

ЭЛЕКТРОРЕОЛОГИЯ СИСТЕМ С ДИСПЕРСНОЙ ФАЗОЙ ИЗ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ КРЕМНЕЗЕМОВ

Агафонов А.В., Нефедова Т.А., Захаров А.Г.

Институт химии растворов РАН Иваново, Россия, Академическая ул., д.1.

E-mail:ava@isc-ras.ru

В последнее десятилетие создание высокоэффективных электрореологических жидкостей и изучение теоретических аспектов электрореологии являются одним из приоритетных направлений мировой науки. Современные достижения в области позволили разработать ряд составов электрореологических жидкостей, которые под действием электрического поля совершают быстрые обратимые переходы от вязко-текучего состояния к твердому [1-9]. Это открыло широкие перспективы для использования устройств на основе электрореологических эффектов в автомобильной технике, робототехнике, космической технике, медицине, микроэлектромеханических системах в качестве демпферов, сцеплений, клапанов, захватов, элементов прецизионного позиционирования, тактильных устройств и др.

Электрореологические жидкости (ЭРЖ) представляют собой суспензии электрически поляризуемых частиц в непроводящих ток жидкостях в качестве дисперсионных сред [2-5]. В отсутствие электрического поля ЭРЖ ведут себя как ньютоновские или псевдопластические жидкости. При наложении электрического поля в электрореологической жидкости формируются цепочечные структуры, направленные параллельно силовым линиям поля [6 – 8]. За счет структурирования ЭРЖ при наложении электрического поля происходит увеличение вязкости системы.

Наиболее важными факторами, влияющими на величину электрореологического эффекта, являются сила приложенного электрического поля и диэлектрические характеристики составляющих электрореологической жидкости, кроме того, могут играть роль размер, форма и структура частиц. В частности, большой вклад вносит поляризация частиц дисперсной фазы под действием приложенного электрического поля [9]. В целом на величине диэлектрической проницаемости материалов сказывается влияние нескольких составляющих: электронная поляризация, ионная поляризация, дипольная поляризация, миграционная поляризация и межфазная поляризация [10].

Интересным представляется использование мезопористых материалов в качестве дисперсной фазы электрореологических жидкостей.

В 90-х годах прошлого столетия были открыты способы направленного регулирования структурных параметров мезопористых материалов посредством кооперативной самоорганизации мицелл и неорганических частиц в растворах ПАВ [1-5]. В основе синтеза мезопористых материалов лежит темплатный метод, в котором в качестве шаблонов выступают мицеллярные системы, сформированные ионогенными или неионогенными поверхностно-активными веществами, надмолекулярные образования водорастворимых полимеров, а в качестве неорганических прекурсоров - легко гидролизующиеся соединения металлов и кремния.

Регулирование структуры мезопористых материалов при этом осуществляется путем изменения размеров и структуры шаблонов за счет регулирования размеров и структуры входящих в них молекул, применением растворов с различной концентрацией реагентов, действием таких факторов, как pH, температура, растворитель. Особенностью данного пути синтеза мезопористых материалов является то, что мезофазы в них формируются в растворе при взаимодействии наноструктурированных органических фаз, образованных полимерами или ПАВ и разнообразных гидроксо-форм поливалентных металлов и кремния. Структура

органического шаблона в данном случае имеет дальний порядок, характерный, например, для агрегатов полимеров или для жидких кристаллов и других фаз, промежуточных между аморфными и кристаллическими и сохраняется внутри гибридного - в данном случае мезоструктурированного материала. Взаимодействия неорганического прекурсора с шаблоном, как правило, носят электростатический характер или осуществляются за счет образования водородных связей между функциональными группами ПАВ, полимеров и гидроксокомплексами.

Синтез мезопористых кремнеземов осуществляли по золь-гель методу в среде водно-спиртового растворителя с мольным соотношением вода/этанол 0,5. Порошки выделяли из зольей путем центрифугирования и высушивали на воздухе.

Часть материалов, в соответствии с результатами термического анализа, были прокалены при температуре 800°C для удаления шаблонов из пор.

Изучение физико-химических свойств и структурных особенностей полученных материалов было проведено методами инфракрасной спектроскопии, термического анализа (дифференциальный термический анализ (ДТА), термогравиметрический анализ (ТГ), дифференциальный термогравиметрический анализ (ДТГ)), рентгенофазового анализа, электронной микроскопии, методом БЭТ по тепловой десорбции аргона.

Основные физико-химические характеристики синтезированных материалов приведены в таблице 1.

Таблица 1

№ образца	Материал	Размер частиц, нм	Площадь поверхности по БЭТ, м ² /г	Влажность, масс. %	Объем пор, %	Соотношение неорганической и органической фаз в материалах
1	мезоструктурированный SiO ₂ с октиламином	10 – 200	167	18	-	2,0:1
2	мезоструктурированный SiO ₂ с додециламином	10 – 200	84	3,4	-	4,4:1
3	нанокompозит диоксид кремния - полиэтиленимин	10 – 200	383	9	-	1:2,5
4	прокаленный при 800°C мезопористый SiO ₂ , полученный с октиламином	10 – 200	470	около 1%	50	-
5	прокаленный при 800°C мезопористый SiO ₂ , полученный с додециламином	10 – 200	670	около 1%	23	-
6	прокаленный при 800°C нанокompозит диоксид кремния - полиэтиленимин	10 – 200	>800	около 1%	55	-

Инфракрасные спектры полученных материалов (прокаленных и непрокаленных) и соответствующих поверхностно-активных веществ, использованных в качестве порообразующих агентов, приведены на рисунках 1-3.

В области высоких значений частот колебаний ($3800 - 3300 \text{ см}^{-1}$) в спектрах материалов проявляются полосы, характеризующие колебания поверхностных групп О-Н в воде, связанной с поверхностью диоксида кремния Н-связью [10–13], а также колебания H_2O , адсорбированной на поверхности [10]. В спектрах всех мезоструктурированных и мезопористых кремнезёмов наблюдаются полосы, характеризующие валентные и деформационные колебания элементов структурной сетки SiO_2 . В области прозрачности кремнезёма для ИК-излучения ($1000 - 2000 \text{ см}^{-1}$) проявляются колебания органической фазы композитного материала. При сопоставлении спектров ПАВ, прокаленного материала и его непрокаленного предшественника отчетливо видно, что в ИК-спектрах материалов, поры которых наполнены молекулами ПАВ, присутствуют полосы, характерные для колебаний функциональных групп и углеводородных радикалов октиламина, додециламина и полиэтиленimina, соответственно, которые исчезают из спектров материала после термической обработки при 800°C . Что свидетельствует о вхождении в состав материала органической фазы (ПАВ) и о ее полном удалении в результате прокаливании.

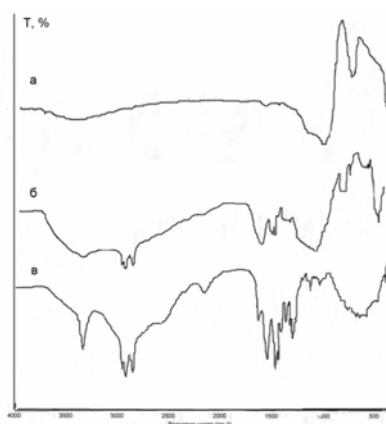


Рисунок 1

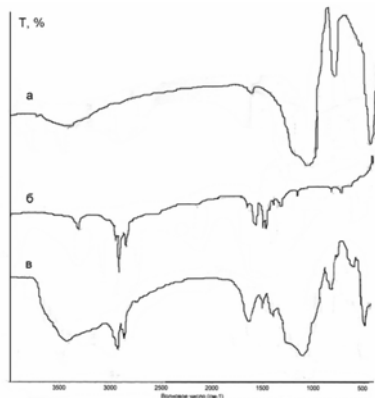


Рисунок 2

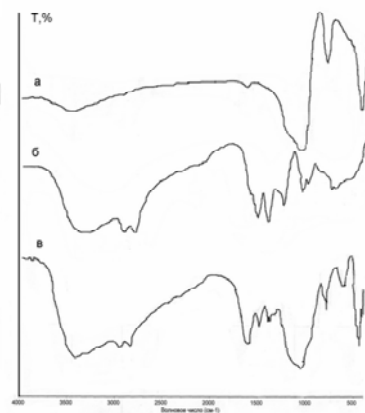


Рисунок 3

Рисунок 1. Инфракрасные спектры: а) прокаленного мезопористого кремнезема, полученного с октиламином, б) октиламина, в) непрокаленного мезоструктурированного кремнезема, полученного с октиламином

Рисунок 2. Инфракрасные спектры: а) прокаленного мезопористого кремнезема, полученного с додециламином, б) додециламина, в) непрокаленного мезоструктурированного кремнезема, полученного с додециламином

Рисунок 3. Инфракрасные спектры: а) прокаленного мезопористого кремнезема, полученного с применением полиэтиленimina, б) полиэтиленimina, в) непрокаленного нанокompозита диоксид кремния-полиэтиленимин.

На рисунке 4 представлены результаты термического анализа мезопористых материалов и гибридного материала с полиэтиленимином.

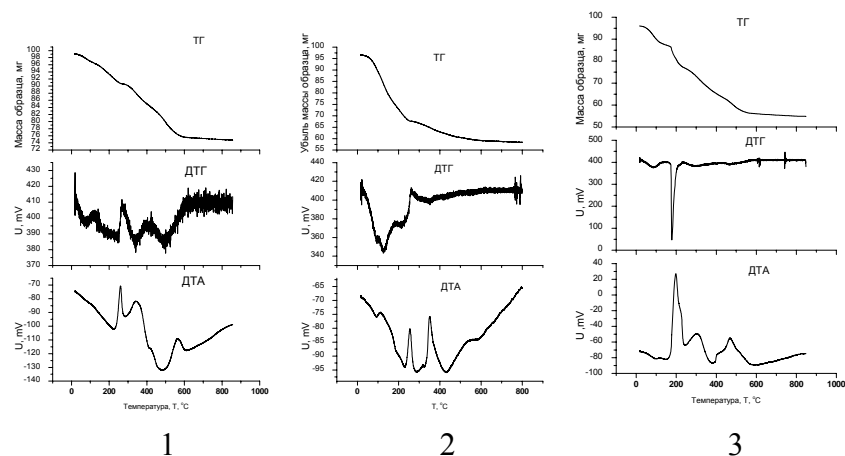


Рисунок 4. Термограммы синтезированных материалов: 1-мезоструктурированного кремнезема, полученного с додециламином в качестве темплата; 2-мезоструктурированного кремнезема, полученного с октиламином в качестве темплата; 3-нанокompозита диоксид кремния – полиэтиленимин.

На термограммах всех материалов можно выделить два основных участка убыли массы: первый связан с удалением остаточных количеств влаги и растворителя, второй – с процессами термической деструкции органического наполнителя.

На рисунке 5 приведены рентгенограммы синтезированных и прокаленных при 800°C материалов.

На рентгенограмме материала, включающего додециламин, при $2\theta=2,5^\circ$ проявляется четкий рефлекс, свидетельствующий об образовании упорядоченной структуры мезопор. Однако при прокаливании материала этот пик становится менее четким и смещается в положение $2\theta=3^\circ$. Напротив, на рентгенограмме мезоструктурированного материала, включающего октиламин, после термической обработки рефлекс смещается от $2\theta=2,8^\circ$ до $2\theta=2^\circ$. Смещение пиков на рентгенограммах свидетельствует о некотором изменении размеров пор в материале в процессе сильного нагревания системы. Нанокompозит SiO₂-полиэтиленимин по данным рентгенофазового анализа характеризуется аморфной структурой.

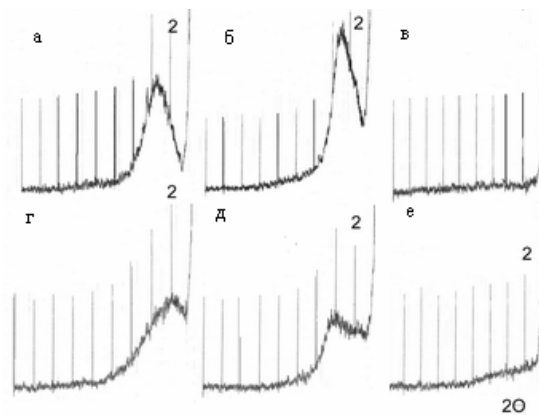


Рисунок 5. Рентгенограммы синтезированных материалов: а-в – непрокаленных материалов, полученных с а) октиламином, б) додециламином, в) полиэтиленимином; г-е – прокаленных материалов, полученных с г) октиламином, д) додециламином, е) полиэтиленимином.

Высокое значение площадей поверхности прокаленных материалов (480, 670 и более $800\text{ м}^2/\text{г}$) и наличие четко выраженных рефлексов на рентгенограммах в области $2\theta \sim 2^\circ$ позволяют отнести материалы, полученные при прокаливании нанокмпозитов к мезопористым материалам.

Полученные результаты свидетельствуют о существенном различии свойств синтезированных наногбридов, включающих в структуру упаковку молекулы ПАВ с различной длиной углеводородной цепи и образованных взаимодействием неорганического прекурсора с полиамином, а так же порошков, полученных их прокаливанием. Данные материалы представляют существенный интерес для экспериментальной проверки некоторых теоретических положений электрореологии о влиянии структурной организации материала дисперсной фазы электрореологических жидкостей на электрореологический эффект.

Суспензии мезопористых кремнеземов и их непрокаленных предшественников, поры которых заполнены молекулами ПАВ, были приготовлены с применением в качестве дисперсионной среды полидиметилсилоксана (ПМС-20), с массовой концентрацией дисперсной фазы 15%.

Методики и аппаратура для изучения механических свойств ЭРЖ при растяжении/сжатии описаны в работе [16]. Исследование реологических свойств проводили на реометре РН-1, модифицированном для измерения вязкости при наложении электрических полей в ячейке с параллельным расположением пластин радиусом 10мм и зазором 1 мм [8].

На рис. 6 представлены зависимости напряжения сдвига τ от напряженности электрического поля E_0 при скорости сдвига $\dot{\gamma} = 17,0\text{ с}^{-1}$.

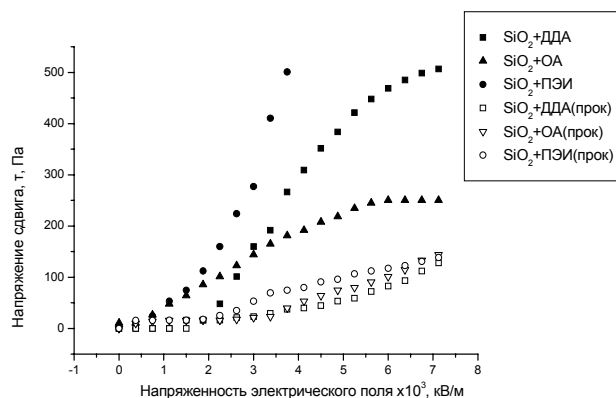


Рисунок 6. Зависимости напряжения сдвига τ суспензий от напряженности электрического поля E_0 .

Сдвиговые характеристики ЭРЖ зависят от типа материала дисперсной фазы, при этом характер этих зависимостей существенно различается для прокаленных и непрокаленных материалов. Напряжения сдвига, реализуемые на суспензиях наполненных материалов при наложении электрического поля, значительно превосходят по величине сдвиговые характеристики прокаленных материалов и увеличиваются с ростом молекулярной массы используемых шаблонов. Напряжения сдвига суспензий прокаленных материалов незначительно различаются по величине и не коррелируют с площадью поверхности порошков. По-видимому, наблюдаемые различия в данном случае можно связать с различной объемной концентрацией порошков в системе. В соответствии с данными об объеме пор в прокаленных материалах, плотность мезопористых кремнеземов уменьшается в ряду: образец 2 > образец 1 > образец 3. Если допустить, что молекулярная масса полимерного кремнезема во

всех случаях одинакова, то объемная концентрация дисперсной фазы будет возрастать в указанном ряду.

Электрореологический эффект, проявляющийся на образце 1, более чем в два раза выше, чем на суспензиях прокаленных материалов. В случае образцов 2 и 3, напряжения сдвига в суспензиях непрокаленных материалов в пять раз превышают эти значения для суспензий прокаленных материалов. Если учесть, что дисперсии исследуемых ПАВ и катионного полиэлектролита не проявляют электрореологической активности, то наблюдаемый синергизм может быть связан с взаимным влиянием компонентов мезоструктурированного материала, проявляемым через усиление межфазной поляризации.

На рисунке 7 представлены зависимости напряжения сдвига от проводимости в межэлектродном зазоре при скорости сдвига $\dot{\gamma} = 17,0 \text{ c}^{-1}$.

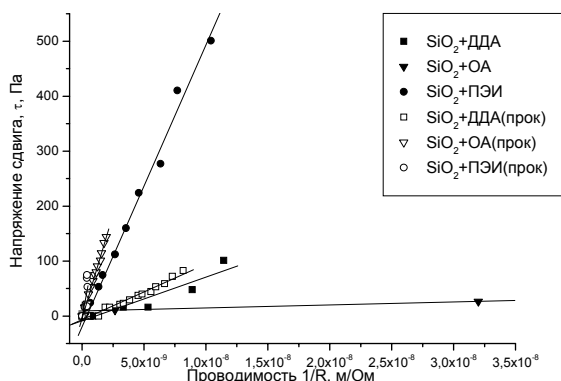


Рисунок 7. Зависимости напряжения сдвига суспензий от проводимости в межэлектродном зазоре.

Для всех материалов эти зависимости имеют линейный характер. Для суспензий непрокаленных материалов проводимость уменьшается с увеличением молекулярной массы темплата (октиламин > додециламин > полиэтиленимин). В случае суспензий прокаленных мезопористых материалов порядок расположения прямых изменяется: наименьшей проводимостью обладает образец 6, однако, проводимость образца 4 оказывается выше проводимости образца 5. Наименьшей проводимостью среди сравниваемых систем обладает образец 6.

Зависимости, представленные на рисунках 8 и 10, описывают поведение исследуемых электрореологических жидкостей при нагрузках растяжения/сжатия, соответственно.

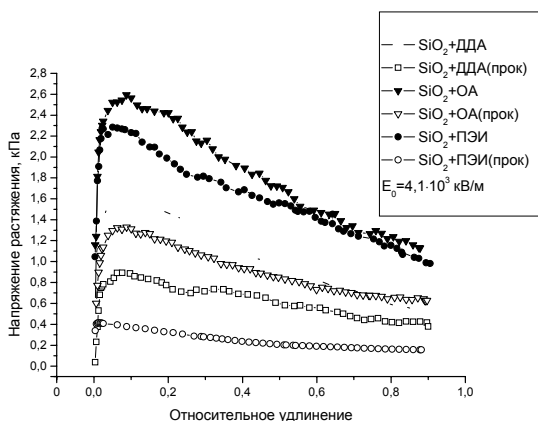


Рисунок 8. Зависимость напряжения при растяжении от величины деформации дисперсий.

Начальный участок приложения растягивающего усилия в условиях наложения внешнего электрического поля характеризуется резким ростом напряжения растяжения. Участок линейной зависимости напряжения при растяжении от относительного удлинения невелик, и составляет порядка 0,02 для всех типов дисперсных фаз. Вместе с тем, прочностные характеристики жидкостей существенно зависят от типа дисперсной фазы. Порядок изменения прочностных характеристик при растяжении не совпадает с рядами, полученными при сдвиговых нагрузках. После достижения структурированной жидкостью предела прочности, ее разрушение происходит в процессе значительного растяжения. Это связано с особенностью условий растяжения в режиме свободного затекания ЭРЖ в межэлектродный зазор, и постепенного понижения напряженности электрического поля в увеличивающемся межэлектродном зазоре.

Кривые, представленные на рисунке 8, описывают процесс сжатия ЭЖР в условиях свободного истечения жидкости из межэлектродного пространства при напряженности внешнего электрического поля $E_0 = 4,1 \cdot 10^3$ кВ/м.

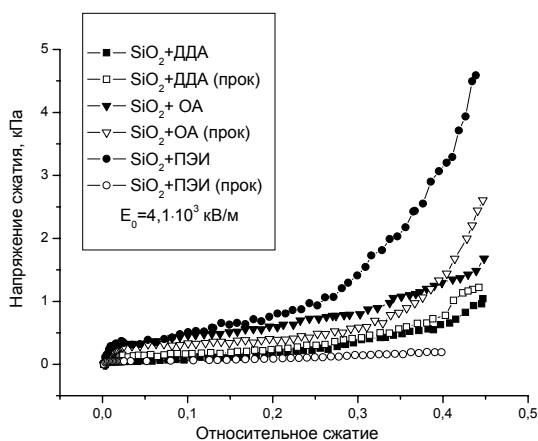


Рисунок 9. Зависимость напряжения сжатия от величины деформации дисперсий.

Первый участок кривой, характеризующийся увеличением напряжения сжатия, соответствует процессу упрочнения электрореологической жидкости за счет сближения частиц в цепочечных структурах. На этом этапе нагружения ЭР жидкость ведет себя как упругое тело. Дальнейшее сжатие электрореологической жидкости происходит за счет разрушения цепочек и взаимного перемещения звеньев относительно друг друга – течение ЭРЖ. При этом на диаграмме сжатия наблюдается незначительный рост напряжения сжатия. Последующее увеличение степени сжатия приводит к резкому росту прочности ЭРЖ. Данный эффект обусловлен комплексом факторов, к которым следует отнести увеличение напряженности электрического поля при уменьшении межэлектродного зазора, рост концентрации дисперсной фазы и увеличение толщины цепочек ЭРЖ.

Проведено сравнение электрореологической активности мезопористых кремнеземов, синтезированных с применением в качестве шаблонов октиламина, додециламина и полиэтиленimina и их непрокаленных мезоструктурированных предшественников. Показано, что присутствие органического наполнителя в составе неорганической матрицы материала дисперсной фазы приводит к росту электрореологической активности в несколько

раз по сравнению с дисперсной фазой, не содержащей органической фазы, что обусловлено вкладом межфазной поляризации.

Установлено, что изменение значений напряжения сдвига суспензий, образованных мезоструктурированными дисперсными фазами коррелируют с различиями в молекулярных массах входящих в поры молекул ПАВ и полимеров. Напряжения растяжения/сжатия электрореологической жидкости в электрических полях различной напряженности в несколько раз превышают напряжения сдвига, что свидетельствует об анизотропии свойств, появляющейся в результате структурирования электрореологических жидкостей в условиях наложения внешнего электрического поля.

Список литературы

1. Winslow W.M. // J. Appl. Phys. 1949. V. 20. P. 1137.
2. Block H., Kelly J.P. // J. Phys. D. 1988. V. 21. P. 1661.
3. Jordan T.C., Shaw M.T. // IEEE Trans. Electric Insul. 1989. V. 24. P. 294.
4. Block H., Kelly J.P., Qin A., Watson T. // Langmuir. 1990. V. 6. P. 6.
5. Hao T. // Adv. Mater. 2001. V. 13. P. 1847.
6. Lu K., Lan Y., Men Sh., Xu X., Xiaopeng Z., Xu S. // International Journal of Modern Physics B. 2001. V. 15. № 6,7. P. 938 – 946.
7. Lengálová A., Pavlínek V., Sáha P., Stejskal J., Kitano T., Quadrat O. // Physica A. 2003. V. 321. P. 411 – 424.
8. Нефедова Т.А., Агафонов А.В., Давыдова О.И., Краев А.С. // Механика композиционных материалов и конструкций. 2006. Т. 12. № 3. С. 391 – 406.
9. Parthasarathy M., Klingenberg D.J. // Materials Science and Engineering. 1996. R17. P. 57 – 103.
10. Choi H.J., Cho M.S., Kang K.-K., Ahn W.-S. // Microporous and Mesoporous Materials. 2000. V. 39. P. 19 – 24.
11. Kresge C.T., Leonowicz M.E., Roth W.J., Vartuli J.C., Beck J.S. // Nature. 1992. V. 359. p. 710.
12. Tanev P.T., Pinnavaia T.J. // Science. 1995. V. 267. p. 865.
13. Bagshaw S.A., Prouzet E., Pinnavaia T.J. // Science. 1995. V. 269. p. 1242.
14. Prouzet E., Pinnavaia T.J. // Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 1997. V. 36. p. 516.
15. Нефедова Т.А., Агафонов А.В. // Коллоидный журнал. 2008. Т. 70. № 1. С. 1 – 7.
16. Краев А.С., Агафонов А.В., Нефедова Т.А. и др. // Изв. Вуз. "Хим. и хим. технол.". 2007. Т. 50. Вып. 6. С. 35 – 39.