

УДК УДК 539.3:534.1

НАНОМЕХАНИКА ЭЛЕКТРОРЕОЛОГИЧЕСКИХ СУСПЕНЗИЙ С ПОЛИМЕРНОЙ ДИСПЕРСНОЙ ФАЗОЙ. КВАНТОМЕХАНИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

С.М. Никитин, Е.А. Никитина, Ю.Н. Карнет

Аннотация

Микроскопическое строение и механические свойства электрореологических жидкостей в электрическом поле исследовались в рамках компьютерного квантовомеханического моделирования. В качестве частиц твердой фазы рассматривались модифицированные полиимиды. Моделирование проводилось для электрических полей с различной напряженностью. Микроскопические характеристики сдвиговой деформации (модуль сдвига) электрореологических жидкостей рассматривались при варьировании химического строения дисперсной фазы, диэлектрической проницаемости вязкой среды, величины сдвиговой деформации, концентрации диэлектрических частиц твердой фазы.

Ключевые слова: электрореологические жидкости, квантовомеханическое моделирование, полиимиды, сдвиговая деформация.

Введение

В работе выполнено квантовомеханическое моделирование структуры и реологических свойств электрореологических (ЭР) жидкостей, в которых в качестве твердой фазы были взяты модифицированные ароматические полиимиды с мономерным звеном, представленном на рис. 1. Здесь R – диаминная, а Q – диангидридная компоненты мономерного звена полиимида. Модификация этих полимерных частиц дает возможность регулировать электрореологические свойства дисперсных систем на их основе. Подбор диаминной и диангидридной частей полиимидов проводился с помощью компьютерного эксперимента, в котором исследовалась сдвиговая деформация суспензии в электрическом поле различной напряженности с учетом атомно-молекулярной структуры частиц твердой фазы.

Путем модифицирования полиимидных частиц можно варьировать их полярность, поляризуемость, жесткость структуры. При этом в компьютерном эксперименте (что значительно проще, чем в реальном эксперименте) подбирались оптимальные активные группы в составе полиимида, ответственные за эффективность поляризации твердой фазы ЭР-суспензии в электрическом поле, а также за подвижность его цепей, регулирующие адгезионные свойства.

При выборе диаминной и диангидридной компонент при моделировании исходили из следующих соображений. Введение более полярных диаминных групп, содержащих фрагменты $-\text{SO}_2$, $-\text{C}(\text{CF}_3)_2$, должно увеличивать полярность и поляризуемость молекулы полиимида. Чем выше полярность и поляризуемость молекулы, тем более эффективным твердым наполнителем она выступает для ЭР-суспензии. Введение более гибких длинных фенокси групп в диангидридную компоненту должно приводить к повышению подвижности полимерных цепей полиимида. Взаимодействие между цепями полиимидов в значительной мере обусловлено жесткостью их полимерной цепи и наличием симметрично расположенных полярных

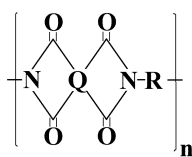


Рис. 1. Структура полимера полиимида

карбонильных групп. Поэтому введение в цепь шарнирных групп, таких как $-O-$, $-CH_2-$, а также объемных бензольных группировок приводит к ослаблению этого взаимодействия. Снижение когезионного взаимодействия, по всей видимости, приводит к увеличению седиментационной стойкости ЭР-суспензии за счет меньшей плотности материала твердой фазы и снижения агрегирования частиц.

Методика моделирования

Расчет проводился в рамках полуэмпирического метода NDDO с применением оригинального пакета полуэмпирических квантовохимических программ NDDO/sp-spд [1]. При этом использовалось кластерное приближение, в котором нанодисперсные частицы ЭР-жидкости моделировались в явном (молекулярном) виде, а вязкая среда моделировалась в континуальном приближении. Такая континуальная модель COSMO (Conductor-Like Screening Model) реализована в используемом нами пакете NDDO/sp-spд. Метод COSMO предполагает представление среды, окружающей частицу, как континуум, для которого решается мультипольная зарядовая задача взаимодействия на границе полости, окружающей частицу с использованием уравнения Пуассона, что позволяет рассчитать в рамках квантовой механики свойства частицы в вязкой среде. Эта модель позволила рассматривать вязкую среду с переменной диэлектрической проницаемостью, что и было осуществлено в настоящей работе. Расчеты проводились для высокой, умеренно низкой и низкой диэлектрических проницаемостей вязкой фазы (этанол: $\epsilon = 24.55$, дихлорэтан: $\epsilon = 10.36$ и диэтиловый эфир: $\epsilon = 4.35$). Ранее такая методика с успехом применялась при исследовании механических свойств композиционных материалов [2, 3].

В ходе компьютерного моделирования рассматривались микроскопическое строение и механические свойства в электрическом поле фрагментов девяти ЭР-суспензий, твердая фаза которых состояла из модифицированных полиимидов в различных сочетаниях Q и R. Модельными частицами твердой фазы в каждом случае являлись олигомеры полиимида, состоящие из двух мономерных звеньев. Такой выбор модельных частиц твердой фазы закономерен, потому что позволяет описать локальные взаимодействия фрагментов цепей полиимидов, учитывать их жесткость/гибкость и полярность/поляризуемость. Вместе с тем, используя различное число таких частиц, расположенных в произвольном положении друг относительно друга и помещенных в вязкую жидкость с заданной диэлектрической проницаемостью (рассматриваемую в континуальном приближении), можно строить и рассчитывать за разумное вычислительное время составной кластер, моделирующий элемент объема реальной ЭР-жидкости с различными концентрациями твердой компоненты. Расчеты такого составного кластера реальны как для свободного состояния, так и для случая наложения электрических полей и деформаций.

Моделирование ЭР-эффекта для каждой исследуемой суспензии полиимида состояло из четырех этапов.

Сначала было выполнено построение и оптимизация структуры девяти олигомеров полиимидов. Мы обозначили их как 1а, 1б, 1с, 2а, 2в, 2с, 3а, 3в, 3с.

Затем была построена исходная микроскопическая модель элемента объема ЭР-жидкости, которая представляла собой сложный кластер, состоящий из различного числа частиц олигомеров полиимидов в вязкой континуальной среде. Такие исходные структуры были получены для всех девяти рассматриваемых моделей полиимидов с числом частиц 5, 10, 15 для того, чтобы моделировать элемент объема ЭР-сuspензии с разными концентрациями твердой фазы. Максимальный размер рассмотренной составной модели имел линейные размеры 80–100 Å. Таким образом, рассчитанные в работе величины можно экстраполировать к реальным наноразмерным континуальным характеристикам. Минимизация ее структуры в квантовомеханическом расчете проводилась с учетом растворителя в отсутствие электрического поля.

На третьем этапе было выполнено введение электрического поля, которое создавалось двумя плоскостями, помещенными так, что все молекулярные системы оказывались строго между ними. В настоящей работе применялись электрические поля с разными напряженностями 2, 4 и 6 В/нм.

Пространственное строение всех рассматриваемых модельных составных кластеров вновь оптимизировалось уже в присутствии электрического поля. В качестве жидкой фазы рассматривались жидкости (в континуальном приближении) с высокой, средней и низкой диэлектрическими проницаемостями ($\epsilon \sim 4, 10, 25$).

На этом этапе моделирования определялось изменение микроструктуры модельных комплексов и рассчитывались зависимости энергий взаимодействия олигомеров полиимидов (рассчитанных на единицу объема сuspензии) от напряженности электрического поля для каждой из рассмотренных континуальных жидкостей.

Было получено, что при росте электрического поля с 0 до 6 В/нм диэлектрические ЭР-частицы структурируются и располагаются в параллельном друг другу положении в ряде цепочек с близкими контактами между частицами. Такие цепочки ориентированы по направлению электрического поля, причем данный эффект наиболее значим для более сильных электрических полей и для вязкой среды с малой (~ 4) и умеренной диэлектрическими проницаемостями (~ 10) и является менее выраженным и даже плохим (при малых электрических полях) для вязкой среды с высокой диэлектрической проницаемостью (~ 25).

На финальном четвертом этапе было проведено моделирование сдвиговой деформации модельного фрагмента ЭР-сuspензии на основе модифицированных полиимидов в электрических полях разной напряженности.

Для каждой из полученных выше структур выбиралась микроскопическая координата сдвиговой деформации, изменение которой позволяло описать требуемую последовательность деформационных состояний модельного фрагмента сuspензии. Микроскопическая координата сдвиговой деформации задавалась описанным выше образом.

Сдвиговое напряжение на каждом шаге определялось как $\sigma = (E - E_0)/V$, где E_0 и E – рассчитанные полные энергии молекулярной системы в недеформированном и деформированном на данном шаге состояниях, а V – объем молекулярной системы, рассчитанный по ван-дер-ваальсовым радиусам ее атомов. По полученным данным вычислялись микроскопические упругие модули сдвига. Сдвиговая деформация (модуль сдвига G) модельного фрагмента ЭР-сuspензии исследовалась в зависимости от различных параметров и условий, а именно от величины сдвиговой деформации, диэлектрической проницаемости вязкой жидкости, величины напряженности электрического поля, а также от химического строения дисперсной фазы и концентрации (числа) диэлектрических частиц твердой фазы.

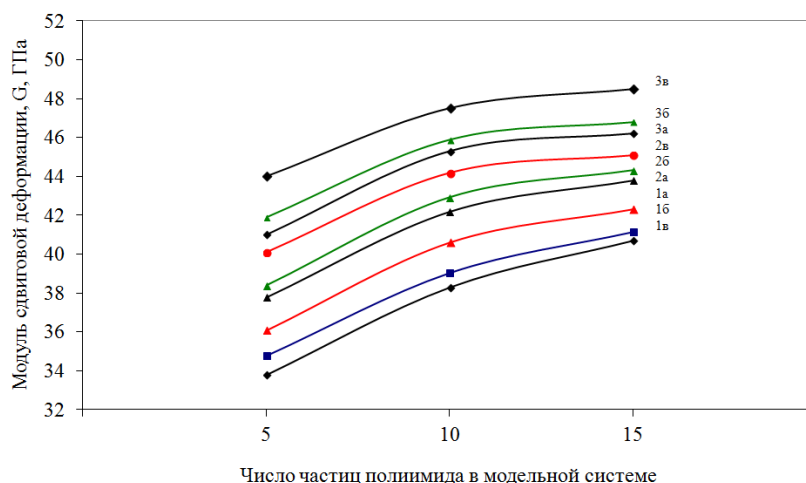


Рис. 2. Зависимость модулей сдвиговой деформации от числа молекул в модели ЭР-сuspензии для всех исследуемых в электрическом поле напряженностью 6 В/нм при сдвиге $\delta l = 0.5 \text{ \AA}$ в растворе с $\epsilon = 4$

Результаты и выводы

Сначала были выявлены оптимальные для проявления ЭР эффекта условия, а именно $\epsilon = 4$, $E = 6 \text{ В/нм}$, $\delta l = 0.5 \text{ \AA}$. При этих условиях исследовалась зависимость модуля сдвига G от числа и вида частиц полиимидного наполнителя сuspензии. Результаты этих расчетов приведены на рис. 2. Согласно проведенному исследованию модифицированные полиимиды были расположены в ряд по возрастающей эффективности их в качестве твердой фазы в ЭР-сuspензиях: $1a < 1б < 1с < 2a < 2в < 2с < 3a < 3в < 3с$ (здесь использованы обозначения различных модифицированных полиимидов, рассмотренных в работе).

Из анализа полученных данных можно сделать вывод о том, что увеличение полярности и поляризуемости диаминой компоненты мономерного звена полиимида в первую очередь сказывается на увеличении прочности ЭР-сuspензии в электрическом поле. Увеличение гибкости молекулы за счет диангидридной компоненты мономерного звена полиимида также улучшает свойства ЭР-сuspензии. Снижение когезионного взаимодействия, по всей видимости, приводит к увеличению седиментационной стойкости ЭР-сuspензии за счет меньшей плотности материала твердой фазы и снижения агрегирования частиц.

В настоящей работе на наноразмерных моделях в рамках квантовомеханического подхода были рассмотрены микроскопические структурные и деформационные характеристики помещенных в электрическое поле фрагментов ЭР-жидкостей на основе модифицированных полиимидов. При этом ЭР-эффект исследовался в зависимости от величины силовой деформации, напряженности электрического поля, диэлектрической проницаемости вязкой среды, концентрации или числа частиц твердой фазы на единицу объема. Было показано, что ЭР-эффект проявляется лучше всего при малых сдвиговых деформациях, малой диэлектрической проницаемости среды и относительно больших напряженностях электрических полей.

При моделировании были получены численные характеристики ЭР-эффекта, такие как модуль сдвиговой деформации, для рассмотренных модельных систем при переходе к высоким концентрациям. Этот модуль стремится к постоянным значениям, близким к аналогичным параметрам для твердотельных материалов.

Главный полученный результат состоит в том, что на основе вычислительного эксперимента была проведена ранжировка модифицированных полиимидов по их эффективности в качестве твердой фазы в ЭР-сuspензиях.

Результаты расчетов приняты в качестве рекомендации для экспериментального синтеза полимерной фазы ЭР-жидкостей на основе модифицированных полиимидов, что позволило существенно облегчить подбор модификаторов и компонентов при химическом синтезе.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (проект № 14-19-01653).

Summary

S.M. Nikitin, E.A. Nikitina, Yu.N. Karnet. Nanomechanics of Electrorheological Suspensions with Polymer Dispersed Phase. Quantum-Mechanical Simulation.

The microscopic structure and mechanical properties of electrorheological fluids in an electric field were investigated by means of quantum-mechanical computer simulation. Modified polyimides were considered as the solid-phase particles. The simulation was performed for electric fields of different intensity. The microscopic characteristics of shear deformation (shear modulus) of the electrorheological fluids were considered by varying the chemical structure of the dispersed phase, dielectric permittivity of a viscous medium, magnitude of the shear strain, and concentration of dielectric particles of the solid phase.

Keywords: electrorheological fluids, quantum-mechanical simulation, polyimides, shear deformation.

Литература

1. Свидетельство № 2009614949 о государственной регистрации программ для ЭВМ «Программный комплекс NDDO/sp-spd для высокоточных полуэмпирических квантово-химических расчетов в sp- и spd-базисах (NDDO/sp-spd)», заявл. от 16.07.2009; зарегистр. 10.09.2009.
2. Яновский Ю.Г., Никитина Е.А., Никитин С.М., Карнет Ю.Н. Компьютерный подбор модификаций наполнителей для получения композиций на основе полимерных матриц с улучшенными механическими свойствами // Механика композиционных материалов и конструкций. – 2014. – Т. 20, № 4. – С. 675–685.
3. Яновский Ю.Г., Никитина Е.А., Никитин С.М., Карнет Ю.Н. Оценки эффекта усиления при наполнении эпоксидных связующих наноразмерными частицами различной природы (компьютерные прогнозы) // Механика композиционных материалов и конструкций. – 2014. – Т. 20, № 1. – С. 34–57.

Поступила в редакцию
01.07.15

Никитин Сергей Михайлович – кандидат химических наук, старший научный сотрудник Научно-исследовательского института ядерной физики имени Д.В. Скобельцина, Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, г. Москва, Россия.

E-mail: nikitin.sergey@gmail.com

Никитина Екатерина Александровна – кандидат химических наук, старший научный сотрудник, Институт прикладной механики РАН, г. Москва, Россия.

E-mail: nikitina.ekaterina@gmail.com

Карнет Юлия Николаевна – кандидат физико-математических наук, ученый секретарь, Институт прикладной механики РАН, г. Москва, Россия.

E-mail: iam@iam.ras.ru