УДК 541.64:536.4

И. И. Глоба, доцент; А. И. Глоба, студентка; Э. Т. Крутько, профессор; Н. Р. Прокопчук, профессор, член-кор.; Е. В. Коробко, профессор, зав. лаб. ИТМО НАН Беларуси; В. Г. Лугин, зав. НИЛ ФХМИ

ЭЛЕКТРОРЕОЛОГИЧЕСКИЕ ЖИДКОСТИ НА ОСНОВЕ МОДИФИЦИРОВАННЫХ АРОМАТИЧЕСКИХ ПОЛИИМИДОВ

The results of the experimental investigation of electroreologic liquids on the basis of modifications of the aromatic polyinides.

Еще в конце XIX века было установлено, что протекание полярной непроводящей жидкости между обкладками конденсатора сопровождается увеличением вязкости, мгновенно исчезающим при снятии поля. Это явление получило название вязкоэлектрического эффекта. Было показано, что вязкоэлектрический эффект возникает только в поперечных полях и отсутствует в продольных; возрастает с увеличением напряженности поля вначале пропорционально квадрату напряженности, а затем приближается к некоторому постоянному значению – вязкости насыщения; с увеличением частоты поля увеличивается до определенного предела, а затем вырождается до нуля.

Этот эффект связывают с влиянием свободных ионов или с ориентацией и конвекцией поляризационного происхождения, а увеличение вязкости в переменных полях относят на счет ориентации полярных молекул с передачей момента от молекулы к молекуле.

Наличие электрических зарядов на частицах дисперсной фазы в суспензии налагает дополнительные электрические ограничения на относительное расположение частиц и их гидродинамическое поведение. Вязкость таких суспензий при сдвиговом течении возрасает на величину, названную электростатической составляющей вязкости, а само явление повышения вязкости названо электровязким эффектом.

Возникновение электровязкого эффекта связано со свойствами ионных двойных электрических слоев, окружающих каждую частицу коллоидной системы.

Чувствительность мелкодисперсного наполнителя, введенного в иммисионную диэлектрическую среду (жидкость), к внешнему электрическому полю, проявляющаяся в структурировании и увеличении сопротивления сдвиговым силам, во многом определяется следующими факторами:

– физико-химическими характеристиками дисперсной фазы, особенно на поверхности раздела;

– адсорбционными свойствами дисперсной фазы по отношению к гидроксилсодержащим веществам и аминам, используемым в качестве активаторов;

– поляризационными свойствами (количеством и подвижностью поверхностных зарядов);

– седиментационной стойкостью и стабильностью других свойств дисперсной фазы во времени [1].

В настоящее время в электроструктурирующихся жидкостях в качестве дисперсной фазы широко применяют различные модификации кремнезема – силикагель, аэросил, диатомит, а также титанат кальция, алюмосиликаты, окислы металлов в виде монодисперсных порошков с размером частиц от 1 до 10 мкм. Однако у известных композиций имеется ряд недостатков. Во-первых, это сравнительно низкая стабильность во времени (расслоение) из-за значительной разницы в плотности наполнителя и дисперсионной среды (2,2–2,4 г/см^3 : 0,98 г/см^3); для повышения стабильности в композиции вводят активаторы и стабилизаторы (ПАВ). Во-вторых, это ограничения по температурному диапазону, обычно определяемые температурой ухода активатора с поверхности наполнителя (для гидратированного $T \approx 60^\circ$C) и потерей им поляризационных свойств, а также пределом химической стабильности диэлектрической дисперсионной среды (как правило, минеральных масел). В-третьих, это невысокий электроструктурный отклик на электрическое воздействие, характеризуемый небольшим приростом эффективной вязкости в электрическом поле.

Для снижения этих недостатков нами исследованы электрореологические свойства дисперсных систем, в которых в качестве дисперсной фазы использованы полимерные материалы, в частности модифицированные ароматические полиимиды.

Ароматические полиимиды – класс полимеров, получаемых взаимодействием ароматических диаминов с диангидридами ароматических тетракарбоновых кислот. Они обладают уникальным комплексом свойств, включающим высокие диэлектрические и механические свойства в температурном диапазоне от –200 до +350°C, хорошую химическую и радиационную стойкость. Структура полимеров этого класса позволяет при сохранении комплекса основных свойств придавать им специфические свойства, необходимые для конкретных областей применения [2].

Использование модифицированных полиимидов в качестве дисперсной фазы электрореологических (электроструктурирующихся) жидкостей открывает перспективу повышения се-

диментационной стойкости композиции за счет существенно меньшей плотности материала (1,1–1,2 г/см^3) по сравнению с дисперсными фазами неорганической природы и снижения агрегатирования частиц, упрощает процесс диспергирования частиц дисперсной фазы до требуемых размеров. Высокая сорбционная способность полимерных частиц позволяет предположить широкие возможности регулирования электрореологических свойств дисперсных систем введением активаторов. Важнейшим является осуществление возможности целенаправленного формирования электрочувствительности наполнителя с помощью различных типов модификаторов за счет создания оптимального количества активных групп (гидроксил-, карбоксилсодержащих), ответственных за эффективность поверхностной поляризации наполнителя в электрическом поле, а также их подвижности, регулирующей кинетику структурных процессов.

Исследование электрореологических характеристик проведено в ГНУ «Институт тепло- и массообмена им. А. В. Лыкова» НАНБ, являющемся как в Беларуси, так и на территории бывшего СССР основным центром исследования физико-механических свойств жидкодисперсных материалов, структурирующихся при электрическом или магнитном воздействии.

Экспериментальная часть

В качестве дисперсных фаз электрочувствительных жидкостей использовали полиимиды на основе пиромеллитового диангидрида и диаминодифенилоксида, модифицированные ацетилацетонатом кобальта. Ароматические полиимиды получали двухстадийным синтезом, при котором на первой стадии взаимодействием эквимолекулярных количеств пиромеллитового диангидрида и диаминодифенилоксида в диметилформамиде образуется форполимер – полиамидокислота (ПАК), а конечный полимер – полиимид (ПИ) – образуется на второй стадии синтеза – при твердофазной высокотемпературной или низкотемпературной химической дегидроциклизации форполимера [3]. Модификатор – ацетилацетонат кобальта – вводили двумя способами:

– внесением его расчетного количества в раствор ПАК, перемешиванием композиции в течение 30–40 мин, осаждением раствора в ацетон, отделением твердого полимерного осадка и его сушкой и твердофазной дегидроциклизацией (имидизацией) путем плавного подъема температуры до 300°С в атмосфере азота;

– внесением его расчетного количества в твердую ПАК, полученную осаждением ее раствора в диметилформамиде в ацетон, отделением твердого осадка фильтрованием, твердофазной дегидроциклизацией композиции путем плавного подъема температуры до 300°С в атмосфере азота.

Полимерные дисперсные фазы на основе модифицированных полиимидных композиций готовили их истиранием в агатовой ступке до получения высокодисперсного порошка.

Термические свойства образцов модифицированных полиимидов исследовали на дериватографе «Паулик-Паулик-Эрдеи», степень завершенности процессов превращения форполимера в полиимид – методом ИК-спектроскопии с использованием ИК Фурье-спектрометра FI-IR фирмы «Thermo Nicolet».

Суспензии приготавливали путем тщательного смешения расчетных количеств измельченной полимерной дисперсной фазы с трансформаторным маслом в керамической ступке.

Электродинамические характеристики композиций измеряли на приборе «Реотест 2.1». Значение динамической вязкости η рассчитывали по формуле

$$\eta = \tau_r / D_r \quad [\text{мПа·с}]$$

в зависимости от сдвигового напряжения τ_r при скорости сдвига $D_r = 27$ с$^{-1}$.

Сдвигающее напряжение

$$\tau_r = z \cdot \alpha \quad [10^{-1}\ \text{Па}],$$

где α – количество делений шкалы прибора;

z – постоянная цилиндра.

Результаты и их обсуждение

Дериватографическое исследование показало, что потеря 5% массы модифицированных образцов полиимидов достигается примерно при 300°С. Это свидетельствует о том, что выбранные условия термообработки модифицированного полиимида обеспечивают его достаточно высокую термостойкость.

Как показали ИК-спектры образцов полиимида, модифицированного ацетилацетонатом кобальта, один из которых приведен на рисунке, в модифицированном полимере при термообработке процесс имидизации протекает практически полностью, о чем свидетельствуют интенсивные полосы поглощения при 1780, 1720, 1380 и 720 см$^{-1}$, обусловленные валентными и деформационными колебаниями пятичленного имидного цикла, образованием которого сопровождается процесс превращения ПАК в ПИ. В ИК-спектрах, однако, нельзя идентифицировать полосы поглощения модифицированных макромолекул, содержащих фрагменты модификатора. Это связано, возможно, с недостаточно высоким его содержанием.

Как показывают результаты элементного анализа полученных образцов модифицированного полиимида, содержание кобальта в модифицированных образцах полиимида зависит от способа введения модификатора – ацетилацетоната кобальта. Так, при введении одинаковой навески ацетилацетоната кобальта в одинако-

вое (по сухому весу) количество полиамидокислоты содержание кобальта в полимере, модифицированном твердофазным методом (смешением сухой полиамидокислоты с ацетилацетонатом с последующей термообработкой тщательно перемешанных реагентов) оказалось практически в 2 раза более высоким, чем при проведении модифицирования жидкофазным методом. Это, возможно, связано с неполным завершением процесса во втором случае и вымыванием непрореагировавшего модификатора при осаждении и промывке модифицированного полимера. Необходимо также отметить, что, как показало исследование на электронном сканирующем микроскопе, распределение кобальта по частичкам модифицированного полимера равномерно. Скопление металла в отдельных частях частичек не отмечено.

Рисунок. Вид полиимидной дисперсной фазы, использованной в электрореологических композициях

На свойства электрочувствительных дисперсных систем большое влияние оказывает степень измельчения и равномерность частиц дисперсной фазы. Как показывают снимки, полученные со сканирующего электронного микроскопа, модифицированный полиимид, использованный в качестве дисперсной фазы в электрореологических композициях (рисунок), состоит из частиц, размеры которых не превышают 100 мкм. Разброс частиц по размерам относительно невысокий. Эти характеристики дисперсной фазы должны обеспечить высокую седиментационную стойкость дисперсной системы, предотвращая ее от расслоения и оседания твердых дисперсных частиц.

При изучении электрореологических свойств дисперсных композиций на основе трансформаторного масла и модифицированного полиимида использовали композиции, отличающиеся как количеством введенного модификатора, способом введения модификатора, так и концентрацией дисперсной фазы в суспензии. Состав электрореологических суспензий на основе трансформаторного масла, используемого в качестве дисперсионной среды, и полипиромеллитимида, модифицированного ацетилацетонатом кобальта, приведен в табл. 1.

Как видно из табл. 1, приготовлены суспензии концентрацией 1,6; 2,6 и 5,7% на основе полиимида, модифицированного 11,5 и 32,0% ацетилацетоната кобальта, различающиеся также способом введения модификатора – в образце № 3 ацетонат кобальта введен реакцией в растворе, в образце № 4 – твердофазным методом.

Результаты исследований суспензий на основе трансформаторного масла и модифицированного полиимида приведены в табл. 2. Как видно из данных, приведенных в этой таблице, максимальная динамическая вязкость суспензии достигается в образце № 1 при напряжении 1,5 кВ и силе тока 3 мкА. Концентрация дисперсной фазы – полиимида, модифицированного 11,5% ацетилацетоната кобальта – составляет 1,6%. Повышение концентрации дисперсной системы приводит к повышению характеристик электрического поля для достижения того же эффекта повышения вязкости (образец № 2).

Как показывают результаты определения электрореологических характеристик образцов № 3 и 4, повышение содержания модификатора в полиимиде приводит в снижению динамической вязкости суспензии в электрическом поле, что дополнительно подтверждается сравнением результатов испытаний образцов № 3 и 4.

Образец № 1, содержащий, как показывают результаты анализа, 3,32% Со, имеет более высокие характеристики, чем образец № 4, содержание кобальта в котором достигает 23,57%.

Таблица 1

Состав электрореологических суспензий на основе трансформаторного масла и полипиромеллитимида

Показатель	№ образца			
	1	2	3	4
Количество введенного модификатора по отношению к сухой ПАК, мас. %	11,5	11,5	32,0	32,0
Содержание кобальта в модифицированном ПИ, мас. %	3,32	–	23,57	23,57
Концентрация модифицированного ПИ в суспензии, %	1,6	5,7	2,6	2,6
Способ введения модификатора в ПИ	Реакция в растворе	Реакция в растворе	Реакция в растворе	Твердофазная реакция

Таблица 2

Результаты измерений на приборе Реотест 2.1

№ обр.	Напряжение, кВ	Сила тока, мкА	Показания прибора	Вязкость, Мпа с
1	0,5	1	3	68,3
	1,0	2	3	68,3
	1,5	3	4	91,1
	2,0	3	4	91,1
2	0,5	1	2,5	56,9
	1,0	3	3	68,3
	1,5	4	3,5	79,7
	2,0	6	4	91,1
3	0,5	1,0	2,5	56,9
	1,0	2,5	2,5	56,9
	1,5	3,5	2,5	56,9
	2,0	5,0	3,0	68,3
4	0,5	1,0	2,0	45,5
	1,0	2,5	2,0	45,5
	1,5	3,5	2,0	45,5
	2,0	5,0	2,5	56,9

Таким образом, проведенное экспериментальное исследование показало перспективность использования модифицированных полиимидов в электрореологических дисперсных композициях и необходимость проведения дальнейших исследований.

Литература

1. Адрова Н. А., Бессонов М. И., Лайус Л. А., Рудаков А. П. Полиимиды – новый класс термостойких полимеров. – Л.: Наука, 1968. – 211 с.

2. Шульман З. П., Дейнега Ю. Ф., Городкин Р. Г., Мацепуро А. Д. Электрореологический эффект. – Мн.: Наука и техника, 1972. – 176 с.

3. Крутько Э. Т., Прокопчук Н. Р., Мартинкевич А. А., Дроздова Д. А. Полиимиды. Синтез, свойства, применение. – Мн.: БГТУ, 2002. – 302 с.