

Modyfikowana dylatancyjna zawiesina ceramiczna

Przedmiotem wynalazku jest dylatancyjna zawiesina ceramiczna zawierająca modyfikator właściwości reologicznych.

Płyny zagęszczane ścinaniem (płyny dylatancyjne, ang. *shear-thickening fluids*, STF) są nienewtonowskimi cieczami, których lepkość zmienia się wraz ze zmianą wartości działających na nie sił ścinających. Gdy wzrasta szybkość ścinania działająca na STF jej lepkość gwałtownie rośnie, poczynając od pewnej granicznej szybkości ścinania, zwanej krytyczną szybkością ścinania. Efekt ten jest odwracalny, tj. po ustaniu działania sił ścinających lub obniżeniu ich wartości lepkość cieczy spada. W związku z tym, że STF zmieniają swoje właściwości pod wpływem czynników zewnętrznych w sposób przewidywalny i odwracalny zaliczane są one do materiałów inteligentnych. Badania nad efektem zagęszczania ścinaniem (in. efektem dylatancyjnym) pokazały, że STF wykazują właściwości tłumiące oraz zdolność do rozpraszania energii. Z płynów zagęszczanych ścinaniem można wykonać materiały elastyczne w stanie spoczynku, które ulegają gwałtownemu usztywnieniu podczas uderzenia, zapewniając ochronę ciała ludzkiego lub pojazdu czy innego urządzenia. Przykładami zastosowania STF są nowoczesne ochraniacze sportowe opisane w patencie US 8,679,047 oraz w artykule Zhang X., Li W., Gong X., The rheology of shear thickening fluid (STF) and the dynamic performance of an STF-filled damper. *Smart Materials and Structures*, 2008, 17”, kamizelki kuloodporne przedstawione w artykułach: Wetzel E.D., Lee Y.S., Egres R.G., Kirkwood K.M., Kirkwood J.E., Wagner N.J., The Effect of Rheological Parameters on the Ballistic Properties of Shear Thickening Fluid (STF) – Kevlar Composites. NUMIFORM 2004; Lee Y., Wetzel E., Egres Jr R., Wagner N., Advanced Body Armor Utilizing Shear Thickening Fluids Army Research Laboratory Aberdeen Proving Ground, 2009 oraz amortyzatory uderzeń znane z patentu US 9,303,709 B2. Płyny zagęszczane ścinaniem można również stosować, jako impregnaty włókien oraz tkanin.

Układy o właściwościach dylatancyjnych otrzymuje się poprzez zdyspergowanie odpowiednio rozdrobnionej fazy stałej w związku organicznym. Fazę stałą stanowią najczęściej krzemionki nano- i mikrometryczne [Lee Y.S., Wagner N.J., *Rheol Acta*, 42, 199–208, 2003; Kang T.J., Hong K.H., Yoo M.R. *Fiber Polym*, 11, 719-724, 2010], rzadziej poli(metakrylan metylu) (PMMA), węglan wapnia, dwutlenek tytanu, kompozycje Al_2O_3 czy

SiC [Ding J., Tracey P., Li W., Peng G., Whitten P.G, Wallace G.G., *Textiles and Light Industrial Science and Technology (TLIST)*, 2, 161-173, 2013]. Do najpowszechniej stosowanych związków organicznych pełniących funkcję fazy ciągłej należą polarne glikole i poliglikole, takie jak: glikol etylenowy (WO2004103231), glikol polietylenowy (EP1897609 i EP2555643), glikol polipropylenowy (WO2009047480), oraz woda. W literaturze patentowej opisane są również masy ceramiczne oparte na mało polarnych związkach organicznych np. na metylocykloheksanolu (US20060231357). Jako osnowy stosuje się również emulsje złożone z mieszaniny poliglikolu etylenowego i oleju silikonowego (US8088443 i EP2324909).

Istotnym parametrem, decydującym o zdolności cieczy zagęszczanych ścinaniem do rozpraszania energii, jest ich skok lepkości (η_m). Im jest on większy, tym lepiej dany materiał absorbuje energię. Przykładami sposobów na zwiększenie wartości skoku lepkości dyspersji zagęszczanych ścinaniem są: zwiększenie zawartości fazy stałej; zastosowanie cząstek fazy stałej o mniejszym rozmiarze i/lub o mniejszym rozrzucie rozmiarów cząstek; zastosowanie cząstek fazy stałej o większej wartości współczynnika kształtu; zastosowanie cząstek fazy ciągłej o większej granicy plastyczności (masie molowej). W większości są to więc sposoby skierowane na modyfikację fazy stałej układu dylatancyjnego.

Podjęte są również badania nad wpływem składu płynów zagęszczanych ścinaniem na ich właściwości reologiczne (Clarke, B., *Rheology of coarsesettlingsuspensions, Trans. Inst. Chem. Eng.*, 1967, 45, 251-256.; Idzkowska, A.; Szafran, M., The effect of nano-SiO₂ particle size distribution on rheological behaviour of shear thickening fluids, *Arch. Metall. Mater.*, 2013, 58, 1322-1326; Wever, D. A. Z.; Polgar, L. M.; Stuart, M. C. A., Picchioni, F.; Broekhuis, A. A., Polymer molecular architecture as a tool for controlling the rheological properties of aqueous polyacrylamide solutions for enhanced oil recovery, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2013, 52, 16993-17005).

Zważywszy, że oddziaływania obecne w dyspersji mają wpływ na jej właściwości reologiczne można stosować dodatki modyfikujące te właściwości. Przykładem jest stosowanie soli alkiloamoniowych Cl-C25, w ilości do 2% wag. w stosunku do fazy stałej, opisane w polskim opisie patentowym PL226564. Dzięki tej modyfikacji uzyskano zawiesinę o obniżonej ilości proszku ceramicznego z zachowaniem oczekiwanego efektu dylatancyjnego.

Celem wynalazku było uzyskanie ceramicznej zawiesiny dylatancyjnej o wysokim skoku lepkości.

Modyfikowana dylatancyjna zawiesina ceramiczna, w której faza stała w ilości od 10 do 65%_{wag.} zdyspergowana jest w fazie ciągłej, którą stanowi glikol poli(oksyetylenowy) (PEG) lub glikol poli(oksypropylenowy) (PPG) według wynalazku charakteryzuje się tym, że zawiera co najmniej jeden modyfikator z grupy estrowych pochodnych glikolu poli(oksyetylenowego) albo glikolu poli(oksypropylenowego), w ilości od 0,5 do 50%_{wag.} w stosunku do masy fazy ciągłej.

Korzystnie fazą stałą zawiesiny jest krzemionka, najkorzystniej o średniej wielkości ziarna od 7 nm do 2,5 μm .

Korzystnie masa molowa PEG lub PPG będącego fazą ciągłą zawiesiny zawiera się w przedziale od 200 do 4000 g/mol.

Korzystnie masa molowa modyfikatora zawiera się w przedziale od 200 do 4000 g/mol.

Korzystnie masa molowa modyfikatora jest większa niż masa molowa glikolu poli(oksyalkilenowego) stanowiącego fazę ciągłą zawiesiny.

Korzystnie modyfikatorem jest dimrówczan lub dioctan lub dipropanian glikolu poli(oksyetylenowego) lub glikolu poli(oksypropylenowego).

Modyfikator można dodać przy sporządzaniu dyspersji lub do gotowej dyspersji, ewentualnie uzupełniając zawartość fazy stałej. W celu lepszego i łatwiejszego rozprowadzenia modyfikatora korzystniej jest proces mieszania przeprowadzać w podwyższonej temperaturze, jednak nie wyższej niż temperatura rozkładu stosowanych składników fazy ciągłej.

Stosowanie modyfikatora o większej masie molowej niż masa molowa glikolu poli(oksyalkilenowego) stanowiącego fazę ciągłą przynosi lepsze efekty związane ze zwiększeniem wartości skoku lepkości, niż przy zastosowaniu modyfikatora o mniejszej masie molowej. Stosując modyfikator o większej masie molowej niż glikol poli(oksyalkilenowy) stanowiący fazę ciągłą dyspersji obserwuje się wzrost wartości skoku lepkości w miarę wzrostu zawartości modyfikatora. Dodatek modyfikatora o podobnej lub niższej masie molowej niż glikol poli(oksyalkilenowy) również powoduje wzrost wartości skoku lepkości, jednak nie jest regułą, że wzrost ten będzie proporcjonalny do ilości dodanego modyfikatora. Im wyższa jest masa molowa modyfikatora względem masy molowej glikolu poli(oksyalkilenowego) stanowiącego fazę ciągłą, tym większy jest efekt wzrostu wartości skoku lepkości.

Modyfikowane zawiesiny według wynalazku wykazują właściwości charakterystyczne dla cieczy zagęszczanych ścinaniem i charakteryzują się większym skokiem lepkości po przekroczeniu granicznej szybkości ścinania niż niemodyfikowane dyspersje.

Przedmiot wynalazku został bliżej przedstawiony w przykładach wykonania.

Przykład 1.

W znany sposób otrzymano dioctan glikolu oligo(oksypropylenowego) 2000 stosując 32,6 g (0,32 mol) bezwodnika octowego i 200 g (0,1 mol) glikolu oligo(oksypropylenowego) 2000 (o masie molowej 2000 g/mol). Reakcję prowadzono przez 3 godziny w 80 °C z użyciem mieszadła. Produkt wyekstrahowano octanem etylu i fazę organiczną przemyto trzykrotnie wodą stosując 100 g octanu etylu na 30 g produktu i 3 razy 100 g wody na 30 g produktu, a następnie usunięto rozpuszczalnik na wyparce próżniowej. Do dyspersji krzemionki w PPG 1000 (65%_{wag.} SiO₂ 120 nm) dodawano modyfikator uzupełniając porcjami zawartość krzemionki tak, aby otrzymać mieszaninę zawierającą 65%_{wag.} SiO₂ 120 nm i 35%_{wag.} fazy ciągłej składającej się w 85%_{wag.} z PPG 1000 i 15%_{wag.} z dioctanu PPG 4000. Wartość skoku lepkości mieszaniny w 25 °C wynosiła 12600 Pa·s w porównaniu z 8900 Pa·s bez udziału modyfikatora.

Przykład 2.

W podobny sposób, jak w przykładzie 1 otrzymano dipropanian glikolu oligo(oksyetylenowego) 600 stosując PEG 600 oraz bezwodnik propionowy. W analogiczny sposób, jak w przykładzie 1 sporządzono mieszaninę zawierającą 30%_{wag.} SiO₂ 500 nm i 70%_{wag.} fazy ciągłej składającej się w 60%_{wag.} z PEG 600 i 40%_{wag.} z dipropanianu PEG 600. Wartość skoku lepkości mieszaniny w 25 °C wynosiła 300 Pa·s w porównaniu z 100 Pa·s bez udziału modyfikatora.

Przykład 3.

W podobny sposób, jak w przykładzie 1 otrzymano dimrówczan PEG 400 stosując PEG 400 i bezwodnik mrówkowy. W analogiczny sposób, jak w przykładzie 1 sporządzono mieszaninę zawierającą 10%_{wag.} SiO₂ 200 nm i 90%_{wag.} fazy ciągłej składającej się w 90%_{wag.} z PEG 200 i 10%_{wag.} z dimrówczanu PEG 400. Wartość skoku lepkości mieszaniny w 25 °C wynosiła 12 Pa·s w porównaniu z 4 Pa·s bez udziału modyfikatora.

Przykład 4.

W podobny sposób, jak w przykładzie 1 otrzymano dioctan PPG 2000 stosując PPG 2000 i bezwodnik octowy. W analogiczny sposób, jak w przykładzie 1 sporządzono mieszaninę zawierającą 20%_{wag.} SiO₂ 15 nm i 80%_{wag.} fazy ciągłej składającej się w 85%_{wag.} z PPG 400

i 15%_{wag.} z dioctanu PPG 2000. Wartość skoku lepkości mieszaniny w 25 °C wynosiła 350 Pa·s w porównaniu z 130 Pa·s bez udziału modyfikatora.

Przykład 5.

W podobny sposób, jak w przykładzie 1 otrzymano dimrówczan PPG 400 stosując PPG 400 i bezwodnik mrówkowy. W analogiczny sposób, jak w przykładzie 1 sporządzono mieszaninę zawierającą 15%_{wag.} SiO₂ 7 nm i 85%_{wag.} fazy ciągłej składającej się w 95%_{wag.} z PPG 400 i 5%_{wag.} z dimrówczanu PPG 400. Wartość skoku lepkości mieszaniny w 25 °C wynosiła 190 Pa·s w porównaniu z 60 Pa·s bez udziału modyfikatora.

Przykład 6.

W podobny sposób, jak w przykładzie 1 otrzymano dipropanian PPG 2000 stosując PPG 2000 i bezwodnik propionowy. W analogiczny sposób, jak w przykładzie 1 sporządzono mieszaninę zawierającą 55%_{wag.} SiO₂ 200 nm i 45%_{wag.} fazy ciągłej składającej się w 70%_{wag.} z PPG 2000 i 30%_{wag.} z dipropanianu PPG 2000. Wartość skoku lepkości mieszaniny w 25 °C wynosiła 1000 Pa·s w porównaniu z 550 Pa·s bez udziału modyfikatora.

Przykład 7.

W podobny sposób, jak w przykładzie 1 otrzymano dipropanian PPG 4000 stosując PPG 4000 i bezwodnik propionowy. W analogiczny sposób, jak w przykładzie 1 sporządzono mieszaninę zawierającą 40%_{wag.} SiO₂ 1000 nm i 60%_{wag.} fazy ciągłej składającej się w 50%_{wag.} z PEG 600 i 50%_{wag.} z dipropanianu PPG 4000. Wartość skoku lepkości mieszaniny w 25 °C wynosiła 400 Pa·s w porównaniu z 80 Pa·s bez udziału modyfikatora.

Przykład 8.

W podobny sposób, jak w przykładzie 1 otrzymano dioctan PEG 4000 stosując PEG 4000 i bezwodnik octowy. W analogiczny sposób, jak w przykładzie 1 sporządzono mieszaninę zawierającą 60%_{wag.} SiO₂ 600 nm i 40%_{wag.} fazy ciągłej składającej się w 65%_{wag.} z PEG 400 i 35%_{wag.} z dioctanu PPG 2000. Wartość skoku lepkości mieszaniny w 25 °C wynosiła 4650 Pa·s w porównaniu z 2350 Pa·s bez udziału modyfikatora.

Przykład 9.

W podobny sposób, jak w przykładzie 1 otrzymano dimrówczan PPG 1000 stosując PPG 1000 i bezwodnik mrówkowy. W analogiczny sposób, jak w przykładzie 1 sporządzono mieszaninę zawierającą 25%_{wag.} SiO₂ 15nm i 75%_{wag.} fazy ciągłej składającej się w 65%_{wag.} z PPG 1000 i 35%_{wag.} z dimrówczanu PPG 1000. Wartość skoku lepkości mieszaniny w 25 °C wynosiła 250 Pa·s w porównaniu z 150 Pa·s bez udziału modyfikatora.

Przykład 10.

W podobny sposób, jak w przykładzie 1 otrzymano dioctan PPG 4000 stosując PPG 4000 i bezwodnik octowy. W analogiczny sposób jak w przykładzie 1 sporządzono mieszaninę zawierającą 35%_{wag.} SiO₂ 120 nm i 65%_{wag.} fazy ciągłej składającej się w 80%_{wag.} z PPG 4000 i 20%_{wag.} z dioctanu PPG 4000. Wartość skoku lepkości mieszaniny w 25 °C wynosiła 570 Pa·s w porównaniu z 270 Pa·s bez udziału modyfikatora.

Przykład 11.

W podobny sposób, jak w przykładzie 1 otrzymano dipropanian PPG 2000 stosując PPG 2000 i bezwodnik propionowy. W analogiczny sposób jak w przykładzie 1 sporządzono mieszaninę zawierającą 30%_{wag.} SiO₂ 2,5µm i 70%_{wag.} fazy ciągłej składającej się w 75%_{wag.} z PPG 800 i 25%_{wag.} z dipropanianu PPG 200. Wartość skoku lepkości mieszaniny w 25 °C wynosiła 100 Pa·s w porównaniu z 80 Pa·s bez udziału modyfikatora.

Przykład 12.

W podobny sposób, jak w przykładzie 1 otrzymano dimrówczan PPG 4000 stosując PPG 4000 i bezwodnik mrówkowy. W analogiczny sposób jak w przykładzie 1 sporządzono mieszaninę zawierającą 50%_{wag.} SiO₂ 1,5 µm i 50%_{wag.} fazy ciągłej składającej się w 95%_{wag.} z PPG 4000 i 5%_{wag.} z dimrówczanu PEG 500. Wartość skoku lepkości mieszaniny w 25 °C wynosiła 420 Pa·s w porównaniu z 340 Pa·s bez udziału modyfikatora.