

УДК 532.135:531.212

Студ. К. М. Бабейко

Науч. рук. проф. А. Н. Мурашкевич

(кафедра химии, технологи электрохимических производств
и материалов электронной техники, БГТУ)

НАПОЛНИТЕЛЬ ЭЛЕКТРОРЕОЛОГИЧЕСКИХ ДИСПЕРСИЙ НА ОСНОВЕ НАНОДИСПЕРСНОГО МОДИФИЦИРОВАННОГО ДИОКСИДА ТИТАНА

В настоящее время электрореологический эффект интенсивно исследуют благодаря многообещающим перспективам его практического применения в разнообразных электроуправляемых устройствах – демпферах, клапанах, жидкостных муфтах сцепления и многих других. Вместе с тем, низкие значения электрореологического отклика (ЭРО), достигнутые для большинства электрореологических дисперсий (ЭРД), сдерживают внедрение устройств на его основе в практику. Попытки увеличения электрореологического отклика ведутся по различным направлениям, связанным как с применением новых, ранее неизученных наполнителей, таких, как фуллерены, высокотемпературные сверхпроводники, фталоцианины, так и с введением активаторов – поверхностно активных веществ, воды, спиртов, полимеров, модификацией компонентов дисперсной фазы, применением гибридных материалов.

Электрореологические дисперсии включают в себя твердую фазу в виде тонкодисперсных частиц, диэлектрическую жидкость и, как правило, добавки (ПАВ, активаторы), повышающие электрореологическую чувствительность и стабильность композиций. [1,2].

Целью настоящей работы являлось получение термостабильного наполнителя ЭРД на основе модифицированного диоксида титана по золь-гель технологии и путем гидролиза алкоксидов титана.

Для синтеза нанодисперсного диоксида титана использовали золь TiO_2 , полученный пептизацией осажденного диоксида титана из раствора $TiCl_4$ в воде 20 % – ным водным раствором карбоната аммония, в присутствии азотной кислоты при молярном отношении $H/Ti = 0,6$.

Для модификации в готовый золь TiO_2 вводили водные растворы соответствующих компонентов, для увеличения структурно-сорбционных характеристик – додециламин (ДДА). Полученный продукт сушили при $130^\circ C$, после чего прокаливали при $700^\circ C$ в течение 3 ч (Методика №1).

Для сравнения структурно-сорбционных характеристик и ЭРО наполнителя проводили синтез диоксида титана путем гидролиза ал-

оксидов титана. Суть метода заключалась в следующем: при постоянном перемешивании в спирт (изопропиловый или этиловый) добавляли дистиллированную воду и алкоксид титана (тетрабутоксид или тетраизопропоксид титана). Полученный осадок фильтровали и сушили при 130 °С, вводили модифицирующий (Na_2CO_3) и структурирующий (ДДА) компоненты. Затем сушили при 130 °С и прокаливали в течение 7 ч при 550 °С (Методика №2).

В таблице 1 приведены условия получения и результаты исследования структурно-адсорбционных свойств наполнителей и ЭРО дисперсий, приготовленных с их использованием. Исследование ЭРО выполнено в лаборатории реофизики и макрокинетики Института тепло- и массообмена им. А. В. Лыкова НАН Беларуси.

Таблица 1 – Влияние природы модифицирующего компонента на удельную поверхность и ЭРО 5%-ных ЭРД на основе диоксида титана (синтез наполнителя по методике №1)

№	Модификатор		$S_{уд}$, м ² /г	ЭРО при E= 4 кВ/мм	
	природа	содержание по отношению к Ti, мол. %		τ , Па	J, мкА/м ²
1	$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	10	114	61	2,2
2	H_3PO_4	1**	82	73	2,9
3	Na_2CO_3	10	144	56	3,9
4	$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}; \text{H}_3\text{PO}_4$	10; 1**	102	47	1,6
5	$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}; \text{Na}_2\text{CO}_3$	10; 2***	55	73	6,2
6	–	–	69	–	–
7*	–	–	16	0,6	0,02

Примечание: отношение ДДА к $\text{TiO}_2 = 1:1$; * ДДА не вводили; ** в пересчете на P_2O_5 ; *** в пересчете на Na

Введение модифицирующего и структурообразующего компонентов способствует сохранению развитой удельной поверхности образцов в сравнении с индивидуальным диоксидом титана. Исходя из таблицы 1 видно, что наибольшие напряжения сдвига наблюдаются при высоких плотностях тока. Наиболее низкую плотность тока показал образец, совместно модифицированный фосфором и алюминием, что может быть связано с разным типом проводимости, а именно при замещении Ti^{+4} на Al^{+3} образуются дефекты с дырочным типом прово-

димости, а при введении фосфора – с электронным типом проводимости.

Результаты рентгенофазового исследования образцов 2 и 4 показали, что в случае прокаливании при температуре 700 °С наполнители находятся в структуре анатаза с размером кристаллитов 16 и 47 нм, соответственно, в то время, как структура наполнителя, не содержащего модификатор, представлена рутилом и анатазом, причем рутил преобладает. Это свидетельствует о том, что введение модификатора способствует замедлению процесса кристаллизации диоксида титана и перехода анатаза в рутил.

Таблица 2 – Удельная поверхность и ЭРО 5%-ных ЭРД на основе диоксида титана, полученного путем гидролиза алкоксидов титана и модифицированного натрием (Методика №2)

№	Источник диоксида титана	Содержание Na по отношению к Ti, мол. %	S ₂ , м ² /г	ЭРО		
				E, кВ/мм	τ, Па	J, мкА/м
1	Тетрабутоксидтитанат	10	66	1,5	17	24,6
2	Тетраизопропоксид титана	2	44	4	70	26,8
3		5	46	1,8	25	30,8
4*		5	48	2,5	36	55,4

Примечание: * в образец №4 вводили ДДА

Продукт гидролиза обладал аморфной структурой и развитой удельной поверхностью, которая для образца 1 составила 191 м²/г, а для образцов 2–4 – 396 м²/г. Прокалка при 550 °С способствовала кристаллизации диоксида титана и снижению величины удельной поверхности. Как видно из таблицы 2 модифицирование натрием не привело к значительному улучшению ЭРО, однако наблюдались высокие плотности тока при низких значениях напряженности приложенного электрического поля, из чего можно предположить, что более высокая проводимость ЭРД обусловлена особенностями дефектов структуры диоксида титана при модификации натрийсодержащим компонентом. Введение ДДА не привело к увеличению удельной поверхности, так как его добавляли на заключительных стадиях синтеза.

Анализ данных таблицы 3 позволяет заключить, что увеличение концентрации наполнителя в ЭРД в 4 раза приводит к увеличению значений напряжения сдвига, в частности, для дисперсии с образцом 4 – в 5,6 раз, до 473 Па.

Таблица 3 - Удельная поверхность и ЭРО диоксида титана (синтез по методике №1) в составе концентрированных ЭРД

№	Модификатор		$S_{уд}$, м /Г	Концентрация наполнителя, мас. %	ЭРО при E=4 кВ/мм	
	природа	содержание*, мол %			τ , Па	J, мкА/мм ²
1			65	5	156	30,9
2				20	112**	61,5**
3	Al(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O; H ₃ PO ₄	10; 1***	111	5	84	2,8
4				20	473	28,3

Примечание: * содержание по отношению к Ti; **ЭРО при E = 2,3 кВ/мм; *** в пересчете на P₂O₅

Однако при этом также увеличивается плотность тока в 10 раз, причем если к ЭРД с образцом 4 в качестве наполнителя удастся приложить напряженность электрического поля 4 кВ/мм, то к дисперсии с образцом 2 максимально возможное значение напряжения приложенного электрического поля – 2,3 кВ/мм, что ограничивает область его практического применения в устройствах. Согласно экспериментальным данным, преимуществом образца 3 является воспроизводимость его электрореологической активности в составе ЭРД.

На основании выполненного исследования можно сделать выводы:

1. Модифицирование диоксида титана различными элементами и введение в качестве структурирующего компонента ДДА, позволило получить диоксид титана с развитой удельной поверхностью и заметным электрореологическим откликом.

2. Наилучшие результаты показал диоксид титана, модифицированный одновременно фосфором и алюминием.

ЛИТЕРАТУРА

1 Gong, X.L Boundary effect in electrorheological fluids / X. L. Gong, F. Yang, S. H. Xuan, L. H. Zong, W. Zhu, W. Q. Jiang // J. PHYSICAL REVIEW. – 2011. № 84(6)/061505. – P. 54-60.

2 Краев А. С. Электрореологический эффект в дисперсиях гибридных органо-неорганических материалов на основе диоксида титана: автореферат дис. ... канд. хим. наук: 02.00.04 / А. С. Краев. – Иваново, 2007. – 19 л.