

УДК 544.773.42 + 539.26

ОРИЕНТАЦИЯ ЧАСТИЦ СЛОИСТЫХ АЛЮМОСИЛИКАТОВ С ВЫСОКИМ ХАРАКТЕРИСТИЧЕСКИМ ОТНОШЕНИЕМ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ПОЛЯ В ПАРАФИНЕ

Н. М. Кузнецов^{1,*}, А. В. Бакиров^{1,2}, С. И. Белоусов¹, С. Н. Чвалун^{1,2}

Представлено академиком РАН А. М. Музафаровым 31.01.2019 г.

Поступило 25.01.2019 г.

На величину электрореологического эффекта существенное влияние оказывает прочность структуры, образующейся под действием электрического поля, которая обусловлена ориентацией частиц дисперсной фазы относительно силовых линий. Структурная организация наполнителя в электрическом поле была исследована методом рассеяния рентгеновских лучей на образцах парафиновых плёнок. В качестве наполнителей использовали частицы слоистых алюмосиликатов, обладающих высоким характеристическим отношением и разной морфологией: монтмориллонит и галлуазит. Показаны различия в формировании структуры наполнителями с формой пластины и трубки.

Ключевые слова: электрореологические жидкости, рентгеновское рассеяние, монтмориллонит, галлуазит, парафин, структурная организация.

DOI: <https://doi.org/10.31857/S0869-56524866663-667>

Электрореологические жидкости — дисперсные системы, состоящие из непроводящей дисперсионной среды и легко поляризуемых частиц наполнителя, способные изменять своё реологическое поведение при приложении электрического поля [1]. Механизм работы таких материалов заключается в поляризации частиц дисперсной фазы под действием электрического поля и их ориентации с образованием протяжённых цепочек и колончатых структур, отвечающих за появление упругой составляющей в жидкости и возрастание значений предела текучести [2]. Современные жидкости позволяют достигнуть значений предела текучести в несколько сотен килопаскаль, однако концентрация дисперсной фазы при этом чрезвычайно высокая: 40–60 мас.% [3, 4]. Актуальным является переход к низкоконтентированным жидкостям (<10 мас.%), которые находятся в жидком состоянии без электрического поля. При создании подобных композиций важными факторами, наряду с седиментационной устойчивостью и диэлектрическими характеристиками компонентов — природа и анизотропия частиц наполнителя [5–7]. Частицы, обладающие высоким характеристическим отношением l/d длины к толщине, способны к образованию перколяционной сетки в растворе при низких концентрациях, что

может обуславливать высокую эффективность таких наполнителей в электрореологических жидкостях. Одними из таких наполнителей являются монтмориллонит и галлуазит, которые относятся к классу слоистых алюмосиликатов [8, 9].

Монтмориллонит представляет собой упорядоченные алюмосиликатные слои, собранные в стопку. Размеры индивидуального листа порядка 1 нм в толщину и 200–500 нм в длину [10]. Ионы, компенсирующие отрицательный поверхностный заряд, могут быть заменены на катионы одного сорта, тогда говорят о модифицированном монтмориллоните. Применение четвертичных аммонийных катионов различного строения позволяет изменять межплоскостные расстояния в стопке глины, влияет на гидрофильно-гидрофобные свойства частиц, а следовательно, на совместимость со средой, а также изменяет электрофизические характеристики наполнителя, что чрезвычайно важно в контексте применения монтмориллонита в качестве наполнителя для электрореологических жидкостей.

Морфология галлуазита представляет собой алюмосиликатный лист, свёрнутый в многослойную трубку с полостью внутри [8]. В полости и между слоями, аналогично монтмориллониту, находятся компенсационные ионы, однако расстояние между слоями в стенке трубки существенно меньше и проникновение дисперсионной среды затруднено.

Ранее было показано, что суспензии монтмориллонита и галлуазита в полидиметилсилоксане низкой молекулярной массы проявляют электрореологиче-

¹ Национальный исследовательский центр “Курчатовский институт”, Москва

² Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова Российской Академии наук, Москва

* E-mail: kuz993@yandex.ru

ский эффект: значения предела текучести возрастают с ростом концентрации и напряжённости электрического поля [11, 12]. При этом присутствие различных соединений на поверхности частиц, таких как неорганические ионы, органические модификаторы или вода, оказывает существенное влияние на диэлектрические характеристики наполнителя и, как следствие, на электрореологическое поведение [4, 13]. Поскольку частицы обладают выраженной анизотрией формы, то в этом случае прочность образующихся в электрическом поле структур также зависит от ориентации индивидуальных частиц при образовании колонны. Исследования процессов ориентации частиц, обладающих высоким характеристическим отношением в электрореологических жидкостях, встречаются в литературе, однако число работ ограничено [14, 15]. Структурные исследования имеют критическое значение при изучении электрореологического поведения суспензий с низкой концентрацией дисперсной фазы. Простым способом для исследования структурной организации частиц наполнителя является фиксация структуры в твёрдой матрице. Удобным материалом для этих целей является парафин, который легко можно перевести в жидкое состояние посредством нагревания до невысоких температур [19]. Таким образом, частицы наполнителя можно ориентировать в жидком парафине при приложении электрического поля и фиксировать полученную структуру резким охлаждением с переводом матрицы в твёрдое состояние.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для исследования процессов структурной организации частиц наполнителей под действием электрического поля были получены парафиновые пленки. Матрицей был выбран парафин с основной фракцией, содержащей 27 углеродных атомов в цепи углеводорода (по данным рентгеновского рассеяния и дифференциальной сканирующей калориметрии). В качестве наполнителей использовали различно модифицированные монтмориллониты: промышленно выпускаемые марки Cloisite Na⁺ и Cloisite 30B (BYK Additives & Instruments, Германия), отличающиеся модификатором в своей структуре и нанотрубки галлуазита (Halloysite nanoclay, Sigma Aldrich, США). Морфология наполнителей была подтверждена ранее методами электронной микроскопии. Конечное содержание наполнителя составляло 10 масс. %. Под действием электрического поля частицы наполнителя в парафине ориентируются с образованием структуры, которая была зафиксирована резким охлаждением ячейки жидким азотом.

Расстояние между обкладками составляло 2 мм, электрический потенциал 4–5 кВ.

Полученные плёнки исследовали методом рассеяния рентгеновских лучей с помощью источника синхротронного излучения КИСИ “Курчатов” на станции БиоМур. Для регистрации сигнала применяли 2D детектор Dectris Pilatus3 1M. Степень ориентации частиц оценивали по азимутальным распределениям интенсивности рефлексов. Интегрирование проводили круговой диаграммой, начальной точкой служило положение нижнего меридиана.

Электрореологическое поведение образцов исследовали методом ротационной вискозиметрии на реометре Physica MCR 501 Anton Paar. Температура измерений 65 °С.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Исследуемые наполнители в парафине проявляют электрореологический эффект. Кривые течения 5 мас. % суспензий в парафине при различной напряжённости электрического поля приведены на рис. 1. Исходный парафин ведёт себя как ньютоновская жидкость и не изменяет своего поведения в электрическом поле. В случае наполненных суспензий в электрическом поле появляется предел текучести, величина которого зависит от напряжённости поля и типа (формы, модификации) наполнителя. Приложение электрических полей напряжённостью выше 2 кВ/мм к суспензии, содержащей натриевую форму монтмориллонита, не представляется возможным из-за возникающего электрического пробоя. Возможной причиной является высокая проводимость наполнителя, обуслов-

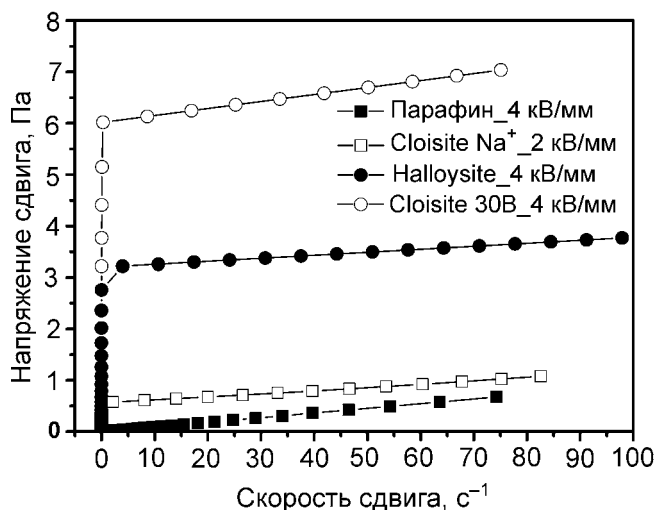


Рис. 1. Кривые течения суспензий различных наполнителей в парафине при концентрации 5 мас.%, температуре 65 °С и различной напряжённости поля.

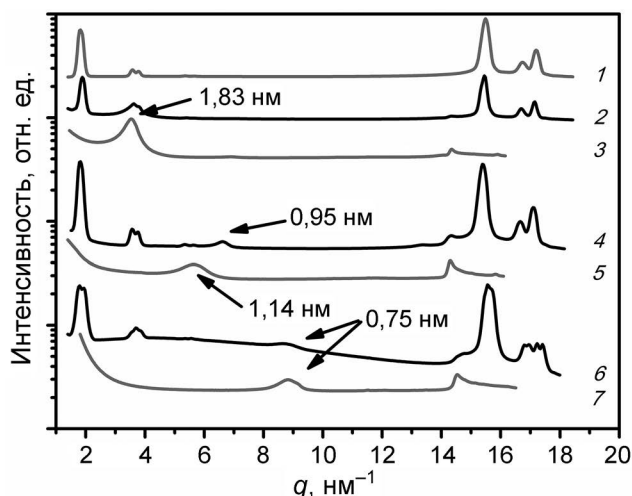


Рис. 2. Кривые рентгеновского рассеяния:

1 – парафин, 2 – 10 мас.% Cloisite 30B в парафине, 3 – Cloisite 30B, 4 – 10 мас.% Cloisite Na⁺ в парафине, 5 – Cloisite Na⁺, 6 – 10 мас.% Halloysite в парафине, 7 – Halloysite.

ленная присутствием ионов натрия [13]. Появление предела текучести у образцов при приложении электрического поля обусловлено процессами поляризации и структурной организации наполнителя.

На кривых рентгеновского рассеяния плёнки исходного парафина присутствует набор пиков, соответствующий кристаллической структуре парафиновых цепей (рис. 2, кривая 1). При диспергировании монтмориллонитов и галлуазита на фоне пиков кристаллической структуры парафина появляются характерные пики, соответствующие рассеянию от наполнителя (рис. 2, кривые 2, 4, 6). Рефлекс в малых углах отвечает за рассеяние на упорядоченной стопке листов глины, а рефлекс в больших углах – смектический и соответствует порядку кристаллической решётки (рис. 2, кривые 3, 5, 7). Для натриевой формы монтмориллонита наблюдается смещение малоуглового рефлекса в сторону больших углов, т.е. меньших межплоскостных расстояний – происходит “схлопывание” слоевой структуры (рис. 2, кривая 4). Аналогичный эффект наблюдается после сушки наполнителя, что связано с удалением межслоевой воды. В случае органомодифицированной глины малоугловой рефлекс совпадает с рефлексом структуры парафина, и при диспергировании наполнителя не наблюдается изменения его положения – в суспензии отсутствуют интеркалированные структуры (рис. 2, кривая 2). Галлуазит также не демонстрирует изменения положения рефлекса в среде парафина (рис. 2, кривая 6).

При приложении к жидким образцам электрического поля частицы наполнителя должны струк-

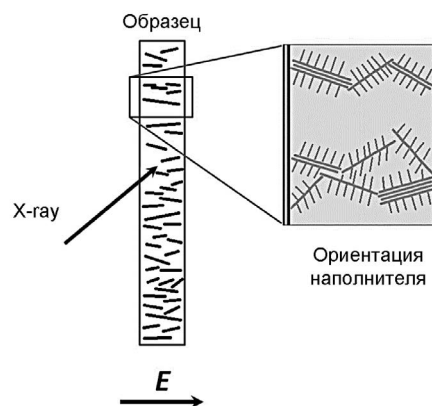


Рис. 3. Эксперимент рентгеновского рассеяния на ориентированных парафиновых пленках. На примере Cloisite 30B схематично показана ориентация частиц наполнителя и матрицы.

турироваться (электрореологический эффект), и в случае выраженной ориентации частиц на 2D-картинах рассеяния должно наблюдаться перераспределение интенсивности рефлексов (расположение образца во время эксперимента приведено на рис. 3). В случае ориентации частиц вдоль силовых линий ожидается возрастание интенсивности малоуглового рефлекса на меридиане и её снижение на экваторе, и обратная зависимость должна наблюдаться для большеуглового рефлекса.

Частицы галлуазита в парафиновых плёнках не демонстрируют выраженной ориентации: на картинах рентгеновского рассеяния не наблюдается перераспределения интенсивности. Подобное поведение может быть связано с высокой полидисперсностью наполнителя и формированием неоднородной структуры. Полученный результат согласуется с исследованиями, проведёнными ранее [15].

При переходе от трубчатой формы наполнителя к пластинчатой процесс образования структуры изменяется. Cloisite Na⁺ при потенциале поля 4 кВ демонстрирует ориентацию монтмориллонитовых стопок вдоль силовых линий: интенсивность малоуглового рефлекса возрастает на меридиане (рис. 4). Рефлекс в больших углах обладает меньшей интенсивностью, а также расположен на плече рефлекса от парафиновой матрицы, поэтому его анализ затруднен. Однако полученное азимутальное распределение интенсивности в больших углах также подтверждает ориентацию частиц натриевой формы монтмориллонита вдоль силовых линий: интенсивность рефлексов растёт на экваторе.

В случае органомодифицированной формы наполнителя его малоугловой пик совпадает с рефлексом парафина и анализировать перераспределение

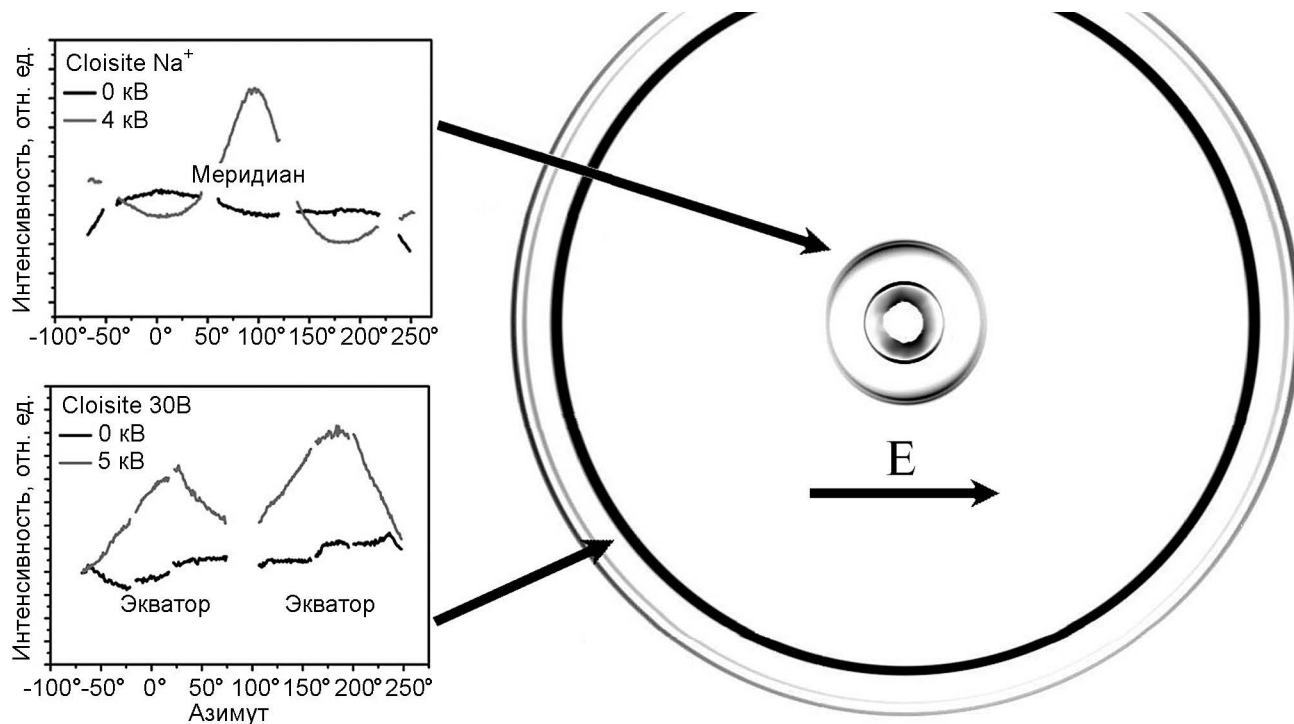


Рис. 4. 2D-картина рассеяния ориентированной плёнки Cloisite 30B при напряжении поля 5 кВ. Наблюдается неоднородность интенсивности рассеяния в направлении меридиана и экватора. На вставке азимутальные распределения интенсивности малоуглового рефлекса Cloisite Na⁺ и большеуглового рефлекса Cloisite 30B для ориентированной и исходной парафиновых пленок.

интенсивности довольно сложно, хотя для образца, полученного при напряжении 5 кВ, на 2D-картине наблюдается рост интенсивности на меридиане (рис. 4). Поэтому далее анализ проводили только по рефлексу в больших углах. При этом азимутальное распределение интенсивности рефлексов парафина также изменяется, что связано с влиянием ориентированной структуры наполнителя на процесс кристаллизации матрицы, за счёт присутствия длинных алкильных фрагментов модификатора на поверхности глины. Важно, что для натриевой формы монтмориллонита направленной кристаллизации матрицы не наблюдается. Cloisite 30B демонстрирует аналогичное натриевой форме поведение: интенсивность рефлекса в больших углах возрастает на экваторе, что свидетельствует об ориентации частиц вдоль силовых линий электрического поля (рис. 3). Следует отметить, что исследования структурной организации частиц монтмориллонита под действием электрического поля в парафиновых плёнках проведены впервые. Наблюдаемая выраженная ориентации частиц монтмориллонита под действием электрического поля объясняет его более высокую эффективность в качестве наполнителя для электрореологических жидкостей по сравнению с галлузитом.

Источник финансирования. Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ проект 18–03–00078 А.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Hao T. // *Adv. Mater.* 2001. V. 13. № 24. P. 1847. DOI: 10.1002/1521-4095(200112)13:24<1847::AID-ADMA1847>3.0.CO;2-A
2. Parmar K.P.S., Méheust Y., Schjelderupsen B., Fossum J.O. // *Langmuir.* 2008. V. 24. № 5. P. 1814 DOI: 10.1021/la702989u
3. Ivanov K.V., Ivanova O.S., Agafonov A.V., Kozyukhin S.A. // *Colloid J.* 2017. V. 79 № 2. P. 204. DOI: 10.1134/S1061933X17020041
4. Agafonov A.V., Davydova O.I., Krayev A.S. et al. // *J. Phys. Chem. B.* 2017. V. 121. № 27. P. 6732. DOI: 10.1021/acs.jpcc.7b04131
5. Yoon C.-M., Jang Y., Noh J. et al. // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 2017. V. 9. № 41. P. 36358. DOI: 10.1021/acsami.7b08298
6. Agafonov A.V., Kraev A.S., Ivanova O.S., et al. // *Rheol. Acta.* 2018. V. 57. P. 307. DOI: 10.1007/s00397-018-1076-x
7. Ramos-Tejada M.M., Rodriguez J.M., Delgado A.V. // *Rheol. Acta.* 2018. V. 57. P. 405. DOI: 10.1007/s00397-018-1086-8

8. *Joussein E., Petit S., Churchman J. et al.* // *Clay Miner.* 2005. V. 40. № 4. P. 383. DOI: 10.1180/0009855054040180
9. *Cherdynitseva S.V., Belousov S.I., Krashennikov S.V. et al.* // *Nanotechnologies in Russia.* 2013. V. 8. № 11–12. P. 765. DOI: 10.1134/S1995078013060050
10. *Ploehn H.J., Liu C.* // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2006. V. 45. № 21. P. 7025. DOI: 10.1021/ie051392r
11. *Kuznetsov N.M., Belousov S.I., Bessonova N.P., Chvalun S.N.* // *Izv. Vyss. Uchebnykh Zaved. Khimiya Khimicheskaya Tekhnologiya.* 2018. V. 61. № 6. P. 41. DOI: 10.6060/tcct.20186106.5682
12. *Kuznetsov N.M., Stolyarova D.Yu., Belousov S.I., et al.* // *Express Polym. Lett.* 2018. V.12. № 11. P. 958. DOI: 10.3144/expresspolymlett.2018.82
13. *Kuznetsov N.M., Shevchenko V.G., Stolyarova D.Yu. et al.* // *J. Appl. Polym. Sci.* 2018. V. 135. P. 46614. DOI: 10.1002/app.46614
14. *Rozynek Z., Knudsen K.D., Fossum J.O. et al.* // *J. Phys. Condens. Matter.* 2010. V. 22. № 32. P. 324104. DOI: 10.1088/0953-8984/22/32/324104
15. *Rozynek Z., Zacher T., Janek M., et al.* // *Appl. Clay Sci.* 2013. V. 77–78, P. 1. DOI: 10.1016/j.clay.2013.03.014

THE ORIENTATION OF THE LAYERED ALUMINOSILICATES PARTICLES WITH A HIGH ASPECT RATIO IN PARAFFIN UNDER ELECTRIC FIELD

N. M. Kuznetsov¹, A. V. Bakirov^{1,2}, S. I. Belousov¹, S. N. Chvalun^{1,2}

¹ *National Research Center “Kurchatov Institute”, Moscow, Russian Federation*

² *Enikolopov Institute of Synthetic Polymer Materials, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russian Federation*

Presented by Academician of the RAS A. M. Muzafarov, January 31, 2019

Received January 25, 2019

The electrorheological behavior is significantly affected by the strength of the structure formed in the electric field, due to the filler particles orientation. The structural organization of the filler in electric field was studied by X-ray scattering on paraffin films. Particles of layered aluminosilicates with a high aspect ratio and various morphology such as montmorillonite and halloysite were used as fillers. The differences in the structure formation by fillers of plate and tubular shape were shown.

Keywords: electrorheological fluids, X-ray scattering, montmorillonite, halloysite, paraffin, structural organization.