

# **ЭЛЕКТРОРЕОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫЕ НАНОРАЗМЕРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ. ЗОЛЬ-ГЕЛЬ СИНТЕЗ И ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЭРЖ НА ИХ ОСНОВЕ**

АГАФОНОВ А.В., ЗАХАРОВ А.Г.

*Институт химии растворов РАН, Иваново, Россия, [ava@isc-ras.ru](mailto:ava@isc-ras.ru)*

Приведены результаты золь-гель синтеза наноразмерных и наноструктурированных дисперсных фаз электрореологических жидкостей- диоксидов кремния и титана, органо-неорганического гибрида диоксид титана-гидроксипропилцеллюлоза, мезоструктурированных и мезопористых кремнеземов. Данные материалы охарактеризованы с применением рентгенофазового анализа, электронной микроскопии, термического анализа, FTIR-спектроскопии, измерения площади поверхности. Изучена взаимосвязь между электрореологической активностью ЭРЖ на основе полидиметилсилоксана ПМС-20 и структурой дисперсных фаз.

## ***Введение***

В последнее десятилетие создание высокоэффективных электрореологических жидкостей и теоретические разработки в области электрореологии являются одним из наиболее перспективных направлений в области химии «умных материалов» (Smart materials). Данная проблема затрагивает ряд приоритетных направлений в различных областях современного материаловедения, таких как синтез гибридных органико-неорганических материалов, золь-гель технология, наноматериалы, проводящие полимеры. Достигнутые в данном направлении результаты позволили разработать ряд составов электрореологических жидкостей, которые под действием электрического поля совершают быстрые обратимые переходы от вязко-текучего состояния к твердому. 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..

Создание наноразмерных электрореологически активных материалов позволяет решить ряд проблем электрореологии. К их числу можно отнести проблему устойчивости электрореологических жидкостей. Переход к наноразмерной дисперсной фазе позволяет существенно уменьшить роль гравитационного фактора, а специальная организация структуры наночастиц, путем образования гибридов с полимерами, может существенно увеличить агрегационную устойчивость коллоидной системы. Снижение размеров частиц дисперсной фазы снижает ее абразивные свойства, позволяет использовать конструкции электрореологических устройств с малыми межэлектродными зазорами.

К недостаткам применения наноразмерных дисперсных фаз следует отнести их высокую способность к образованию тиксотропных систем, при этом электрореологическая жидкость без наложения электрического поля может иметь значительный предел текучести. При повышении концентрации дисперсной фазы с целью увеличения электрореологических характеристик системы этот эффект может существенно возрасти и система может вести себя как электрореологическая смазка. Известным примером таких систем являются электрореологически активные дисперсии аэросилов в маслах.

Индукцируемый электрическим полем предел текучести зависит от напряженности электрического поля. Применение простых поляризационных моделей к взаимодействию

частиц в электрическом поле приводит к уравнениям, показывающим, что сила взаимодействия увеличивается квадратично с ростом напряженности электрического поля[1]:

$$f_a = 24\pi a^6 \varepsilon_0 K_f (\beta E_0)^2 / R^4 \quad (1),$$

где  $a$ -радиус частиц,  $\varepsilon_0$ - диэлектрическая проницаемость вакуума,  $K_f = \varepsilon_f / \varepsilon_0$ - относительная диэлектрическая проницаемость жидкой среды,  $R$ - расстояние между центрами частиц,  $E_0$ - напряженность приложенного поля,  $K_p = \varepsilon_p / \varepsilon_0$ - относительная диэлектрическая проницаемость частиц, и  $\beta$ - поляризуемость, которая задается уравнением:

$$\beta = (K_p - K_f) / (K_p + 2K_f) \quad (2)$$

Из уравнения (1), к которому восходят все основные физические модели электрореологического эффекта, следует, что при реализации поляризационной модели взаимодействия, прочность связи между частицами дисперсной фазы в электрическом поле зависит, помимо поляризационного вклада, от размера частиц и расстояния между ними. При этом при равной объемной концентрации частиц микронных размеров и частиц с размерами порядка 100нм электрореологический эффект в ЭРЖ с микронной дисперсной фазой будет выше, поскольку  $a^6$  уменьшается быстрее, чем  $R^4$ . Таким образом, казалось бы, что с уменьшением размеров частиц дисперсной фазы электрореологический эффект должен уменьшаться. Вместе с тем, экспериментальные данные свидетельствуют об обратном эффекте. Предел текучести систем с наноразмерной дисперсной фазой при наложении электрического поля часто многократно превышает электрореологический эффект в системах с микронной дисперсной фазой. Для понимания причин такого поведения ЭРЖ с наноразмерной дисперсной фазой на данном этапе целесообразно накопление экспериментальных данных по зависимости их электрореологической активности от структурных особенностей материалов.

Целью данной работы являлось выявление закономерностей влияния структуры материала дисперсной фазы на величину электрореологического отклика в коллоидных дисперсиях наночастиц.

В качестве перспективных материалов дисперсных фаз электрореологических жидкостей нами выбраны диоксид титана, органо-неорганический гибридный диоксид титана – гидроксипропилцеллюлоза, клатраты некоторых аминов в мезопористых кремнеземах и мезопористые кремнеземы, синтезированные золь - гель методом.

### **1. Золь-гель синтез материалов дисперсных фаз ЭРЖ и их физико-химические свойства.**

Золь-гель синтез материалов дисперсных фаз ЭРЖ проводили используя следующую схему:

*Растворитель:  $H_2O$ ,  $C_2H_5OH$  ( $C_3H_7OH$ ) + растворимый полимер или ПАВ*

*Растворитель:  $H_2O$ ,  $C_2H_5OH$  ( $C_3H_7OH$ ) +  $Si(C_2H_5O)_4$ ,  $(Ti(C_3H_7O)_4)$*

↓  
*Смешение*

↓  
*Перемешивание (5-10 часов)*

↓  
*Гомогенный раствор*

↓

Катализатор гидролиза (диэтиламин)

↓  
Перемешивание

↓  
Формирование золя → Центрифугирование → Промывка → Сушка → Синтез ЭРЖ

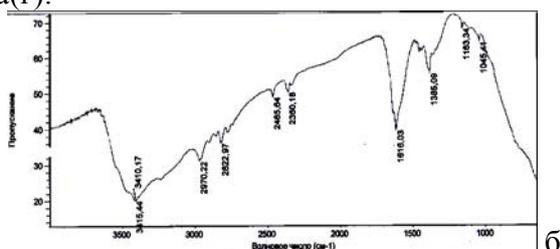
↓  
Формирование геля → Сушка → Синтез ЭРЖ

В случае использования в качестве прекурсора тетраэтоксисилана в качестве растворителя применяли этанол. Для изопропоксида титана - изопропанол. В качестве растворимых полимеров использовали гидроксипропилцеллюлозу (ГПЦ) и полиэтиленимин (ПЭИ). В качестве ПАВ – октиламин (ОА) и додециламин (ДДА). Все реагенты фирмы Sigma - Aldrich. Синтез вели при комнатной температуре. Полученные порошки сушили при температуре 100°C в течение 8 часов.

Физико-химический анализ синтезированных материалов проводили, используя стандартные методики. Термический анализ порошков синтезированных материалов проводили на дериватографе Q 1000 фирмы Паулик - Паулик - Эрдеи и на модифицированном дериватографе 1000D MOM (Венгрия) с компьютерной регистрацией результатов. В качестве вещества сравнения использовали порошок  $\alpha$   $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Фурье преобразованные ИК-спектры порошков синтезированных соединений снимали в матрице бромиде калия на FTIR спектрометре Avatar. Для исследования форм и размера частиц порошка была использована просвечивающая электронная микроскопия с применением метода оттенения (электронный микроскоп 2МВ – 100 Л, ускоряющее напряжение 50 кВ, паспортное разрешение 3 Å). Для проведения рентгенофазового анализа использовали рентгеновский спектрометр ДРОН-2 источник излучения  $\text{Cu K}\alpha$  напряжение 40кВ.

Установлено (рис. 1а,б,в,г), что используемая схема золь-гель синтеза позволяет получать полидисперсные порошки диоксида титана (эл.фото x50000), с размером частиц в диапазоне 20-150нм(а), включающих в своей структуре, по ИК-данным, наряду с гидроксоформами  $\equiv\text{TiOH}$ , формы  $\equiv\text{Ti-O-Ti}\equiv$ ,  $\text{R}_2\text{Ti}(\text{OH})_2$ , R- изопропилат, адсорбированные молекулы растворителя(б). Порошки рентгеноаморфны, имеющиеся интенсивное гало с максимумом  $2\Theta=21^\circ$  характеризует поглощение структурами, сформированными гидроксоформами(в). На основе данных термического анализа проведена оценка материального баланса термодеструкции(г).

Физико-химический анализ порошка, синтезированного в присутствии гидроксипропилцеллюлозы (рис.2а,б,в,г), показал, что частицы порошка округлой формы имеют достаточно узкое распределение (эл.фото x50000). Дисперсность системы лежит в пределах 50-100нм(а). Сопоставление ИК-спектров диоксида титана, синтезированного золь-гель методом, гидроксипропилцеллюлозы, и гибридного материала, позволили сделать предположение о вхождении ГПЦ в состав нанокompозита(б). По данным термогравиметрического анализа материал содержит около 5% ГПЦ(в). Порошки рентгеноаморфны, структура, отражаемая аморфным гало с максимумом  $2\Theta=21^\circ$ , менее выражена, чем в системе без введения полимера(г).



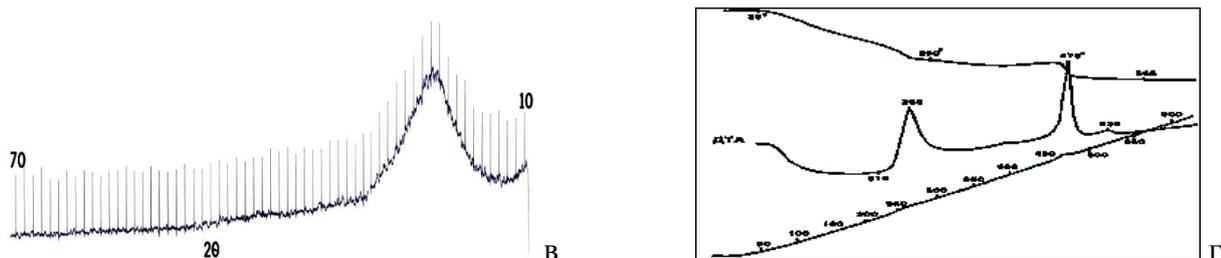


Рис.1 Физико-химические характеристики порошка диоксида титана, синтезированного по золь-гель методу.

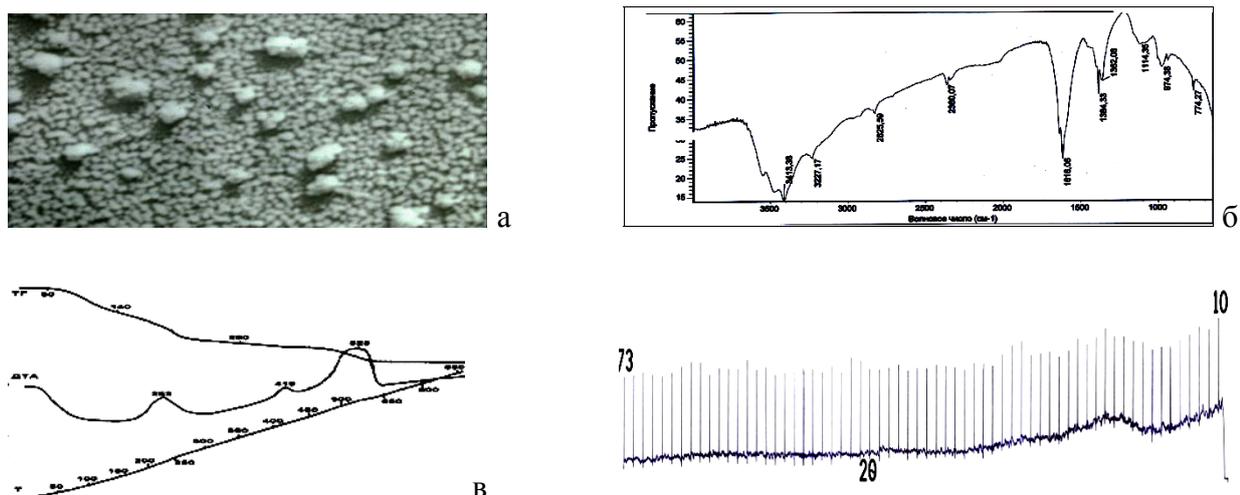


Рис. 2. Физико-химические характеристики порошка гибридного органо-неорганического нанокompозита диоксид титана-гидроксипропилцеллюлоза, синтезированного по золь-гель методу.

Синтез мезоструктурированных и мезопористых кремнезёмов проводили с использованием принципов молекулярной самосборки продуктов гидролиза тетраэтоксисилана на мицеллярных поверхностях, образованных ПАВ и на агрегатах полиэтиленimina. Для получения мезопористых порошков диоксида кремния полученные материалы были прокалены при 800°C. Термогравиметрический анализ в совокупности с ИК-спектроскопией подтвердил присутствие органической фазы (ПАВ) в структуре непрокаленных порошков, а также полное ее удаление в процессе термической обработки при 800°C. Метод малоуглового рентгеновского рассеяния показал наличие упорядоченной мезопористой структуры в материалах, полученных с октиламином и додециламином в качестве порообразующих агентов (рис.3). Использование полиэтиленimina, обладающего разветвленной углеводородной цепью, в качестве шаблона для образования пор при его содержании в гибриде с кремнезёмом 4 масс% не привело к образованию упорядоченной структуры материала, что подтверждает отсутствие рефлексов на рентгенограмме в области малых углов рассеяния и привело к образованию мезопористой структуре при прокаливании порошка содержащего 12% ПЭИ (рис.3). Метод электронной микроскопии позволил изучить морфологические особенности полученных мезопористых материалов(рис.4-6). Порошки полидисперсные, а размер частиц лежит в интервале 10 – 200 нм. Площадь поверхности прокаленных кремнезёмов (по результатам метода БЭТ) увеличивается с ростом длины углеводородного радикала используемых в синтезе темплатов и составляет для материалов,

полученных с октиламином, додециламином и полиэтилинином 470 м<sup>2</sup>/г, 670 м<sup>2</sup>/г и 850 м<sup>2</sup>/г, соответственно. Площади поверхности непрокаленных гибридов составили соответственно 167, 84 и 370 м<sup>2</sup>/г.

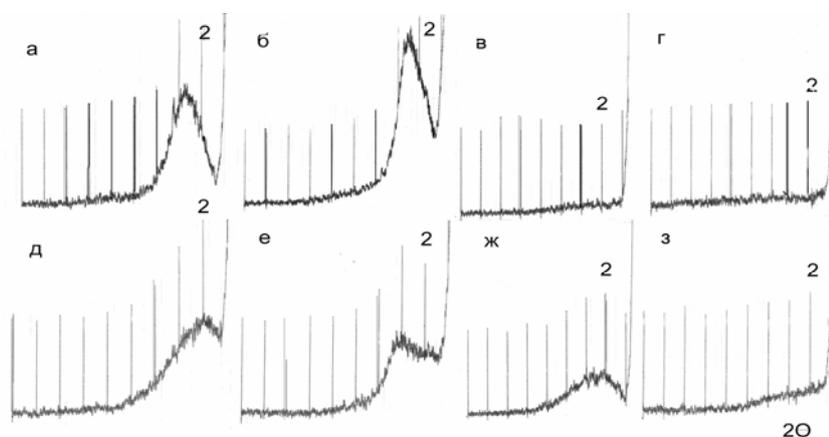


Рис.3. Рентгенограммы синтезированных материалов: а-г – непрокаленных материалов, полученных с а) октиламином, б) додециламином, в) полиэтилинином (4 масс.%), г) полиэтилинином (12 масс.%); д-з – прокаленных материалов, полученных с д) октиламином, е) додециламином, ж) полиэтилинином (4 масс.%), з) полиэтилинином (12 масс.%).

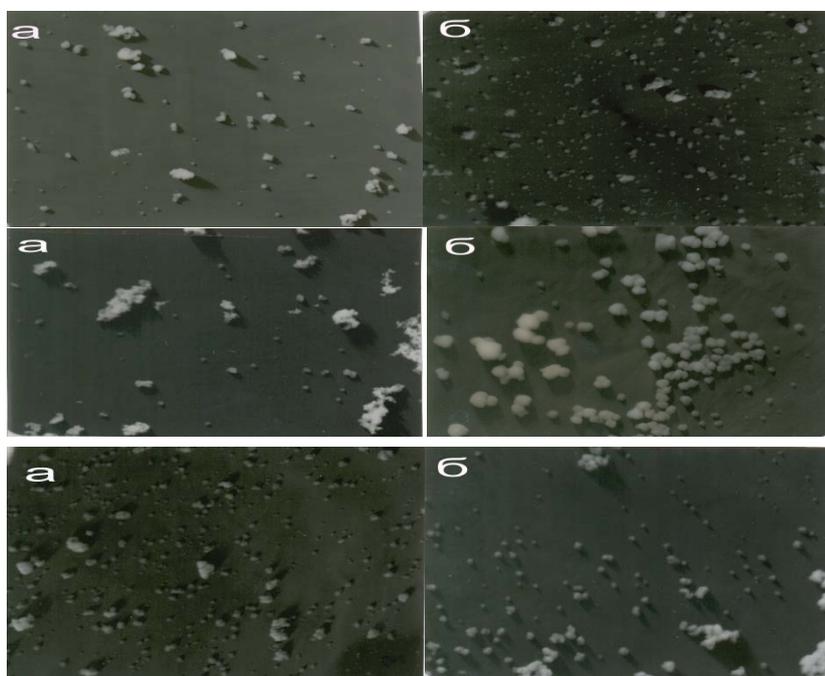


Рис. 4. Электронно-микроскопические снимки мезоструктурированного SiO<sub>2</sub>, полученного с додециламином в качестве темплата; а-непрокаленный материал (x10400), б-прокаленный материал (x10400)

Рис. 5. Электронно-микроскопические снимки мезоструктурированного SiO<sub>2</sub>, полученного с октиламином в качестве темплата; а-непрокаленный материал (x9200), б-прокаленный материал (x39000)

Рис. 6. Электронно-микроскопические снимки SiO<sub>2</sub>, полученного в присутствии полиэтилинина; а-непрокаленный наноккомпозит (x20400), б-прокаленный материал (x20750)

## 2. Физико-механические характеристики ЭРЖ на основе наноматериалов.

Электрореологические характеристики ЭРЖ, полученных диспергированием синтезированных материалов в силиконовой жидкости ПМС-20 были изучены с помощью модифицированных вискозиметров Брукфилд DV-II и Реотест РН, описанных в работе[2].

В качестве характеристики электрореологической активности мы рассматриваем напряжение сдвига и предел текучести электрореологических жидкостей в зависимости от напряженности электрического поля.

Различают два важных значения напряжения сдвига: статический предел текучести  $\tau_{0,s}$  и динамический предел текучести  $\tau_{0,d}$ . Статический предел текучести определяется как напряжение, необходимое для инициации течения жидкости, т.е. напряжение, вызывающее изменения от твердого к жидкому состоянию. Динамический предел текучести - величина напряжения, необходимого в условиях нулевой скорости сдвига для перехода от жидкого к твердому состоянию. В большинстве случаев статическое напряжение течения выше, чем значение динамического напряжения течения. Данный феномен, называемый «статическим трением» или «слипанием» (“stiction”), сильно зависит от размера и формы частиц дисперсной фазы [3].

В данной работе будет рассматриваться динамическое значение предела текучести электрореологических жидкостей без введения дополнительных обозначений. Динамический предел текучести рассчитывался на основании экспериментальных данных по зависимости напряжения сдвига от скорости сдвига по уравнению Бингама-Шведова:

$$\tau = \tau_0 + \eta \cdot \dot{\gamma} \quad (3).$$

*Электрореологический эффект в дисперсиях диоксида титана и гибридного органо-неорганического материала диоксид титана-гидроксипропилцеллюлоза.*

На рисунке 7 приведены кривые течения ЭРЖ на основе диоксида титана и его гибрида с гидроксипропилцеллюлозой в зависимости от напряженности электрического поля. В изученном диапазоне скоростей сдвига ЭРЖ ведут себя как «бингамовские жидкости».

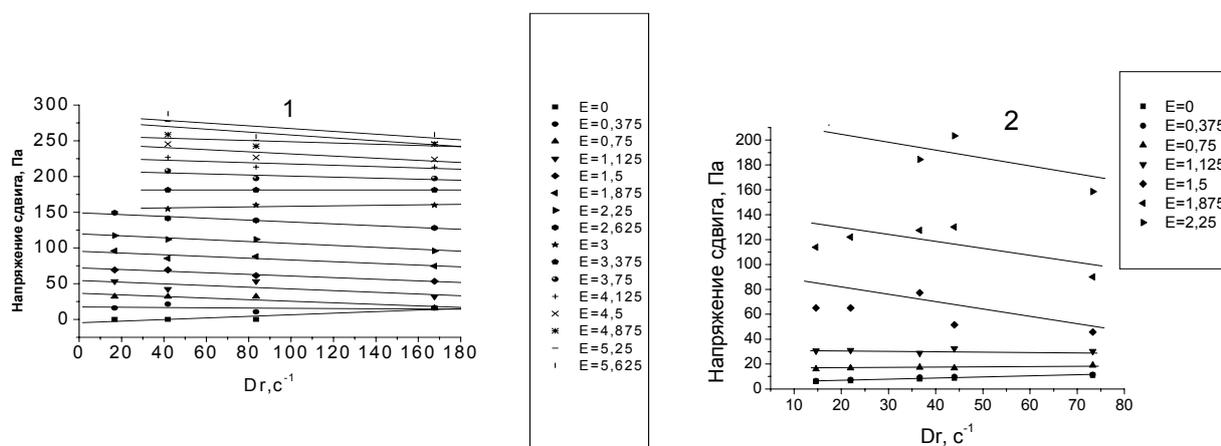


Рис. 7. Кривые течения ЭРЖ с содержанием 30 массовых % диоксида титана (1) гибридного нанокompозита диоксид титана-гидроксипропилцеллюлоза (2) при различных значениях напряженности внешнего электрического поля (E,кВ/мм).

Зависимости предела текучести и «бингамовской» вязкости ЭРЖ от напряженности поля приведены на рис.8. Обе системы относятся к ЭРЖ с отрицательной бингамовской вязкостью.

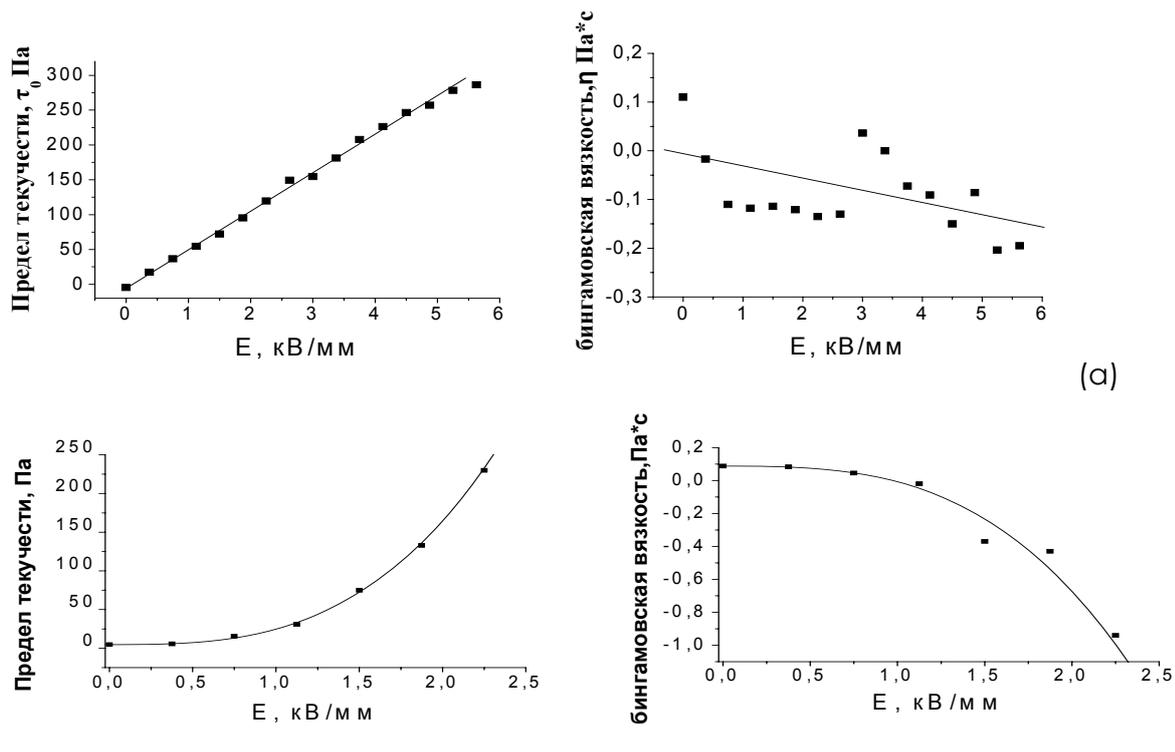


Рис. 8. Зависимость предела текучести и бингамовской вязкости 30% ЭРЖ на основе диоксида титана (а) и нанокompозита диоксид титана-гидроксипропилцеллюлоза (б) в силиконовом масле ПМС20 от напряженности электрического поля.

Различия электрореологической активности изученных дисперсных фаз очевидны. Предел текучести ЭРЖ на основе диоксида титана изменяется прямо пропорционально росту напряженности поля (рис.8а), а ЭРЖ на основе органо-неорганического наноматериала – по кубическому закону от  $E$  (рис.8б). Такой характер зависимостей может быть связан с тем, что поляризация наноразмерного диоксида титана достигает насыщения уже при незначительной напряженности поля. При этом взаимодействия в системе при изменении напряженности поля будут зависеть от агрегации частиц в системе и изменения расстояний между агрегатами. В случае дисперсной фазы – гибридного материала диоксид титана-гидроксипропилцеллюлоза электрореологическая активность материала проявляется при некотором пороговом значении напряженности электрического поля – около 1кВ/мм. В данном случае мы имеем материал с большой внутренней границей раздела фаз, которая сформирована, с одной стороны, полупроводниковым диоксидом титана, а с другой – диэлектриком. Работа выхода электрона с поверхности полупроводника существенно меньше, чем у диэлектрика. В результате поверхность диоксида титана заряжается положительно, а ГПЦ - отрицательно. При наложении внешнего поля на такие частицы для разделения зарядов требуется некоторый потенциал. По-видимому, после достижения порогового значения напряженности, взаимодействия в системе реализуются по механизму, сходному для наблюдаемого у ЭРЖ с наноразмерным диоксидом титана. Очевидно, что при конструировании материалов дисперсных фаз ЭРЖ надо стремиться к созданию систем, поляризация которых протекает аналогично поляризации гибридного материала диоксид титана-гидроксипропилцеллюлоза,

однако с существенно более низкими значениями пороговой напряженности, активирующей электрореологический отклик.

*Электрореологический эффект в дисперсиях мезоструктурированных и мезопористых кремнезёмов.*

На рисунке 9 приведены кривые течения ЭРЖ на основе мезоструктурированных и мезопористых кремнезёмов при напряженности поля  $E=3.8\text{кВ/мм}$ .

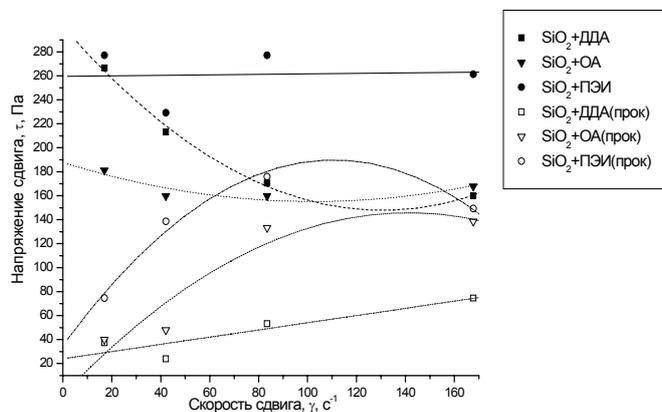


Рис.9 Кривые течения ЭРЖ с 15% дисперсной фазой из мезоструктурированных кремнезёмов и прокаленных нанопористых кремнезёмов при напряженности электрического поля  $E= 3.8\text{кВ/мм}$ .

Поскольку течение данных ЭРЖ в электрических полях не подчиняется простому описанию, для анализа влияния электрического поля использовали зависимости при невысокой скорости сдвига  $\gamma = 17,0\text{ с}^{-1}$ .

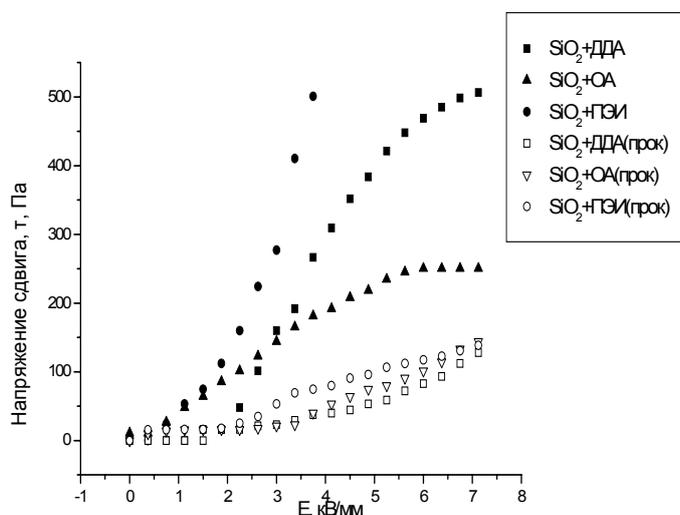


Рис.10 Зависимости напряжения сдвига (τ) ЭРЖ с дисперсной фазой на основе мезоструктурированных и мезопористых кремнезёмов от напряженности электрического поля при скорости сдвига  $\gamma = 17,0\text{ с}^{-1}$ .

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 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.

Электрореологический эффект, проявляющийся на ЭРЖ с дисперсной фазой мезоструктурированный  $\text{SiO}_2+\text{ОА}$ , более чем в два раза выше, чем на суспензиях

прокаленных материалов. В случае ЭРЖ с дисперсными фазами  $\text{SiO}_2$ +ДДА и  $\text{SiO}_2$ +ПЭИ, напряжения сдвига в пять раз превышают эти значения для суспензий прокаленных материалов. По абсолютной величине реализуемых напряжений сдвига наилучший результат получен на образце  $\text{SiO}_2$ +ПЭИ. 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 2 представлены зависимости напряжения сдвига от проводимости в межэлектродном зазоре при скорости сдвига  $\dot{\gamma} = 17,0 \text{ c}^{-1}$ . Для всех материалов эти зависимости имеют линейный характер. Для суспензий непрокаленных материалов проводимость уменьшается с увеличением молекулярной массы темплата (ОА>ДДА >ПЭИ).

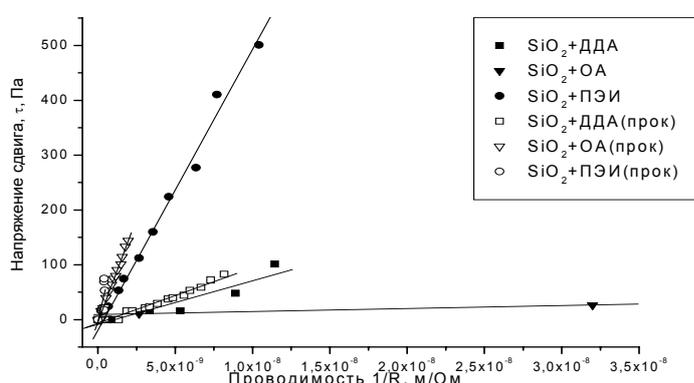


Рис.11 Зависимости напряжения сдвига ЭРЖ на основе мезоструктурированных и мезопористых кремнезёмов от проводимости в межэлектродном зазоре при скорости сдвига  $\dot{\gamma} = 17,0 \text{ c}^{-1}$ .

### Выводы.

Установлено, что в электрических полях напряженностью выше 2кВ/мм, происходит многократное увеличение предела текучести электрореологических жидкости с дисперсной фазой – гибридным наноматериалом диоксид титана-гидроксипропилцеллюлоза по сравнению с электрореологической жидкостью на основе наноразмерного диоксида титана. Проведено сравнение напряжений сдвига и прочности при растяжении-сжатии электрореологических жидкостей, приготовленных с применением в качестве дисперсных фаз нанопорошков мезопористых кремнезёмов, синтезированных с применением в качестве шаблонов октиламина, додециламина и полиэтиленimina и их непрокаленных мезоструктурированных предшественников в электрических полях напряженностью до 5кВ/мм. Установлено, что присутствие органического субстрата в составе нанопористой матрицы материала дисперсной фазы приводит к росту электрореологической активности в несколько раз по сравнению с нанопористой неорганической дисперсной фазой, что обусловлено вкладом межфазной поляризации.

### Литература

1. Coulson C.A. Electricity // New York: Interscience 1961, p.42-43.
2. Weiss, K. D., Carlson D. J., and Coulter J. P., Material aspects of electrorheological systems. //Advances in Intelligent Material Systems and Structures-Volume 2: Advances in Electrorheological Fluids, Kohudic M. A., ed., Technomic Publishing Company, Inc., Lancaster, PA, 1994, pp. 30- 52.
3. Краев А.С., Агафонов А.В., Давыдова О.И., Нефедова Т.А., Трусова Т.А. Физико-механические характеристики электрореологической жидкости на основе наноразмерного диоксида титана // Изв. Вуз. "Хим. и хим. Технол." – 2007. – Т50. Вып. 6. – С. 35-39