

Е.О. Авцынова, студентка кафедры физики и технологии электротехнических материалов и компонентов НИУ (МЭИ);
В.А. Говоров, канд. хим. наук, заместитель директора НИЛ НОЦ «Нанотехнологии», доцент кафедры физики и технологии электротехнических материалов и компонентов НИУ (МЭИ);
Е.А. Маскаев, студент кафедры физики и технологии электротехнических материалов и компонентов НИУ (МЭИ)

ПОЛУЧЕНИЕ ДИСПЕРСИИ МОНТМОРИЛЛОНИТА ВО ФТАЛЕВОМ АНГИДРИДЕ В ОРГАНИЧЕСКОМ РАСТВОРИТЕЛЕ



ВВЕДЕНИЕ

Важными параметрами, характеризующими изоляционные свойства кабелей, являются диэлектрическая проницаемость, теплопроводность конечного полимера и вязкость отдельных компонентов, невысокие значения которой позволяют упростить процесс производства полимерной изоляции. Для модификации свойств полимера в рецептуру вводятся различные добавки, которые, как правило, представляют собой неорганические оксиды или специфические органические добавки. Неорганические оксиды позволяют модифицировать [1] термостойкость, прочность на срез, цвет, износостойкость, долговечность изоляции, а также придавать биоцидные свойства материалу изоляции. В работах [2, 3] в качестве модифицирующей добавки предлагается вводить частицы монтмориллонита (ММТ) в изоляционные материалы. Введение монтмориллонита позволяет улучшить свойства материала: в частности, введение органо-монтмориллонита в органическую матрицу полиэтилентерефталата позволяет уменьшить вес изделия на 1,01–1,95 % [2]. Также ММТ применяется как наполнитель в матрице поливинилхлорида [4]. Применение данного минерала позволяет улучшить экологичность [5] производимой продукции и снизить ее стоимость. Минеральные наполнители снижают горючесть полимерных материалов, снижается выделение токсичных веществ при горении [6].

Основной проблемой создания дисперсий неорганических оксидов является процесс диспергирования частиц оксидов в неполярной или слабополярной органической матрице. Оксидные материалы плохо смачиваются или не смачиваются вовсе неполярными органическими растворителями. Для создания стабилизированной дисперсии необходимо модифицировать поверхность частиц, для того, чтобы произошло смачивание частиц монтмориллонита органической матрицей. При этом для получения конечного материала высокого качества необходимо создать дисперсию с равномерным распределением частиц по всему объему жидкости, которое сохранится в течение длительного времени [7].

В большинстве случаев введение неорганического наполнителя осуществляется в различных десольверах или ультразвуковых ваннах. Использование таких подходов к диспергированию не позволяет достичь хорошего результата, поскольку удельная энергия, затрачиваемая

на диспергирование, оказывается в ряде случаев недостаточной. В нашей работе для введения монтмориллонита в органическую матрицу было предложено использовать бисерную мельницу с керамической размольной камерой, которая позволяет проводить диспергирование при высокой скорости вращения основного вала и высокой удельной энергии диспергирования [8].

Целью работы являлось введение монтмориллонита в раствор фталевого ангидрида в органическом растворителе и получение коллоидной дисперсии со стабильными свойствами: с течением времени частицы в объеме вещества должны сохранять свой размер (не должны образовывать агломераты), вязкость должна быть постоянной, не должно происходить расслоение образца или выпадение осадка. Жидкость была предложена в качестве дисперсионной среды для создания коллоидного раствора монтмориллонита, как один из компонентов рецептуры для изоляционного материала.

ЭКСПЕРИМЕНТ

Синтез дисперсии

Введение монтмориллонита в органическую матрицу проводилось с помощью бисерной мельницы производства компании *Netzsch*. Схема бисерной мельницы приведена на рис. 1.

Предварительно было определено распределение частиц по размеру для исходного порошка монтмориллонита.

На первом этапе эксперимента проводилась подготовка мельницы к процессу диспергирования. Камера заполнялась бисером на 60–70 % от объема; весь цикл мельницы промывался исходным растворителем – раствором фталевого ангидрида. Далее в мельницу вводилось 500 мл жидкости. Предварительно взвешенные 50 г порошка монтмориллонита вводились в дежу мельницы постепенно небольшими порциями в течение 30 мин. В ходе введения порошка контролировалось давление между перистальтическим насосом и фильтром на выходе из размольной камеры. Также, в процессе всего эксперимента контролировалась температура дисперсии на выходе из размольной камеры. Скорость основного вала, скорость прокачки жидкости и условия охлаждения подбирались исходя из значений температуры и давления в системе, которые являются критичными для продолжения эксперимента.

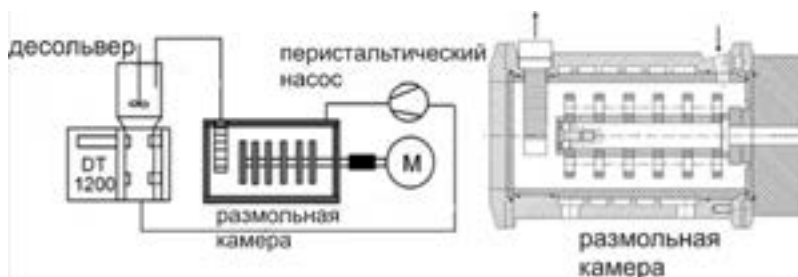


Рис. 1. Схема бисерной мельницы

Анализ реологических свойств дисперсий

Вязкость жидкости определялась с помощью ротационного реометра *Kinexus PRO* производства компании *Malvern*. Эксперимент проводился с использованием программного обеспечения *γ-Scan*. Для проведения исследования использовалась нижняя плоскопараллельная геометрия и верхняя коническая геометрия (шпиндель с диаметром 50 мм). Образец помещался между двух геометрий и термостатировался в течение 5 мин при температуре 25 °С, после чего проводился эксперимент. Эксперименты проводились при постоянной сдвиговой скорости, при сдвиговой скорости изменяющейся ступенчато и в режиме осцилляции с постоянной амплитудой. Также проводился эксперимент для определения времени, необходимого для восстановления внутренней структуры дисперсии (тиксотропии системы).

Изучение распределения частиц по размерам

Изучение распределения частиц по размерам в дисперсии проводилось методом динамического светорассеяния. Анализы проводились на приборе *Zetasizer Nano ZS* производства компании *Malvern*. Предварительно образцы разбавлялись в 10–100 раз и проходили обработку в ультразвуковой ванне для того, чтобы избежать образования пузырьков в жидкости. Исследование проводилось в стандартной кварцевой кювете. Для каждого образца проводилось три измерения. Перед анализом образцы термостатировались при температуре 25 °С в течение 5 мин. Стандартная пауза между измерениями составляла 10 секунд.

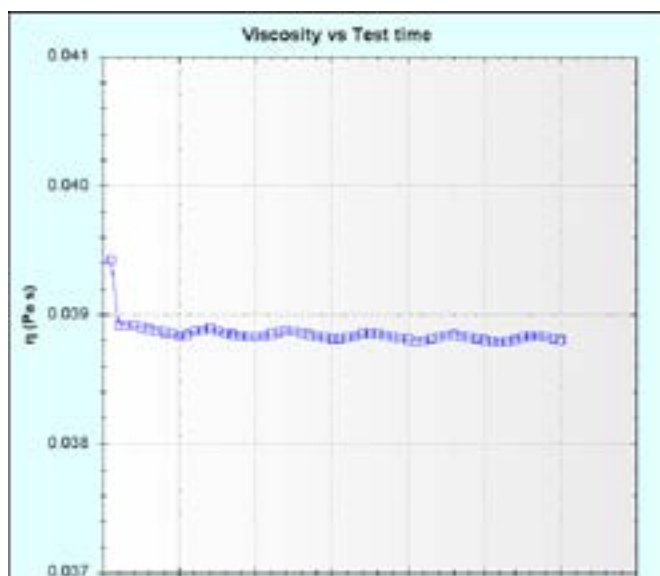


Рис. 2. Зависимость динамической вязкости образца жидкости η от времени эксперимента t

Коэффициент преломления жидкости

Измерение осуществлялось рефрактометром марки ИРФ-454 б2м производства Казанского оптического завода. Температура среды составляла $T = 24$ °С. Линзы рефрактометра были обезжирены органическим растворителем на основе ацетона. Образец жидкости наносился на рабочую поверхность линз с помощью медицинского шприца. Определение коэффициента преломления проводилось с использованием лампы подсветки с длиной волны 584 нм.

Дисперсная среда

В качестве дисперсной среды использовался раствор ФА. Определение коэффициента преломления было проведено с точностью до третьего знака после запятой и составило: $n_d = 1,352$.

Результаты и выводы

Вязкость исходной жидкости определялась при постоянно прикладываемом сдвиговом напряжении 0,1 Па. На рис. 2. представлена зависимость динамической вязкости от времени проведения эксперимента.

С учетом погрешности эксперимента вязкость жидкости изменяется в процессе измерения, то есть появляется незначительная тиксотропия, но в целом вязкое течение жидкости может быть описано в ньютоновской модели, то есть напряжение прямо пропорционально скорости деформации. Среднее значение вязкости составляет 39,05 мПа·с при 25 °С.

Дисперсная фаза

В качестве дисперсной фазы был взят монтмориллонит, размеры частиц которого были предварительно измерены в водной среде. Результаты измерения представлены на рис. 3. До помола средний размер частиц порошка ММТ составлял 892 нм. Специальная стабилизация монтмориллонита в воде не проводилась. В результате этого определенный размер частиц соответствует агрегатам ММТ. Это подтверждается еще и тем, что наблюдалась седиментация частиц ММТ в воде.

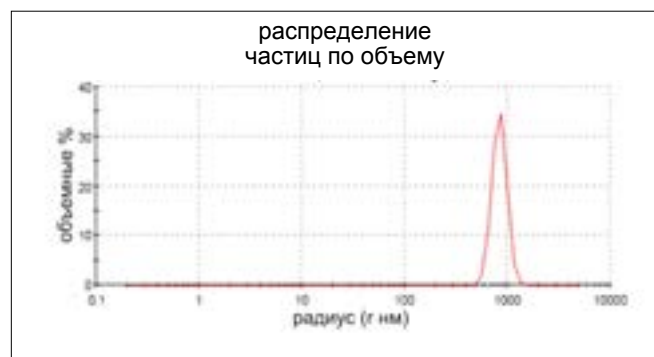


Рис. 3. Распределение объема частиц по размерам ММТ в водной среде

Описание дисперсии

Процесс диспергирования проходил в течение 280 мин. В ходе эксперимента увеличивалась скорость вращения основного вала и скорость прокачки дисперсии в цикле бисерной мельницы. Динамика изменения параметров измельчения представлена в таблице.

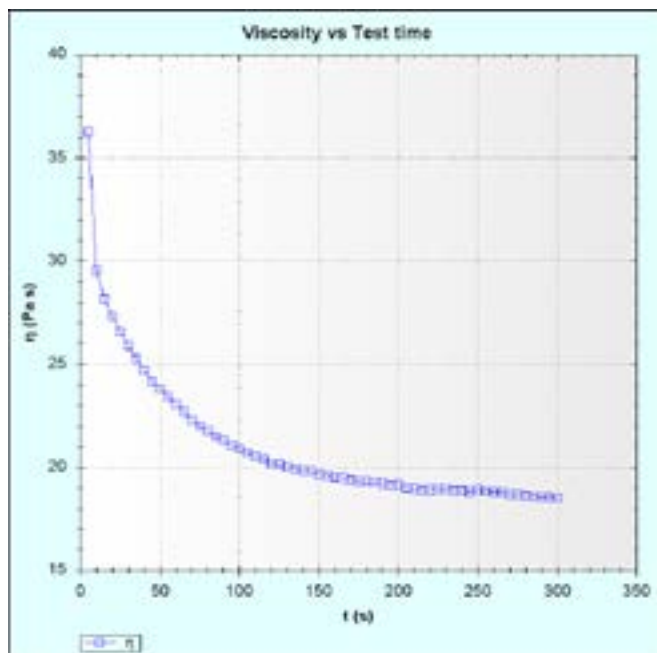
Параметры измельчения ММТ в органическом растворителе

Время измельчения, мин	Скорость основного вала, об/мин	Скорость прокачки насоса, об/мин	Давление, бар
30	1025	74	0,6
50	2000	74	0,8
110	1987	74	1,0
185	2445	74	0,9
245	2861	86	1,0
265	2861	86	1,0

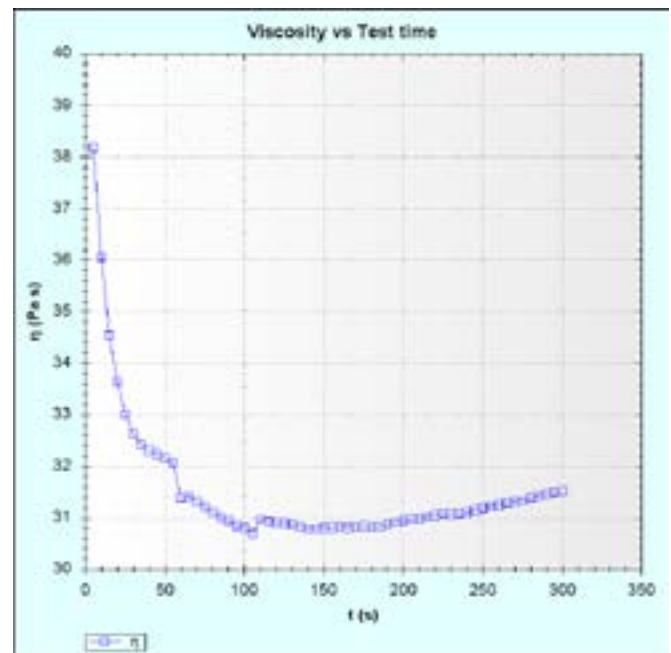
Первые полчаса скорость вращения основного вала была минимальной. Это требовалось для контроля процесса измельчения во время введения монтмориллонита в дежу. Во время введения монтмориллонита наблюдалось незначительное повышение давления жидкости между перистальтическим насосом и фильтром в размольной камере, что связано с тем, что менялся характер вязкого течения жидкости. После полного введения ММТ мельница была выведена в рабочий режим 2000 оборотов в минуту. Еще через час скорость вращения основного вала была увеличена до 2800 оборотов в минуту. В ходе эксперимента

контролировалась вязкость образцов при постоянной сдвиговой скорости и распределение частиц по размерам. Зависимости вязкости дисперсий от времени анализа и распределения частиц через один и через два часа после начала испытаний представлены на рис. 4.

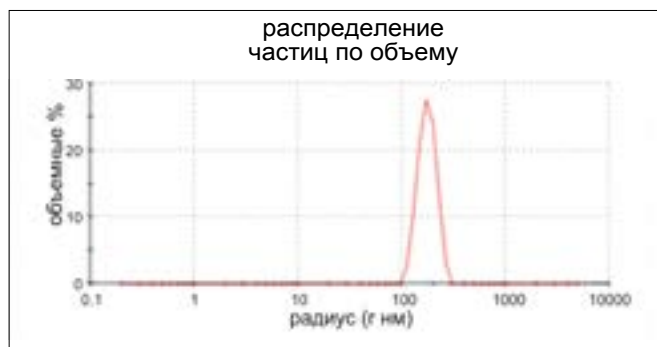
В процессе измельчения растет вязкость дисперсии, что создает дополнительные трудности для прокачки дисперсии в системе. Однако рост вязкости свидетельствует о том, что происходит диспергирование и измельчение частиц. Через два часа измельчения температура дисперсии начала расти, что свидетельствует, как правило, о том, что большая часть



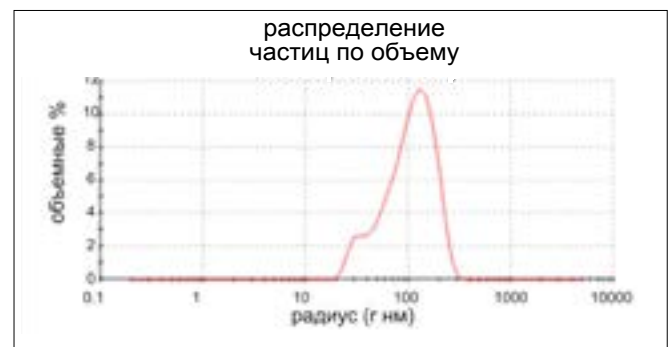
а)



е)



б)



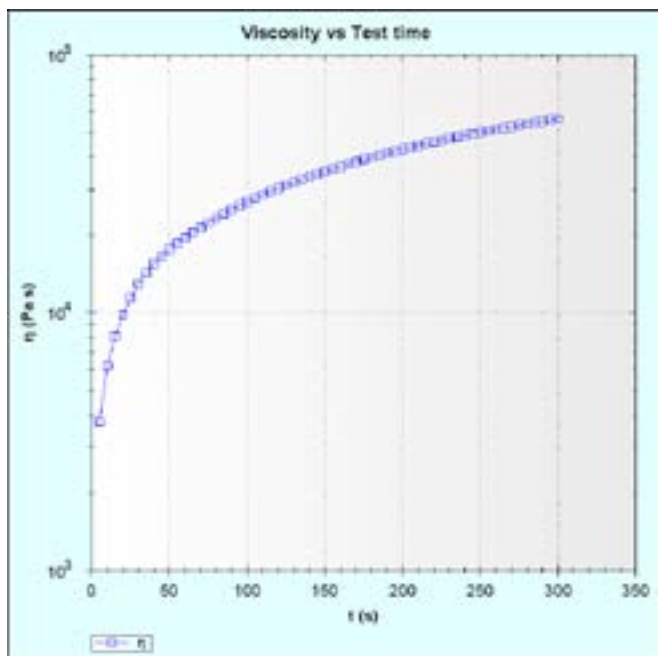
г)

Рис. 4. Зависимость динамической вязкости η от времени эксперимента t (а) и распределение объема частиц по размерам (б) для образца, взятого через один час после начала эксперимента, Зависимость динамической вязкости η от времени эксперимента t (е) и распределение объема частиц по размерам (г) для образца, взятого через два часа после начала эксперимента

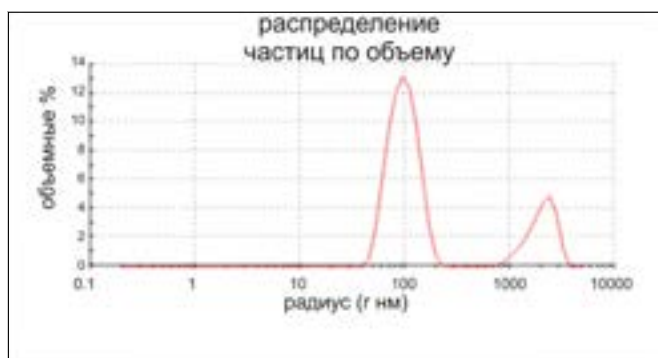
энергии в мельнице расходуется не на разрушение частиц, а рассеивается в виде тепла. На этом этапе была начата подготовка к стабилизации дисперсии.

Через два часа были отобраны пробы дисперсии по 10 мл для подбора стабилизирующих добавок. В качестве основной стабилизирующей добавки применялся сополимер на основе акриловой кислоты. Выбор такого стабилизатора был сделан исходя из рекомендаций производителя данного ПАВ [9]. На рис. 5 представлена зависимость вязкости от времени и распределение частиц по размерам для дисперсии с введенным стабилизатором.

Исходная дисперсия демонстрирует заметную тиксотропию, то есть уменьшение вязкости с течением времени при постоянном сдвиговом напряжении. При этом сдвиговое напряжение, равное 0,1 Па, уже приводит к падению вязкости с 36 до 30 Па. После снятия сдвигового напряжения жидкость густеет и застывает. Мы предполагаем, что такое поведение дисперсии связано со специфическим межмолекулярным взаимодействием молекул фталевого ангидрида и частиц монтмориллонита, вследствие которого подвижность молекул растворителя в ближнем диффузионном



а)



б)

Рис. 5. Зависимость динамической вязкости η от времени эксперимента t (а) распределение объема частиц по размерам (б) для образца, взятого через три часа после начала эксперимента в пробе с добавкой стабилизатора

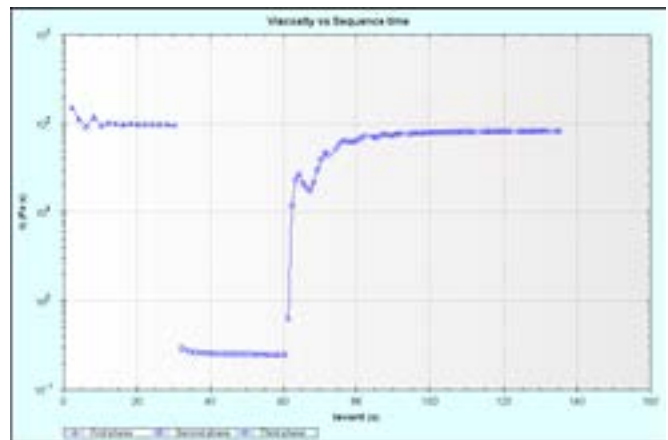


Рис. 6. Зависимость динамической вязкости η от времени эксперимента t

слое снижается. Поверхность частиц монтмориллонита, как и поверхность любого неорганического смешанного оксида, имеет определенный заряд, возникающий за счет адсорбции кислорода и молекул воды на поверхности частицы. Высокий дипольный момент ($D = 5,3$) фталевого ангидрида приводит к поляризации молекул ангидрида относительно заряженной поверхности монтмориллонита. Поляризация молекул растворителя в свою очередь приводит к структурированию молекул растворителя вблизи поверхности частиц. Это приводит к тому, что микровязкость в окрестности частиц повышается. Подобная структура частиц и молекул растворителя достаточно легко разрушается при приложении сдвигового напряжения, что можно наблюдать на рис. 4. Однако данного структурирования частиц хватает для того, чтобы временно стабилизировать дисперсию за счет повышенной вязкости среды. Таким образом, разрушение дисперсии происходит в основном за счет образования крупных конгломератов частиц в растворителе и расслаивания более концентрированной и более вязкой дисперсии и исходного растворителя. Подобное расслаивание системы наблюдается для ряда нестабилизированных образцов, полученных диспергированием в ультразвуковой ванне.

Для дисперсии с добавкой значение вязкости заметно возрастает от времени эксперимента, то есть появляется ярко выраженная реопексия, то есть увеличение вязкости с течением времени при постоянном сдвиговом напряжении. Для определения времени, необходимого для увеличения вязкости дисперсии, было проведено измерение вязкости при различных скоростях деформации. Измерение проводилось в три фазы; первая фаза продолжалась 30 секунд при скорости деформации $0,1 \text{ с}^{-1}$, вторая фаза – 30 секунд при скорости деформации 1000 с^{-1} . Третья фаза – 80 секунд при скорости деформации $0,1 \text{ с}^{-1}$. Из рис. 6 можно определить время реопексии $t = 25 \text{ с}$.

Адсорбция поверхностно активного вещества (ПАВ) на поверхности частиц монтмориллонита привела к экранированию заряда поверхности частиц. Вязкое течение полученной стабилизированной дисперсии может быть описано в модели Максвелла, то есть комплексный модуль деформации представляется как сумма модуля упругости (G') и модуля вязкости (G'') (рис. 7) [10]:

$$\gamma = \sigma \left(\frac{1}{G} + \frac{1}{\eta} \right), [$$

где γ , σ , G , η – сдвиговая деформация, сдвиговое напряжение, модуль упругости и вязкость соответственно.

Для данной модели характерно время релаксации:

$$\tau = \frac{\eta}{G} = \frac{1}{\omega_i},$$

где ω_i – характерная частота осцилляции

Исходя из полученных данных, можно определить время релаксации в месте пересечения кривых G' и G'' $\tau = 1/6,6 = 0,15$ с. Характерное значение времени релаксации для полимерных растворов составляет 0,1 с. [10].

По соотношению между этими компонентами можно определить, какие механические свойства в дисперсии преобладают – присущие жидкости (G'') или твердому телу (G'). При частотах выше 6,6 Гц $G'' > G'$ образец ведет себя как жидкость, то есть обладает пониженной вязкостью по сравнению с длительными временами воздействия 10^4 – 10^5 (рис. 5):

$$\eta = G' \tau = 4 \times 0,15 = 0,6 \text{ Па} \times \text{с}$$

С уменьшением частот (увеличением времени воздействия) в образце проявляются свойства, соответствующие структурно упорядоченным дисперсиям, иначе говоря, структура успевает перестроиться и образуется трехмерная сетка монтмориллонита, обработанного ПАВ. Взаимодействие молекул ПАВ приводит к увеличению вязкости и длительному сохранению формы образца в состоянии, близком к покою.

Таким образом, стабилизация дисперсии произошла за счет образования трехмерной сетки молекул ПАВ, связывающей частицы монтмориллонита. Такая структура дисперсии представляется более устойчивой, чем струк-

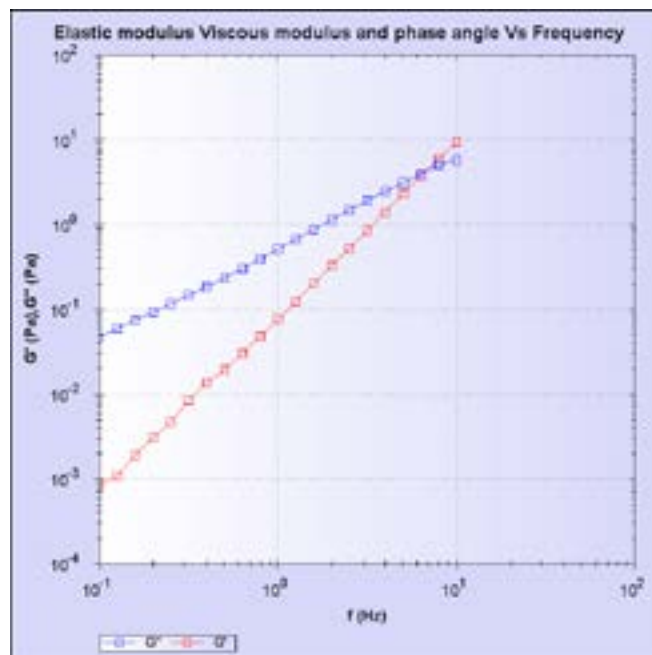


Рис. 7. Зависимость модуля вязкости G'' и упругости G' от частоты f

тура дисперсии без ПАВ. Было показано, что в процессе хранения в течение нескольких недель дисперсия не расслаивается и пригодна для хранения. При разбавлении дисперсии трехмерная сетка молекул ПАВ разрушается, и вязкость дисперсии приближается к вязкости чистого растворителя.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показано, что монтмориллонит практически не смачивается предложенной средой в стационарных условиях. Обработка поверхности частиц с помощью ПАВ позволяет улучшить смачивание, что в свою очередь позволяет получить устойчивую дисперсию с размером агломератов, не превышающим 200 нм. Устойчивость дисперсии обуславливается как высокой вязкостью дисперсионной среды, так и взаимодействием между молекулами ПАВ, поверхностью

частиц и молекулами растворителя, приводящим, предположительно, к образованию гелеподобной трехмерной структуры.

Таким образом, создан компонент для изоляционного лака, представляющий из себя концентрированную дисперсию монтмориллонита, устойчивую во времени и пригодную для введения в рецептуру после разбавления чистым растворителем.

ЛИТЕРАТУРА

1. Daniela Terribile, Alessandro Trovarellia. The Synthesis and Characterization of Mesoporous High-Surface Area Ceria Prepared Using a Hybrid Organic/Inorganic Route // Journal of catalysis. – 1998. – Edition 178. – P. 299–308.
2. Wissam Abdallah, Ulku Yilmaze. Novel thermally stable organomontmorillonites from phosphonium and imidazolium surfactants // Thermochemica Acta. – 2011. – Edition 525. – P. 129–140.
3. F. Bergaya, G. Lagaly. Surface modifications of clay minerals // J. Appl. Cl. Sci. – 2001. – Edition 19. – P. 1–3.
4. Виндижева А.С. Нанокompозитные кабельные пластикаты на основе поливинилхлорида и алюмосиликатов: Автореф. дис. канд. тех. наук. – 07.00.02 – Нальчик, 2013. – С. 22
5. Gullett J.T. Production of montmorillonite material having good environmental and ecological properties. – US3914384, Oct. 21, 1975.
6. Патенты России. [Электронный ресурс] // <http://ru-patent.info/24/56/2456693.html> (дата обращения: 24.06.2013).
7. Kicelbick G. Surface-modified nanoparticles as building blocks for hybrid materials // Progr. Polym. Sci. – 2003. – Edition 28. – С. 83–87.
8. Kwade Arno. Determination of the most important grinding mechanism in stirred media mills by calculating stress intensity and stress number // Powder Technology. – 1999. – Edition 105. – P. 382–388.
9. Material Safety Data Sheet. [Электронный ресурс] // http://www.additives-downloads.de/output/ag_download.aspx?file=SDS_DISPBYK_US_en.pdf (дата обращения: 24.06.2013).
10. A Handbook of elementary rheology / Barnes, Howard A. – Aberystwyth, The UK University of Wales Institute of Non-Newtonian Fluid Mechanics, 2000.