

УДК 532:135

Л. С. ЕЩЕНКО, Е. В. КОРОБКО,
Н. А. БЕДИК

ПОЛУЧЕНИЕ ВЫСОКОДИСПЕРСНОГО ГИДРАТИРОВАННОГО ОКСИДА АЛЮМИНИЯ КАК НАПОЛНИТЕЛЯ ЭЛЕКТРОРЕОЛОГИЧЕСКИХ СУСПЕНЗИЙ

ВВЕДЕНИЕ

Применение электрореологических суспензий (ЭРС) для различных технических целей весьма перспективно, в частности, они смогут заменить часть используемых жидкостей для гидравлических систем. Возможность управления в широком диапазоне вязкопластичными свойствами, с одной стороны, и простота изготовления индуктора электрического поля — с другой, позволяет создавать легкие и надежные вибро- и шумопоглощающие конструкции, использующие ЭРС как составной элемент. Уже разработаны и внедряются различные гидравлические устройства на основе ЭРС, такие как гидроприводы роботов, тормоза, клапаны без движущихся деталей и др. Однако, несмотря на заманчивые перспективы гибкого управления течением электрочувствительных сред, последние до сих пор не получили значительного применения. Отчасти это объясняется отсутствием достаточно эффективных рецептов электрореологических композиций, по своим эксплуатационным свойствам удовлетворяющих запросу пользователей в широком диапазоне изменения внешних параметров (температуры, влажности и т. д.).

Обычные электрореологические суспензии состоят из твердых частиц дисперсной фазы, непроводящей жидкости и, при необходимости, добавок ПАВ и активаторов. Дисперсная фаза выполняет главную роль в обеспечении высокого реологического отклика на электрическое воздействие. Известно, что диэлектрическая проницаемость и поверхностная проводимость твердых частиц должны быть существенно выше, чем у дисперсионной среды [1, 2]. Благодаря этому при наложении электрического поля на границе раздела фаз возникает разность потенциалов. Частицы наполнителя поляризуются, что приводит к формированию двойного электрического слоя и ориентации электрических моментов частиц вдоль силовых линий поля. Вследствие взаимодействия поляризованных частиц между электродами формируются мостиковые структуры. Дисперсной фазой могут служить водосодержащие соединения, такие как гидратированные оксиды металлов, алюмосиликаты, силикагель, аэросил, диатомит и др. Одним из перспективных и малоизученных направлений создания высокоэффективных электрореологических суспензий является использование в качестве дисперсной фазы высокодисперсных материалов. В этой связи особое внимание привлекают гидратированные оксиды металлов, в частности алюминия.

Согласно литературным данным [3] из всех известных оксидов и гидроксидов алюминия устойчивые гидрозоли образует только кристаллический

оксигидроксид γ - AlOOH (бемит). Ранее [4] было высказано предположение, что молекулы воды, локализованные в межслоевом пространстве решетки бемита, являются активаторами частиц дисперсной фазы, создавая ее повышенную проводимость. Исходя из этого, целью данной работы явилось получение наполнителей ЭРС на основе высокодисперсного пептизированного и непептизированного псевдобемита, в котором вода является активатором и способствует проявлению электрореологического эффекта.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Гидратированные оксиды алюминия, в частности псевдобемит, получали золь-гель методом, основой которого является процесс гидролитической поликонденсации гидроксо соединений алюминия, приводящий к образованию полиядерных гидроксокомплексов, агрегация которых приводит к формированию зародышей и появлению частиц малых размеров. Гидратированный оксид алюминия получали путем осаждения с использованием растворов сульфата алюминия и гидроксида аммония. Значение pH в процессе синтеза было постоянным и составляло 9,0—9,2. Образовавшуюся гелеобразную массу подвергали старению в гидротермальных условиях при температуре 100 °C в течение 10—12 ч. В результате старения происходило разделение твердой и жидкой фазы, т. е. образовывался осадок, который отделяли от жидкой фазы фильтрованием, затем его отмывали от сульфат-ионов. Часть осадка сушили при 80 °C до постоянной массы, а часть пептизировали. Пептизацию осуществляли путем добавления к осадку раствора кислоты (HCl или H_3PO_4) в мольном соотношении кислота: Al_2O_3 , равном 1 : 10, после чего смесь тщательно перемешивали, выдерживали в течение 10—12 ч и сушили. После сушки образцы измельчали и просеивали. Некоторые образцы подвергали механической активации в планетарной мельнице марки Pulverisette 6 фирмы FRITSCH. Содержание Al_2O_3 в полученных гидратированных оксидах алюминия анализировали по известным методикам [5]. Общее содержание воды, присутствующей в образцах, определяли их термообработкой при 800 °C. При определении истинной плотности в качестве рабочей жидкости применяли бензол, навеска образца составляла 0,5—0,7 г, объем пикнометра — 3 см³.

Идентификацию продуктов синтеза и определение их фазового состава осуществляли с помощью дифрактометра 08 Advance фирмы «Bruker» AXS (Германия), исследование размеров и формы частиц выполняли методом электронной микроскопии с использованием сканирующего электронного микроскопа «Jeol JSM — 5610LV». Инфракрасные спектры регистрировали с помощью ИК-Фурье спектрометра NEXUS компании NICOLET (США). Образцы готовили прессованием таблеток с KBr.

Полученные высокодисперсные гидратированные оксиды алюминия с различным содержанием H_2O использовали в качестве дисперсной фазы для приготовления суспензий. Дисперсионной средой служило трансформаторное масло, обладающее необходимыми свойствами: неполярностью, нетоксичностью, высоким электрическим сопротивлением, диэлектрической проницаемостью $\epsilon = 2,3$, максимумом диэлектрических потерь на частоте 10 Гц,

пробойным напряжением 50 кВ/см, доступностью. Содержание частиц дисперсной фазы во всех случаях составляло 20 масс. %. Поскольку дисперсионная среда для всех образцов была одна и та же, то отличие в проявлении электрореологического (ЭР) эффекта связано только с различной ЭР-активностью наполнителей. Под последней понимается способность к увеличению эффективной вязкости в электрическом поле. Сравнительную оценку ЭР-активности суспензий на основе полученных образцов проводили по значениям эффективной вязкости:

$$\eta = \frac{\tau}{\dot{\gamma}} = \frac{\tau_0 + \mu \dot{\gamma}}{\dot{\gamma}}.$$

Экспериментальную оценку ЭР-активности ЭРС проводили в диапазоне скоростей сдвига 1,5—674,9 с⁻¹ на ротационном вискозиметре «Реотест» с рабочим узлом соосно-цилиндрического типа с радиальным зазором между цилиндрами, равным 0,7 мм, модифицированным для подачи электрического поля от специально разработанного источника высокого напряжения в диапазоне напряжений 0—2,5 кВ. Для измерения тока в зазоре между цилиндрами использовали миллиамперметр М1109.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Установлено, что свежееосажденные осадки, полученные путем гидролиза соли алюминия, являются рентгеноаморфными. После их старения рентгенографически идентифицируется незакристаллизованная фаза гелеобразного псевдобемита состава $\text{AlOOH} \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Структура псевдобемита идентична структуре бемита состава AlOOH или $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Согласно [6] псевдобемит имеет слоистую структуру, слои которой образованы двойными полимерными молекулами; взаимодействие слоев обеспечивается водородными связями, в межслоевом пространстве находится сверхстехиометрическая вода. Количество сверхстехиометрической воды (n) может изменяться в зависимости от условий получения псевдобемита.

Согласно экспериментальным данным, остаточное содержание воды в образцах псевдобемита, высушенных при 80 °С, включая и химически связанную воду в виде ОН-групп, составляет 2,7—3,0 моля на 1 моль Al_2O_3 . Сушка образцов псевдобемита при 100 °С сопровождается потерей массы образцов с отщеплением 0,50—0,75 моля H_2O . Следовательно, доля воды, локализованной, в основном, в межслоевом пространстве структуры, составляет 1,0—1,25 моля по отношению к 1 молю Al_2O_3 . Удаление сверхстехиометрической воды происходит в интервале 100—300 °С, при этом структура псевдобемита сохраняется. Нагревание псевдобемита свыше 300 °С связано с отщеплением химически связанной воды и образованием оксида алюминия.

Из анализа ИК-спектров псевдобемита следует, что в области деформационных колебаний молекул воды присутствует полоса 1625—1630 см⁻¹, которая оказывается достаточно термоустойчива и исчезает в спектрах образцов, нагретых выше 150 °С. Кроме того, в ИК-спектре имеется широкая

полоса в области $3400\text{--}3450\text{ см}^{-1}$, которая обусловлена валентными колебаниями ОН-групп в молекулах H_2O , связанных водородной связью. Следовательно, на основании данных ИК-спектров можно полагать, что сверхстехиометрическая вода в гелеобразном псевдобемите связана водородными мостиками в межслоевом пространстве решетки бемита, что отмечалось и ранее [6]. Термической дегидратацией псевдобемита получены образцы наполнителя для ЭРС, содержащие как только межслоевую и химически связанную воду (образцы № 1 и 5, табл.), так и дополнительно адсорбированную (образец № 2, табл.).

Содержание H_2O в образцах пептизированного псевдобемита, термообработанных при одинаковых условиях, несколько различается в зависимости от типа использованной кислоты-пептизатора (табл.). Это может быть обусловлено тем, что фосфат-анионы, в отличие от хлорид-иона, обладают комплексообразующей способностью, в результате чего возможно формирование акваалюмофосфатных комплексов, термически устойчивых в интервале исследуемых температур.

Дисперсный состав полученных образцов — как наполнителей ЭРС — несколько различается в зависимости от условий их получения (табл.). Пептизированные образцы имеют дисперсный состав, близкий к монодисперсному: на долю частиц с диаметром, равным $1,0\text{ мкм}$ и менее, приходится около $90,0\%$; преобладающий диаметр частиц непептизированных образцов составляет примерно $1,7\text{ мкм}$. В таблице представлена характеристика гидратированных оксидов алюминия, исследованных в качестве дисперсной фазы электрореологических суспензий.

**Условия получения и характеристика образцов
псевдобемита как наполнителей ЭРС**

№ образца	Условия получения				Характеристика образцов			
	Температура термообработки	Продолжительность термообработки, мин	Пептизатор	Концентрация $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, моль	Химический состав	Истинная плотность, г/см^3	Удельная поверхность, $\text{м}^2/\text{г}$	Средний размер частиц, мкм
1	150	15	—	1	$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 1,55\text{H}_2\text{O}$	2,34	220	1,66
2	100	180	—	1	$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$	2,60	204	1,70
3	150	10	H_3PO_4	1	$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 1,78\text{H}_2\text{O}$	2,30	245	1,38
4	150	10	HCl	1	$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 1,51\text{H}_2\text{O}$	2,72	235	1,35
5	150	15	—	0,5	$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 1,49\text{H}_2\text{O}$	2,40	236	1,49
6*	150	10	—	1	$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 1,78\text{H}_2\text{O}$	2,32	231	1,60

* Образец подвергался механической активации.

На рис. 1 приведены кривые течения ЭРС на основе образца № 5. Видно, что в отсутствие электрического поля кривая течения может быть описана стандартной реологической моделью Балкли — Гершеля: $\tau = \tau_0 + \mu \dot{\gamma}^n$ с заметным пределом текучести τ_0 .

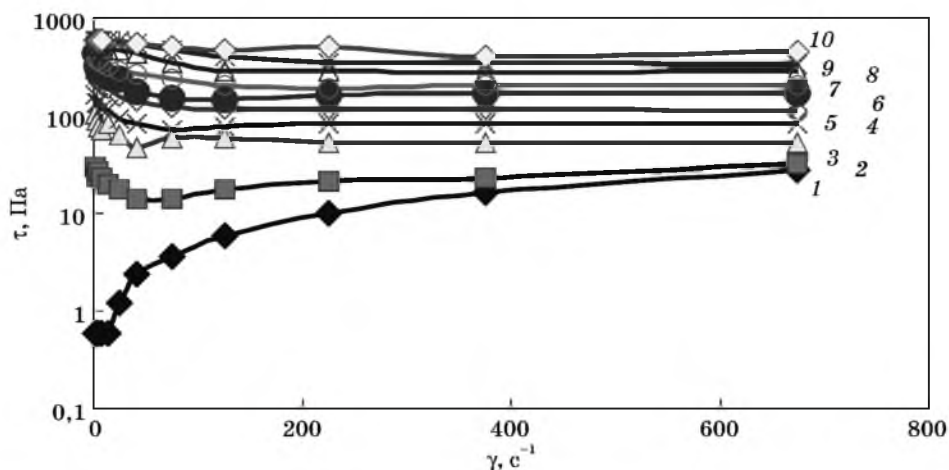


Рис. 1. Зависимость напряжения сдвига от скорости сдвига ЭРС на основе образца № 5:

1 — $E = 0$ кВ/мм; 2 — 0,8; 3 — 1,5; 4 — 1,9; 5 — 2,3;
6 — 2,6; 7 — 3,0; 8 — 3,4; 9 — 3,8; 10 — 4,2

Воздействие электрического поля приводит к резкому увеличению значений τ_0 . С повышением напряженности поля τ_0 возрастает. Значения напряжения сдвига несколько снижаются при увеличении скорости сдвига до 125 с^{-1} . При дальнейшем увеличении $\dot{\gamma}$ напряжение сдвига практически не меняется. Поэтому прирост напряжения сдвига ЭРС в электрическом поле при высоких скоростях сдвига слабее, чем при низких.

Зависимость эффективной вязкости и плотности тока от напряженности электрического поля для ЭРС представлена на рис. 2, 3. Наибольшая ЭР-активность (эффективная вязкость увеличивается до $14 \text{ Па}\cdot\text{с}$) характерна для образца № 5 состава $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 1,49\text{H}_2\text{O}$ (общее содержание воды — $20,89 \%$). Несколько более низкий эффект ($8,4$ и $9,8 \text{ Па}\cdot\text{с}$) наблюдается у образцов № 6 и № 1, содержащих $23,91$ и $21,47 \%$ воды соответственно. Значения силы тока у образцов № 5, 6 и 1 составляют от $0,55$ до $13,1 \text{ }\mu\text{A}/\text{см}^2$ при $E > 2 \text{ кВ}/\text{мм}$ (рис. 3).

Самую низкую ЭР-активность (эффективная вязкость увеличивается до $1,7 \text{ Па}\cdot\text{с}$) проявила суспензия на основе образца № 2, содержащего $30,61 \%$ H_2O . У этой суспензии также были отмечены самые высокие значения величины силы тока — порядка $52 \text{ }\mu\text{A}/\text{см}^2$ при $E < 1 \text{ кВ}/\text{мм}$ (рис. 3). Следует отметить, что при $E = 0,75 \text{ кВ}/\text{мм}$ значения η данного образца выше, чем у остальных образцов. Однако приложение более высоких полей к данной ЭРС невозможно из-за превышения пороговых значений проводимости.

Значения эффективной вязкости суспензий на основе образцов № 3 и 4 лежат в диапазоне значений $3,5\text{--}4,6 \text{ Па}\cdot\text{с}$. Наибольшие значения величины силы тока у образца № 3 — $14,7 \text{ }\mu\text{A}/\text{см}^2$, а у образца № 4 — $40 \text{ }\mu\text{A}/\text{см}^2$. Реологическое поведение в поле суспензий на основе этих образцов отличается неустойчивостью.

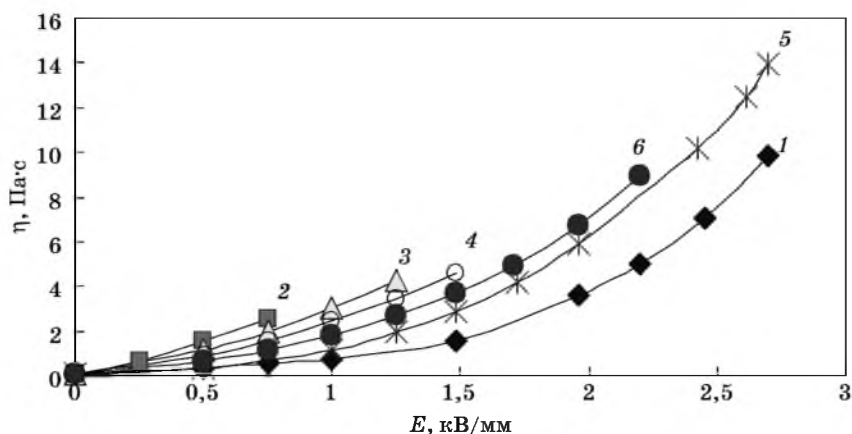


Рис. 2. Зависимость эффективной вязкости ЭРС на основе гидратированного оксида алюминия от напряженности электрического поля, скорость сдвига $41,7 \text{ с}^{-1}$:
1 — образец № 1; 2 — № 2; 3 — № 3; 4 — № 4; 5 — № 5; 6 — № 6

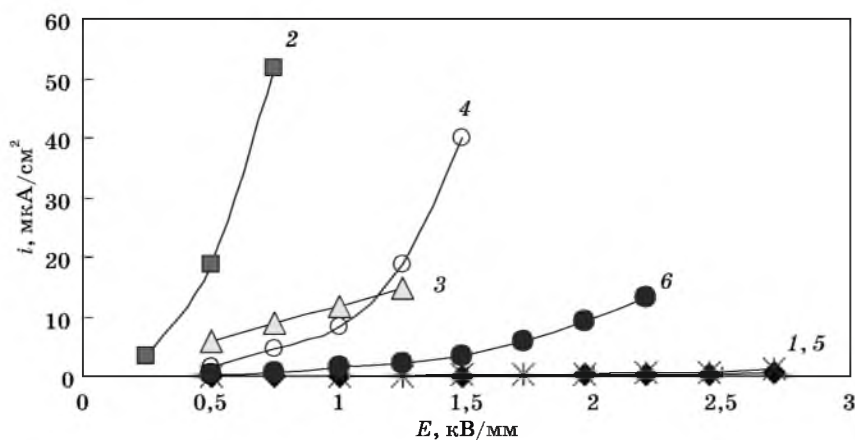


Рис. 3. Зависимость плотности тока ЭРС на основе гидратированного оксида алюминия от напряженности электрического поля, скорость сдвига $41,7 \text{ с}^{-1}$:
1 — образец № 1; 2 — № 2; 3 — № 3; 4 — № 4; 5 — № 5; 6 — № 6

Различие в проявлении ЭРЭ суспензиями на основе гидратированных оксидов алюминия, несмотря на схожесть их химического, фазового, дисперсного состава, можно объяснить следующим. Образцы № 1 и № 5 получены осаждением из 1 М и 0,5 М растворов сульфата алюминия с последующими стадиями старения, сушки, термообработки при 150°C , измельчения. Количество сверхстехиометрической воды, локализованной в межслоевом пространстве псевдобемита, одинаково и составляет около 0,5 моля H_2O на моль

Al_2O_3 . Образцы имеют близкую истинную плотность, но несколько отличаются удельной поверхностью и, следовательно, средним размером частиц (табл.). Исходя из предположения о протолитической диссоциации в электрическом поле молекул H_2O , локализованных в межслоевом пространстве и имеющих водородные связи, можно полагать, что при одинаковой степени протолитической диссоциации величина заряда единицы поверхности всех коллоидных частиц образцов № 1 и № 5 будет примерно одинаковой, что проявляется в близком ЭР-эффекте суспензий.

Анализ образцов № 2 и 4 как наполнителей ЭРС показал, что между собой они отличаются количеством молей H_2O , образец № 2 дополнительно содержит адсорбированную воду. Кроме того, образец № 4 пептизирован HCl и, согласно данным [7], на его поверхности концентрация адсорбированных протонов H^+ может быть практически равна концентрации протонов в растворе. Так как одна коллоидная частица бемита содержит $\sim 10^4$ атомов алюминия [8], то вследствие пептизации, а также протолитической диссоциации молекул воды на поверхности появляется избыточный положительный заряд. Наличие избыточных протонов возможно и на поверхности образца № 2, который содержит 1,5 моля сверхстехиометрической воды, из которой около 1 моля приходится на долю свободной H_2O . По всей вероятности, данный факт и является причиной низкого прироста η на фоне нестабильного поведения и высоких величин силы тока.

Реологические свойства ЭРС, полученных с использованием образцов № 3 и № 6, отличаются как по приросту эффективной вязкости, так и по величине силы тока в пределах исследуемой напряженности. Образцы № 3 и № 6 имеют одинаковое количество сверхстехиометрической воды, равное $\sim 0,8$ моля (табл.). В то же время образец № 3 пептизирован фосфорной кислотой, образующей с ионами алюминия устойчивые комплексные соединения, в которых может участвовать и межслоевая вода, что существенно изменяет химические свойства поверхности наполнителя. Как следует из рис. 2, для ЭРС, содержащей в качестве наполнителя образец № 6, характерен довольно высокий прирост η , но при этом течение происходит в неустойчивом предстационарном режиме. Поскольку данный образец в ходе его приготовления подвергался механической активации, то можно полагать, что энергетическое и геометрическое состояние молекул воды в составе псевдобемита изменено.

ВЫВОДЫ

1. Установлено, что ЭРС на основе высокодисперсного псевдобемита, содержащего межслоевую воду, проявляют высокий электрореологический эффект и обладают суспензионной устойчивостью.

2. Показано, что суспензии на основе пептизированных образцов отличаются нестабильным поведением и низкими значениями прироста эффективной вязкости на фоне высоких значений силы тока, что обусловлено наличием на поверхности частиц дисперсной фазы избыточной концентрации ионов водорода.

3. Отмечено, что присутствие в образцах наполнителей, кроме межслоевой и химически связанной, дополнительно адсорбированной воды, также приводит к снижению ЭР-эффекта из-за превышения пороговых значений проводимости.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Hao Tian* // *Advances in Colloid and Interface Science*. 2002. Vol. 97. P. 1—35.
2. Электрореологический эффект / Под ред. А. В. Лыкова. Минск: Наука и техника, 1972. 176 с.
3. Назаров В. В., Павлова-Веревкина О. Б. // *Коллоидный журнал*. 1998. Т. 60. С. 797—807.
4. Коробко Е. В., Ещенко Л. С., Бедик Н. А., Жук Г. М. // *Коллоидный журнал*. 2007. Т. 69. С. 201—205.
5. Шарло Г. Методы аналитической химии. Количественный анализ. М.: Химия, 1966. 976 с.
6. Линсен Б. Г. Строение и свойства адсорбентов и катализаторов, М.: Мир, 1973. С. 196.
7. Соколов Н. Д., Вайнштейн Б. К., Озеров Р. П. Водородная связь, М.: Наука, 1964. С. 26, 73.
8. Захарченя Р. И. // *Коллоидный журнал*. 1993. Т. 55. С. 54—59.