с повышением напряженности поля. Соответственно, появляется предел текучести, обусловленный разрушением структуры суспензии в условиях действия механических сдвиговых сил. Прочность структуры определяется концентрацией дисперсной фазы, напряженностью поля и количеством контактирующих частиц, т.е. степенью эксфолиации. Механизм образования колончатых структур в виде цепи поляризованных частиц суспензии, организованных вдоль силовых линий электрического поля, рассмотрен в нескольких обзорах [5-12].

### Литература

1. *Winslow W.M.* Pat. 2417 850 USA. 1947.
2. Электрореологический эффект /Под ред. А.В. Лыкова.: Минск. Наука и техника. 1972.
3. *Xu-ping Z., Ling-li X., Qing-liang W.* // J. China Univ. Mining & Technol. 2008. V.18. P.0427.
4. *Wen W., Huang X., Sheng P.* // Appl. Physics Letters. 2004. V.85. №2. P.299.
5. *Seo Y. P., Seo Y.* // J. Colloid Interface Sci. 2013. V.402. P.90.
6. *Block H., Kelly J.P.* // J. Phys. D. Appl. Phys. 1988. V.21. P.1661.
7. *Jordan T.C., Shaw M.T.* // IEEE Trans. Electron. Insul. 1998. V.24. P.849.
8. *Blackwood K.M., Block H.* // Trends Polym. Sci. 1993. V.14. P.98.
9. *Parthasarathy M., Klingenberg D.J.* // Mater. Sci. Eng. 1996. V.17. P.57.
10. *Hao T.* // J. Colloid Interface Sci. 1998. V.206. P.240.
11. *Hao T., Kawai A., Ikazaki F.* // J. Colloid Interface Sci. 2001. V.239. P.106.
12. *Quadrat O., Stejskal J.* // J. Ind. Eng. Chem. 2006. V.12. P.352.