

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ НАНОКЛАСТЕРОВ
И НАНОМАТЕРИАЛОВ

УДК 544.773.42

ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СУСПЕНЗИЙ НАНОТРУБОК
ГАЛЛУАЗИТА В ПОЛИДИМЕТИЛСИЛОКСАНЕ

© 2020 г. Н. М. Кузнецов^{a,*}, В. Г. Шевченко^b, С. И. Белоусов^a, С. Н. Чвалун^{a,b}

^a Национальный исследовательский центр “Курчатовский институт”, 123182, Москва, Россия

^b Российская академия наук, Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова, 117393, Москва, Россия

*e-mail: kuz993@yandex.ru

Поступила в редакцию 21.03.2019 г.

После доработки 21.03.2019 г.

Принята к публикации 09.04.2019 г.

Методом диэлектрической спектроскопии изучены частотные зависимости электрической проводимости, а также истинной и мнимой составляющих диэлектрической проницаемости суспензий полидиметилсилоксанового масла, наполненного нанотрубками галлуазита с различным содержанием воды. Анализ частотных зависимостей диэлектрических потерь от температуры позволил оценить энергию активации релаксационных процессов, протекающих в суспензиях. Рассмотрено влияние малого содержания воды на характер наблюдаемых релаксационных процессов.

Ключевые слова: галлуазит, полидиметилсилоксан, электрореологические жидкости, диэлектрическая спектроскопия

DOI: 10.31857/S004445372002020X

Галлуазит – природный алюмосиликат, относящийся к классу глинистых минералов. Морфология галлуазита может быть различна, однако чаще всего это – многослойные нанотрубки с полостью внутри. Трубка представляет собой свернутый алюмосиликатный лист, элементарный слой которого образован тетраэдрической кремнекислородной и октаэдрической алюмогидроксильной сетками [1]. Нанотрубки галлуазита представляют интерес в различных областях современной науки. Нанометровые размеры, специфическая трубчатая форма частиц с полостью внутри и высокое характеристическое отношение позволяют использовать галлуазит в качестве носителей лекарственных препаратов [2–5], основы для катализаторов [6, 7], а также, наряду с другими слоистыми алюмосиликатами [8–10], как наполнитель для полимерных композитов [11–13].

Одни из современных “умных” материалов – электрореологические жидкости, способные изменять свое реологическое поведение под действием электрического поля [14]. Величина электрореологического эффекта зависит от различных параметров: размеров, формы, смачиваемости частиц, вязкости и химической природы дисперсионной среды, а также различий в диэлектрической проницаемости и проводимости наполнителя и среды [15–20].

Дисперсии нанотрубок галлуазита в полидиметилсилоксане низкой молекулярной массы проявляют электрореологический эффект даже при малых концентрациях и демонстрируют возрастание значений предела текучести в электрическом поле – упрочнение перколяционной сетки взаимодействующих частиц. При этом малые количества адсорбированной воды влияют на диэлектрические характеристики суспензий и электрореологический эффект [21–23]. Однако особенности диэлектрических характеристик суспензий нанотрубок галлуазита в полидиметилсилоксане в зависимости от концентрации и влажности наполнителя до сих пор не изучены. Метод широкополосной диэлектрической спектроскопии хорошо зарекомендовал себя при изучении полимерных композитов [8, 24, 25], и может быть применен для изучения структуры слоистых алюмосиликатов в жидкой непроводящей среде [26]. Цель данной работы – изучение температурных зависимостей диэлектрических характеристик суспензий галлуазита низких концентраций в диэлектрической среде, а также оценка влияния малого количества воды на исследуемые параметры.

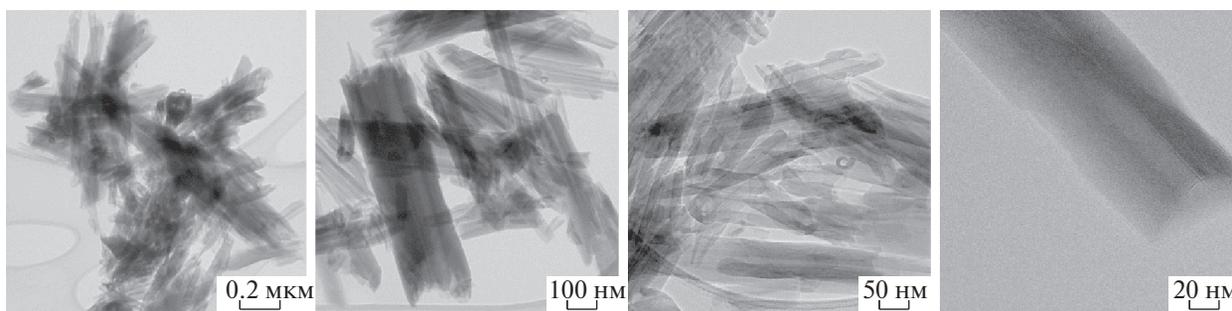


Рис. 1. Морфология галлуазита при различном увеличении.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объекты исследования – суспензии нанотрубок галлуазита в полидиметилсилоксане марка ПМС-100, производитель ООО “Пента Юниор”, Россия. Молекулярно-массовые характеристики ПДМС по данным ГПХ: средневесовая молекулярная масса $M_w = 10700$ Да, индекс полидисперсности 1,8. В качестве наполнителя использовали нанотрубки галлуазита (Halloysite nanoclay), производитель Sigma-Aldrich, США. Концентрация наполнителя в суспензии составляла 1, 2, 4 и 8 мас. %. Суспензии получали механическим смешением на магнитной мешалке Heidolph MR Hei-Tec, 300 об/с с помощью тefлонового перемешивающего элемента в течение 72 ч и последующей ультразвуковой обработкой в ванне Elmasonic S 40 Н, 340 Вт, 37 кГц, в течение 20 мин. Эффект воды оценивали, сравнивая исходный и осушенный наполнитель. Сушку проводили под вакуумом при 60°C в течение 12 ч и далее при 80°C в течение 2 ч.

Изображения высокого разрешения получали с помощью криогенного просвечивающего электронного микроскопа Titan Krios 60–300 (FEI, США), оснащенного корректором сферических aberrаций (CEOS, Германия) и высокочувствительным детектором электронов Falcon II (FEI, США) при ускоряющем напряжении 300 кВ. Образец наносили на медную электронно-микроскопическую сетку с углеродной подложкой и исследовали при температуре жидкого азота, что позволило минимизировать радиационные повреждения и аморфизацию образца во время экспозиции.

Диэлектрические исследования проводили с помощью импеданс-анализатора Novocontrol Alpha-A с диэлектрической ячейкой ZGS Alpha Active Sample Cell с позолоченными дисковыми электродами диаметром 20 мм. Частотный диапазон измерений: 1–10⁶ Гц, температуру изменяли в диапазоне 0–50°C с шагом в 5К, напряжение, подаваемое на электроды, 1 В. Измерения проводили на образцах суспензий и таблетках, приготовленных из порошка наполнителя. Суспензии из-

меряли в жидкостной ячейке BDS1308, состоящей из двух плоских дисковых электродов, чашки из латуни и фторопластовой прокладки. Образец суспензии объемом 0.528 мл заливали в чашку между двумя электродами, разделенными фторопластовым кольцом, расстояние между электродами 2 мм; жидкостную ячейку помещали между электродами ячейки ZGS. Аппроксимацию данных диэлектрической проницаемости проводили линейной комбинацией уравнения Гавриилака – Негами с проводимостью [27]:

$$\epsilon^* = \epsilon_\infty + \frac{\Delta\epsilon}{(1 + (i\omega\tau)^\alpha)^\beta} + i \frac{\sigma_0}{\epsilon_0 \omega^n},$$

где ϵ^* – комплексная диэлектрическая проницаемость; $\Delta\epsilon = \epsilon_s - \epsilon_\infty$, ϵ_∞ и ϵ_s – высокочастотный и низкочастотный пределы электрической восприимчивости; τ – характерное время релаксации; ω – частота; α – параметр, определяемый симметричностью распределения времен релаксации; β – параметр, определяемый шириной спектра; σ_0 – электрическая проводимость, ϵ_0 – диэлектрическая проницаемость; n – показатель степени.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Морфологию частиц галлуазита исследовали методом просвечивающей электронной микроскопии (рис. 1). Микрофотографии демонстрируют высокую полидисперсность наполнителя: нанотрубки с полостью внутри отличаются по размерам толщины стенок, и составляют 30–200 нм в диаметре и 50–800 нм в длину. В табл. 1 приведены значения диэлектрической проницаемости и проводимости для дисперсионной среды и наполнителей при частоте 1 Гц.

Полидиметилсилоксан является диэлектрической жидкостью и демонстрирует низкие значения электрофизических характеристик. Величина диэлектрической проницаемости обоих типов наполнителя (исходного и осушенного) выше на 4 порядка по сравнению с дисперсионной средой. Также существенно, на 5–6 порядков, выше зна-

чения проводимости. Следует отметить, что проводимость осушенной формы несколько ниже, чем исходной с равновесным содержанием воды. Однако количественно это различие невелико. Сравнивая диэлектрические характеристики галлуазита с различными модифицированными монтмориллонитами, также относящимися к классу слоистых алюмосиликатов [26, 28], можно отметить, что значение диэлектрической проницаемости галлуазита всего на порядок ниже, чем у натриевой формы монтмориллонита, при этом проводимость галлуазита ниже в 50 раз. Это различие обуславливает возможность применения галлуазита в качестве наполнителя для электро-реологических жидкостей в более широком диапазоне напряженностей электрического поля по сравнению с натриевой формой монтмориллонита [22, 23, 28].

На рис. 2 приведены частотные зависимости проводимости и диэлектрической проницаемости для суспензий галлуазита, как исходного, так и после сушки при различных концентрациях. Из данных видно, что при наполнении полидиметилсилоксана галлуазитом, в обоих случаях возрастают значения исследуемых параметров. Проводимость возрастает с частотой, аналогично суспензиям монтмориллонитов [26]. Следует также отметить несколько более высокие значения параметров для суспензий с исходным галлуазитом, что, по-видимому, связано с присутствием воды в структуре алюмосиликата. Проводимость суспензий слабо зависит от температуры для всех образцов – наблюдается слабый рост значений при низких частотах для образцов с исходным наполнителем. На частотных зависимостях диэлектрической проницаемости наблюдается слабое уменьшение значений с ростом температуры для обоих типов наполнителя, по сравнению с суспензиями монтмориллонитов, где наблюдался рост значений [26]. Существенное отличие наблюдается на зависимостях для 8 мас. % суспензии с осушенной формой галлуазита: температурная зависимость меняет тенденцию на обратную при частоте ~100 Гц (рис. 3).

Таким образом, существенное влияние адсорбированной на наполнителе воды проявляется при наполнении полимерной среды до 8 мас. %, что подтверждается видом спектров диэлектрических потерь (рис. 4). На температурных зависимостях диэлектрических потерь при наполнении системы выше 4 мас. % появляется ярко выраженный релаксационный переход, положение максимума которого смещается в сторону больших частот с ростом температуры, кроме того, наблюдается рост вклада проводимости. После сушки наполнителя относительные величины диэлектрических потерь ниже, чем для исходной формы, и также изменяется вид зависимостей: вклад проводимости снижается, и на частотной

Таблица 1. Диэлектрические характеристики порошков галлуазита при частоте 1 Гц

Образец	ϵ' , отн. ед.	σ' , См/см
Полидиметилсилоксан	2.31	7.69×10^{-15}
Галлуазит	1.66×10^4	1.19×10^{-8}
Осушенный галлуазит	2.04×10^4	9.50×10^{-9}

зависимости для 8 мас. % суспензии появляется релаксационный переход в области низких частот.

Частотные зависимости диэлектрических потерь были аппроксимированы уравнением Гаврилиака–Негами с проводимостью. На рис. 5 в качестве примера приведены результаты аппроксимации для 8 мас. % суспензий. Наличие релаксационных переходов согласно рассмотренной ранее модели для суспензий монтмориллонитов [26], не может быть отнесено к переходам между слоями внутри отдельной трубки, так как эти расстояния очень малы и времена релаксации выйдут из исследуемого диапазона в область высоких частот, аналогично эксплозивированным пластинам Cloisite Na⁺. Предположительно, наблюдаемые переходы могут быть связаны с переносом заряда внутри трубки, и при больших концентрациях с взаимодействиями частиц и образованием перколяционной сетки [22, 23]. Аппроксимация показывает наличие двух релаксационных переходов также для суспензий 4 мас. % при низких температурах, с последующим смещением второго перехода с температурой в область высоких частот вне диапазона измерений. Сушка наполнителя приводит к смещению первого релаксационного перехода в область более низких частот (более долгие времена релаксации), что может быть связано с уменьшением числа молекул воды, являющихся носителями заряда. Сравнивая результаты для исходного галлуазита с органомодифицированным монтмориллонитом можно отметить смещение релаксационных переходов в область более высоких частот [26]. Наблюдаемые релаксационные процессы термически активированы только при высоких концентрациях (>4 мас. %), что связано с образованием перколяционной сетки. Для 1 мас. % суспензий релаксационный процесс не зависит от температуры – положение максимума постоянно. На рис. 6 в качестве примера приведены зависимости $\lg f_{\max} = f(1/T)$ для релаксационных переходов суспензий, наполненных галлуазитом после сушки при различных концентрациях. Энергия активации не зависит от концентрации и составляет $\sim 24.8 \pm 1.6$ и $\sim 16.9 \pm 1.1$ кДж/моль для осушенной и исходной форм наполнителя. Различие в энергии активации связано с присутствием подвижных молекул воды в исходной форме галлуазита.

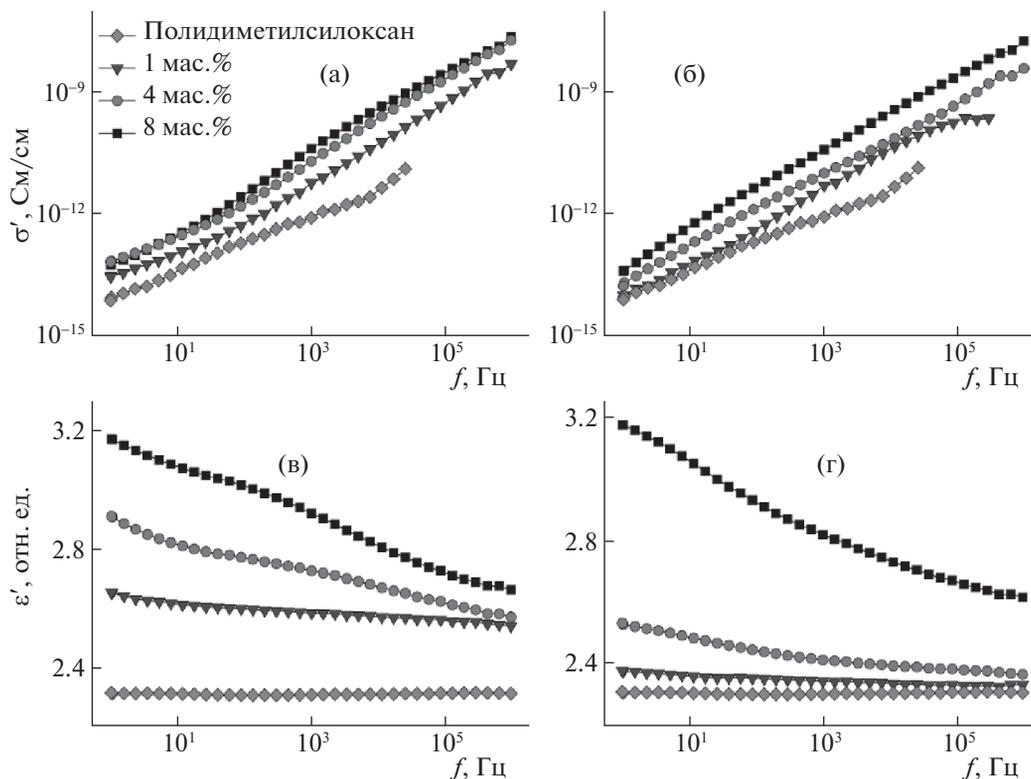


Рис. 2. Частотные зависимости электрической проводимости (а, б) и диэлектрической проницаемости (в, г) для суспензий галлуазита при различных концентрациях: исходного (а, в) и после сушки (б, г). Температура 20°C. Легенда одна для всех графиков.

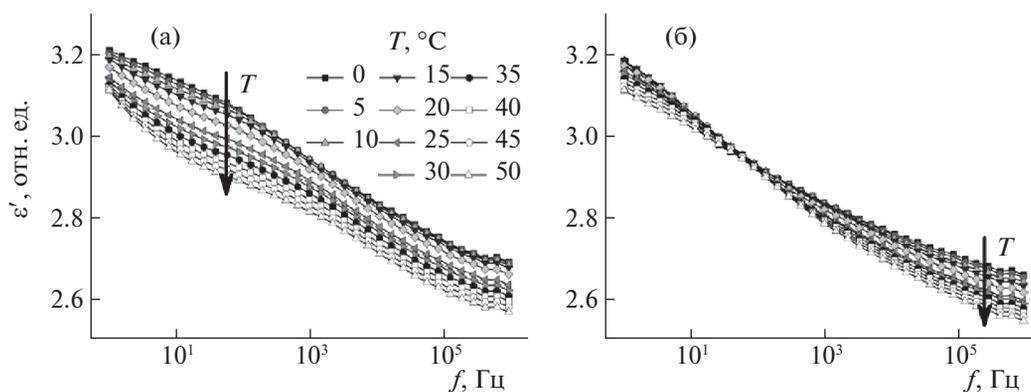


Рис. 3. Частотные зависимости диэлектрической проницаемости 8 мас. % суспензий галлуазита при различных температурах; а – исходный образец, б – после сушки. Легенда одна для всех графиков.

Значение энергии активации релаксационного перехода примерно в ~ 2.5 и ~ 1.7 раза выше (для осушенной и исходной форм соответственно), чем для натриевой формы монтмориллонита, что обусловлено большими расстояниями и кривизной поверхности трубки при взаимодействии частиц галлуазита по сравнению с пластинами [26].

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 18-03-00078 А). Исследование

молекулярно-массовых характеристик полидиметилсилоксана проведено в ЦКП “Центр исследования полимеров ИСПМ РАН”. Авторы благодарят ресурсные центры зондовой и электронной микроскопии “Нанозонд” и электрофизических методов “Электрофизика” НИЦ “Курчатовский институт” за возможность проведения исследований электронной микроскопии и диэлектрической спектроскопии.

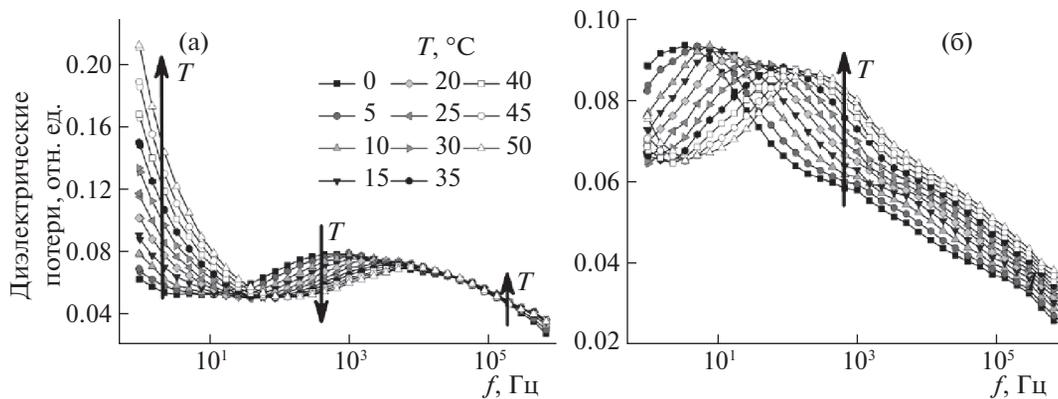


Рис. 4. Частотные зависимости диэлектрических потерь 8 мас. % суспензий галлуазита при различных температурах; а – исходный образец, б – после сушки. Легенда одна для всех графиков.

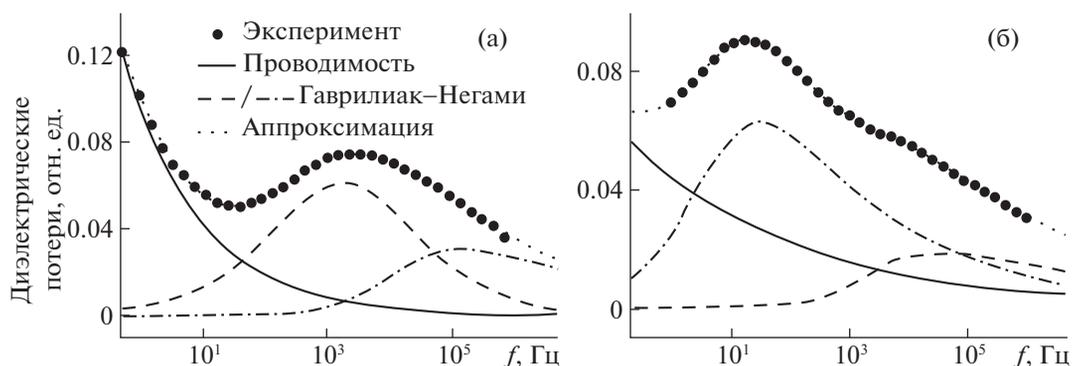


Рис. 5. Аппроксимация данных уравнением Гаврилияка–Негами с проводимостью для 8 мас. % суспензий галлуазита; а – исходной, б – после сушки. Температура 20 °С. Легенда одна для всех графиков.

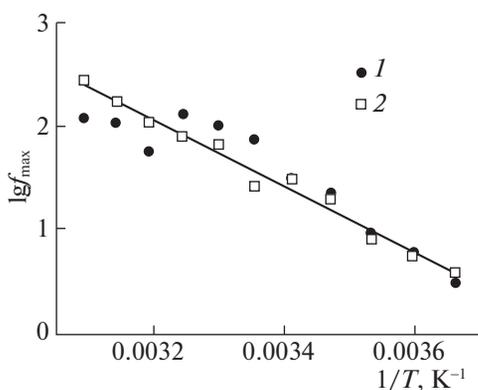


Рис. 6. Температурная зависимость максимумов диэлектрических релаксационных процессов в координатах Аррениуса для 4 (1) и 8 мас. % (2) суспензий галлуазита после сушки.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Joussein E., Petit S., Churchman J. et al. // Clay Miner. 2005. V. 40. P. 383. <https://doi.org/10.1180/0009855054040180>
2. Mitchell M.J., Chen C.S., Ponmudi V. et al. // J. Control. Release. 2012. V. 160. P. 609. <https://doi.org/10.1016/j.jconrel.2012.02.018>
3. Lvov Y., Aerov A., Fakhrullin R. // Adv. Colloid Interface Sci. 2014. V. 207. P. 189. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2013.10.006>
4. Wei W., Minullina R., Abdullayev E. et al. // RSC Adv. 2014. V. 4. P. 488. <https://doi.org/10.1039/c3ra45011b>
5. Kurczewska J., Cegłowski M., Messyasz B., Schroeder G. // Appl. Clay Sci. 2018. V. 153. P. 134. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2017.12.019>
6. Sadjadi S., Heravi M.M., Malmir M. // Carbohydr. Polym. 2018. V. 186. P. 25. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2018.01.023>
7. Chen L., Jia Z., Guo X. et al. // Chem Eng J. 2018. V. 336. P. 748. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.12.044>
8. Cherdyntseva S.V., Belousov S.I., Krashenninnikov S.V. et al. // Nanotechnol. Russ. 2013. V. 8. № 11–12. P. 765. <https://doi.org/10.1134/S1995078013060050>
9. Mauroy H., Plivelic T.S., Suuronen J.-P. et al. // Appl. Clay Sci. 2015. V. 108. P. 19. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2015.01.034>

10. *Malakhov S.N., Bakirov A.V., Dmitryakov P.V., Chvalun S.N.* // Russ. J. Appl. Chem. 2016. V. 89. № 1. P. 165. <https://doi.org/10.1134/S1070427216010262>
11. *Padhi S., Achary P.G.R., Nayak N.C.* // J. Polym. Eng. 2017. V. 38. № 3. P. 271. <https://doi.org/10.1515/polyeng-2017-0075>
12. *Gaaz T.S., Sulong A.B., Kadhum A.A.H. et al.* // Molecules. 2017. V. 22. P. 838. <https://doi.org/10.3390/molecules22050838>
13. *Terzopoulou Z., Papageorgiou D.G., Papageorgiou G.Z., Bikiaris D.N.* // J. Mater. Sci. 2018. V. 53. P. 6519. <https://doi.org/10.1007/s10853-018-1993-1>
14. *Kwon S.H., Piao S.H., Choi H.J.* // Nanomaterials. 2015. V. 5. P. 2249. <https://doi.org/10.3390/nano5042249>
15. *Cheng Y., Guo J., Liu X. et al.* // J. Mater. Chem. 2011. V. 21. P. 5051. <https://doi.org/10.1039/C0JM03378B>
16. *Agafonov A.V., Kraev A.S., Ivanova O.S. et al.* // Rheologica Acta. 2018. V. 57. P. 307. <https://doi.org/10.1007/s00397-018-1076-x>
17. *Akhavan J.* // Proc. Inst. Mech. Eng. Part G J. Aerosp. Eng. 2007. V. 221. № 4. P. 577. <https://doi.org/10.1243/09544100JAERO142>
18. *Hong Y., Wen W.* // J. Intell. Mater. Syst. Struct. 2015. V. Special, P. 1. <https://doi.org/10.1177/1045389X15596623>
19. *Ma N., Dong X.* // J. Wuhan Univ. Technol. Sci. Ed. 2017. V. 32. № 4. P. 854. <https://doi.org/10.1007/s11595-017-1679-6>
20. *Davis L. C.* // J. Appl. Phys. 1992. V. 72. № 4. P. 1334. <https://doi.org/10.1063/1.351743>
21. *Rozynek Z., Zacher T., Janek M. et al.* // Appl. Clay Sci. 2013. V. 77–78. P. 1. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2013.03.014>
22. *Kuznetsov N.M., Belousov S.I., Bessonova N.P., Chvalun S.N.* // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2018. V. 61. № 6. P. 41. <https://doi.org/10.6060/tcct.20186106.5682>
23. *Kuznetsov N.M., Stolyarova D.Yu., Belousov S.I. et al.* // Express Polym. Lett. 2018. V.12. P. 958. <https://doi.org/10.3144/expresspolymlett.2018.82>
24. *Sun W., Li L., Stefanescu E.A. et al.* // J. Non Cryst. Solids. 2015. V. 410. P. 43. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2014.11.030>
25. *Afanas'eva N.V., Gubanova G.N., Romashkova K.A. et al.* // POLYM. SCI. SER A+. 2016. V. 58. № 6. P. 956–967. <https://doi.org/10.1134/S0965545X16060018>
26. *Kuznetsov N.M., Shevchenko V.G., Stolyarova D.Yu. et al.* // J. Appl. Pol. Sci. 2018. V.135. P. 46614(9). <https://doi.org/10.1002/APP.46614>
27. *Блайт Э.П., Блур Д.* Электрические свойства полимеров / пер. с англ. под ред. В.Г. Шевченко. М.: ФИЗМАТЛИТ, 2008. 376 с.
28. *Stolyarova D.Yu., Kuznetsov N.M., Belousov S.I., Chvalun S.N.* // J. Appl. Pol. Sci. 2019. V. 136. P. 47678 (9). <https://doi.org/10.1002/APP.47678>