Н.А. Семёнов, Е.С. Келбышева,
Ю.Н. Карнет, А.Н. Данилин

СУСПЕНЗИИ ПОЛИИМИДОВ КАК ПЕРСПЕКТИВНЫЕ РАБОЧИЕ СРЕДЫ ЭЛЕКТРОРЕОЛОГИЧЕСКИХ УСТРОЙСТВ

Под ред. Данилина А.Н. и Карнет Ю.Н.

Издание осуществлено при финансовой
поддержке Российского научного фонда
грант № 14-19-01653

МОСКВА
2016

ББК 22.253
УДК 539.6

Семёнов Н.А., Келбышева Е.С., Карнет Ю.Н., Данилин А.Н.
Суспензии полиимидов как перспективные рабочие среды электрореологических устройств . — М. : «Onebook.ru», 2016.— 96 с., илл.

ISBN 978-5-00077-544-8

Монография посвящена проблемам экспериментального и теоретического исследования свойств суспензий полиимидов, технологиям их синтеза и практическим приложениям. На основе квантово-механического подхода даны оценки компонентного состава суспензий на основе полиимидов и полиметилсилоксанов. Предложены технологии синтеза полиимидов различного химического состава. Приведены результаты тестовых реологических экспериментов с целью аттестации по ключевым параметрам. Даны также результаты обширных реологических и электрореологических исследований полученных суспензий на основе наиболее перспективных образцов полиимидов (дисперсная фаза) и полиметилсилоксана (дисперсионная среда): кривые течения, зависимости вязкости среды от параметров деформирования (скорости сдвига, частоты колебания), величины напряженности электрического поля и др. Даны различные формы аппроксимации полученных реологических кривых, что позволяет моделировать поведение электрореологических суспензий (ЭРС) в различных условиях их применения. Показано, что ЭРС, полученные на основе наноразмерных частиц полиимидов, обладают мощным электрореологическим эффектом: в электрическом поле касательные напряжения и вязкость увеличиваются в десятки раз. Эти свойства позволяют отнести ЭРС на основе наноразмерных частиц полиимидов к классу “giant” (супермощных) электрочувствительных материалов. Рассмотрен феноменологический подход, названный кинематическим, который позволяет моделировать реологическое поведение суспензий в условиях нестационарного внешнего воздействия.

Для научных и инженерно-технических работников, преподавателей, студентов и аспирантов, занимающихся исследованием течений электрореологических сред и конструированием оборудования в различных технических областях.

Печатается по рекомендации Ученого совета Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института прикладной механики Российской академии наук

ISBN 978-5-00077-544-8

Светлой памяти
Юрия Григорьевича Яновского
и Екатерины Александровны Никитиной
посвящаем этот труд

ВВЕДЕНИЕ

Электрореологические суспензии (ЭРС) относятся к числу так называемых «умных материалов», реологические и механические свойства которых (вязкость, предел текучести, модуль сдвига, и др.) могут резко изменяться под воздействием внешнего электрического поля [1-4]. Поскольку указанные трансформации происходят в течение миллисекунд и обратимы, а среда – маловязкая и жидкотекучая субстанция – при наложении электрического поля способна проявлять свойства вязкопластичного объекта, подобные материалы перспективны с практической точки зрения. Известно, что ЭРС могут использоваться в качестве рабочих тел в электрически управляемых механических передаточных устройствах, например, в демпферах с электрическим контролем, электромагнитных муфтах, различных устройствах виброзащиты и др. Известно, что они востребованы в космической технике, биомеханике, биомедицине и т.д. [5, 6]. Практический интерес к ЭРС стимулировало появление ряда важных теоретических и экспериментальных исследований [7-14].

Изменение реологических свойств ЭРС зависит от состава суспензии. Подобные объекты могут представлять собой коллоидные системы и дисперсии, состоящие из неполярной или слабо полярной дисперсионной среды с низкой диэлектрической проницаемостью и твердой дисперсной фазой с достаточно высокой диэлектрической проницаемостью. Дисперсионными средами могут служить слабо полярные органические жидкости. В качестве дисперсной фазы на практике широко применяются, в первую очередь, различные модификации кремнезема – силикагель, аэросил, а также оксиды титана, бария, стронция. Используются также крахмал, целлюлоза, алюмосиликаты и др. Однако ЭРС на основе вышеперечисленных традиционных твердых фаз имеют ряд недостатков, к которым, прежде всего, относится сравнительно низкая агрегативная стабильность из-за значительной разницы в плотности наполнителя и дисперсионной среды и, как следствие, потери ими поляризационных свойств. Их недостатком является также невысокий электроструктурный отклик на электрическое воздействие, характеризуемый небольшим приростом эффективной вязкости среды в электрическом поле.

Разработка принципов и методологии получения нового поколения электроуправляемых реологических материалов и суспензий с наноразмерной дисперсной фазой на их основе, исследование их электрофизических, физико-химических и реологических свойств, а также моделирование их поведения в реальных условиях является важной и актуальной научной задачей.

Проведенные авторами исследования методом квантово-механического моделирования показали перспективность изучения ЭРС с частицами полиимида в качестве дисперсной фазы. Основными этапами последующей работы явились химический синтез и аттестация твердой фазы, изучение физико-химических, электрофизических, реологических и электрореологических свойств суспензий

на основе частиц полиимидов. Компьютерный подбор химической структуры нанодисперсной твердой фазы и ее модификаторов позволил значительно сузить объем экспериментальных поисков. В результате работы были синтезированы суспензии частиц полиимидов различной химической структуры, изучены их реологические и электрореологические характеристики в зависимости от параметров деформирования и интенсивности внешнего электрического поля. Определен оптимальный химический состав дисперсной фазы ЭРС на основе частиц полиимида, проявляющий получить наиболее ярко выраженные ЭР свойства. Установлено, что ЭРС, синтезированные на основе частиц полиимидов, обладают мощным электрореологическим откликом, в десятки раз превышающим электрореологический эффект ЭРС на основе традиционных микроразмерных частиц дисперсной фазы, например, оксида титана и крахмала. На основе температурных испытаний установлено влияние температуры на изменение реологических и электрореологических свойств полиимидных ЭРС в постоянных электрических полях. В работе также предложена кинематическая модель реологического поведения ЭРС в условиях нестационарного циклического нагружения, учитывающая гистерезисные явления. Модель может быть использована в задачах регулирования вязкоупругих свойств ЭРС, применяемых в реальных инженерных устройствах демпфирования, стабилизации и др.

ГЛАВА I

ЭЛЕКТРОРЕОЛОГИЧЕСКИЕ СРЕДЫ, ИХ СВОЙСТВА И ТЕХНИЧЕСКОЕ ПРИМЕНЕНИЕ

1.1. Электрореологические среды и материалы

Электрореологические материалы – это объекты, реологические и механические свойства которых при течении и деформировании сильно зависят от приложенных напряжений и напряженности электрического поля [15, 16]. Подобные материалы, как правило, жидкие среды (хотя известны пасты, гели или даже эластомеры; см. табл. 1.1), но в сильных электрических полях структурируются (обратимо) и проявляют свойства вязкоупругих тел. Даже в твердом состоянии такие параметры как разрывная прочность, трение, внутреннее трение, способность поглощать энергию при ударе, также сильно зависят от величины приложенного электрического поля. Кроме того, все физико-механические особенности подобных материалов, вызванные приложением электрического поля, практически мгновенно обратимы при снятии поля. Подобные материалы могут также застывать, сжижаться и т.п. после приложения и снятия поля. В жидком состоянии при течении эти среды оказывают сопротивление течению, которое может быть повышено в сотни или в тысячи раз с применением электрического поля.

Электрочувствительные материалы могут быть структурированы таким образом, что их вязкость будет близка к вязкости воды при нулевом поле, но стремится к бесконечности под влиянием поля в несколько тысяч вольт на миллиметр. В твердом состоянии эти материалы могут выдерживать сдвиговые напряжения до 10000 Па при величине напряженности электрического поля около 5000 В/мм. То есть это – класс материалов, механические свойства и физические состояния которых в любой момент времени зависят от воздействия приложенного электрического поля.

С физико-химической точки зрения электрореологические материалы, как правило, представляют собой дисперсии тонких гигроскопичных частиц в гидрофобной непроводящей дисперсионной среде [34, 35]. Обычно размер частиц ЭР сред находится в диапазоне от 1 до 10 мкм, хотя частицы большего размера также демонстрировали ЭР-эффективность. Известно, что и некоторые макромолекулы в растворе давали электрореологический эффект. Примерами являются: кукурузный крахмал, различные глины, силикагели, тальк, ряд полимерных материалов, которые хорошо работают в качестве дисперсной фазы ЭРС.

Жидкая фаза ЭРС также может быть представлена широким спектром жидкостей и смазок, которые в общем имеют высокое электрическое сопротивление (так, что большие электрические поля могут быть приложены к жидкостям при невысоких значениях электрического тока), гидрофобность и др. Хорошо работают такие жидкости, как керосин, минеральные масла, толуол и силиконовые масла. Подавляющее большинство систем требуют, чтобы значительное количество воды (10-30%) или других активаторов абсорбировалось на твердых частицах. Это требование сильно ограничивает потенциал использования подобных материалов.

Для усиления ЭР эффекта и повышения устойчивости эмульсий в смеси включают различные добавки, в том числе, поверхностно-активные вещества.

Таблица 1.1

Дисперсная фаза	Среда	Добавки	Ссылки
Неорганические соединения			
Пьезоэлектрическая керамика	Минеральное масло, ксилен	Вода, олеат глицерола	[17]
Оксид железа (II/III)	Нефтяные фракции, ДБС	Вода, ПАВ	[18]
Силика	Керосин, ДБС, минеральное и силиконовое масло	Вода и Мыло Вода и ПАВ	[16]
Оксид олова (II)	Нефтяные фракции	Вода и ПАВ	[19]
Диоксид титана	Минеральное масло, ксилен или ПДМС	Вода, олеат глицерола	[16]
Al_2O_3, Cu_2O, MgO, ZnO, La_2O_3, ZrO_2, Ta_2O_3 MnO_2, CoO, Nb_2O_3, etc.	Минеральное масло	Polybutylsuccimide	[16]
Органические соединения			
Целлюлоза	Трансформаторное масло, растительное масло, и т.д.	Вода и другие электролиты	[20]
Полифенил	Смесь органических масел	Ароматические соединения	[21]
Полианилин	Силиконовое масло		[22, 23]
Декстран	о-дихлорбензин	Моноолеат сорбитан	[24]
Крахмал	Минеральное масло, трансформаторное масло	Вода	[25]
Минеральные соединения			
Алюмосиликаты	Силиконовое масло	ПАВ	[26]
Кристаллический зеолит	Силиконовое масло, углеводородное масло большой диэлектрической постоянной	-	[27]
Зеолит	Силиконовое или углеводородное масло	-	[28]
Стеклянные микро шарики	Трансформаторное масло	-	[29]
Жидкая дисперсная фаза			
Алюминиевое мыло	Минеральное масло, поли-альфа олефины, т.д.	2,6-дибутилфенол	[30]
Poly(γ-glutamate)	Циклические кетоны	-	[31]
Poly(n-hexyl isocyanate)	p-Xylene	-	[32]
Эмульсия хлорированных парафинов в силиконовом масле	-	-	[33]

1.1.1. Дисперсная фаза – твердые частицы ЭР материалов

Неорганические оксиды. В ряде исследований (см., например, [36]) было установлено, что некоторые оксиды металлов или керамических материалов, спеченных из нескольких окислов, давали заметный ЭР эффект. Большинство оксидов ЭР жидкостей содержат воду, что является существенным недостатком при их использовании. Известны работы [37, 38], посвященные модификации поверхности оксидов металлов. Изменение значений касательных напряжений

от скорости сдвига для таких модифицированных материалов (по данным работы [37]), показаны на рис. 1.1. Из рисунка видно, что с повышением напряженности электрического поля от 0 до 1.5 кВ касательные напряжения при реологических испытаниях возрастают в 6 раз.

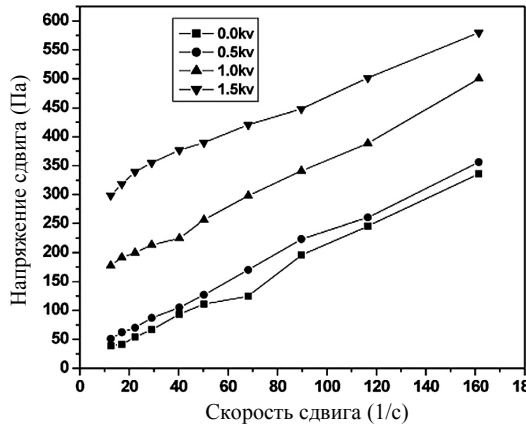


Рис. 1.1. Зависимость касательных напряжений от скорости сдвига для 20% масс. образцов легированного фталоцианином меди мезопористого оксида титана в силиконовом масле

Безоксидные неорганические вещества. Безоксидные неорганические ЭР жидкости, разработанные, в основном, в конце 1980-х и начале 1990-х годов, показывают очень сильный ЭР эффект без добавления воды, хотя вода может существенно улучшить ЭР свойства. К числу таких соединений можно отнести алюмосиликаты, в частности зеолит [39]. Зависимости касательных напряжений от скорости сдвига для суспензии зеолита в силиконовом масле (согласно [40]) показаны на рис. 1.2.

Органические и полимерные материалы. Хотя ЭР жидкости на основе неорганических оксидов не содержат воды и имеют высокий ЭР эффект, их проводимость бывает слишком высока, особенно в условиях высоких температур. Плотность дисперсной фазы значительно выше по сравнению с дисперсионной средой, и физико-химические связи, как правило, неустойчивы.

Органические и полимерные ЭР жидкости можно разделить на две категории. Первую представляют материалы с сопряженными связями [41-44]. Их, как правило, используют для контроля проводимости сопряженного материала. Этот тип материалов может быть сильно поляризован под действием электрического поля, при этом они обладают большой диэлектрической проницаемостью (кривые течения подобной среды представлены на рис. 1.3 [41]).

Вторая категория – материалы, имеющие высокую поляризуемость группы по молекулярной цепи. К такой категории относятся материалы, содержащие гидроксил-, циано-, амидогруппы, а также ПМА кислота, крахмал, декстран, и т.д. [45-48]. Подобные материалы являются полиэлектролитами, они имеют высокую молекулярную массу и высокую плотность заряда. Почти все поли-

электролиты, включая натуральные и синтетические, могут дать очевидный ЭР эффект, который, возможно, связан с их сильным поглощением влаги (см. рис. 1.4) [49]. Тем не менее, ЭР эффект органических и полимерных жидкостей слабее по сравнению с неоксидными неорганическими материалами (ср. рис. 1.1 и 1.4).

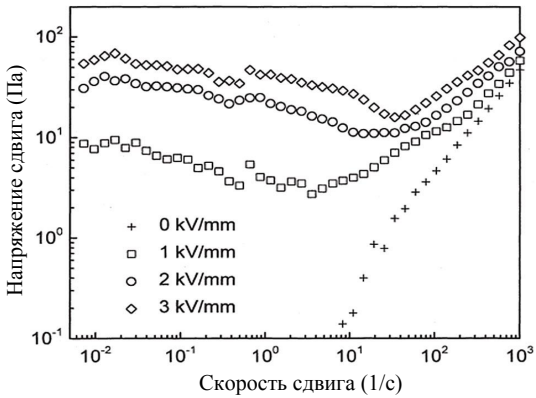


Рис. 1.2. Зависимость касательных напряжений от скорости сдвига для 10% масс. образцов зеолита в силиконовом масле при различной напряженности электрического поля

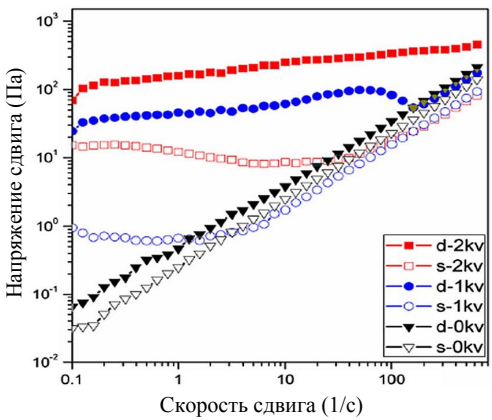


Рис 1.3. Зависимость касательных напряжений от скорости сдвига для различных образцов полианилина 10 (PANi10) с модифицированной поверхностью в силиконовом масле (KF-96, 50 cS, Shinetsu); концентрация дисперсной фазы 5% по массе; температура 25°C

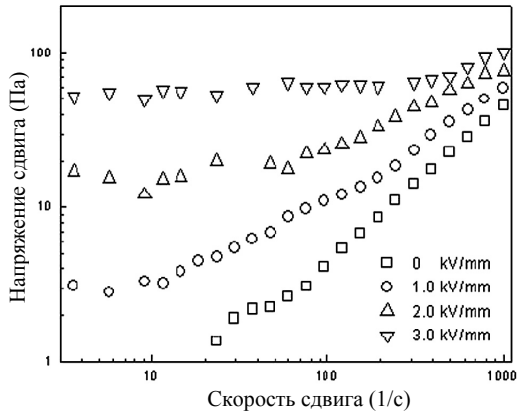


Рис 1.4. Зависимость касательных напряжений от скорости сдвига для полисахарида фосфата (PSP)

1.1.2. Однородные жидкие ЭР материалы

Жидкости, диспергированные в изоляторном масле, считались до настоящего времени лучшими ЭР жидкостями, потому что в них не возникала проблема седиментации частиц, подобно тому, как это наблюдается у гетерогенных ЭР жидкостей. Однако такие ЭР системы не дают сильного ЭР эффекта и легко разделяются на две фазы.

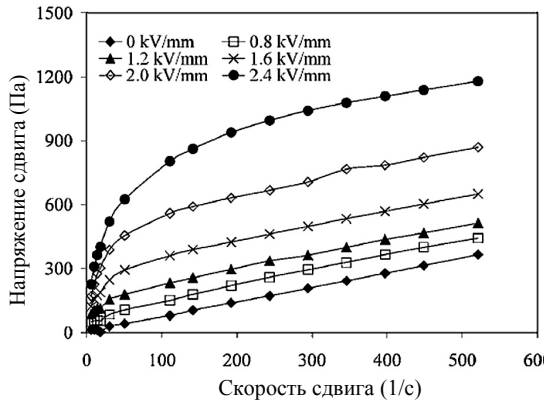


Рис 1.5. Зависимость касательных напряжений от скорости сдвига для раствора 25%масс. poly(n-hexyl isocyanate) в ксилоле

Они также имеют большую вязкость при нулевом электрическом поле, что не подходит для практического использования. Жидко-кристаллические (ЖК) полимерные материалы составляет большую часть однородных ЭР жидкостей.

Некоторые типы однородных жидкостей приведены в табл. 1.1. Кривые течения для системы полиизоцианата в ксилоле показаны на рис. 1.5 [50].

1.1.3. Поверхностно-активные добавки

Как было сказано выше, большинство ЭР жидкостей содержат поверхностно-активные добавки, которые обычно составляют менее 5% по весу. В большинстве случаев добавки играют важную роль [51]. Наиболее распространенными являются вода, кислоты (органические и неорганические), щелочи, соли и поверхностно-активные вещества. Обзор функциональных ЭР добавок дается в [1] и [52]. Добавки ЭР обычно могут быть гидролизированны, и они не могут – активировать ЭР системы без присутствия воды. Количество вводимой добавки играет существенную роль. Менее 0,01% по массе не даст существенного роста ЭР эффекта. При количестве более 5% система начинает пропускать большой электрический ток.

Другие полярные жидкости, кроме воды, такие как спирт, диметиламин, ацетамид, диэтиламин, глицерин и т.п., могут также существенно повышать ЭР эффект. Небольшое количество полярной жидкости может значительно увеличить диэлектрическую проницаемость дисперсных частиц, что рассматривается как возможная причина проявления ЭР эффекта. Другие часто используемые добавки поверхностно-активных веществ, это, например, олеаты, сорбитан и др. В ЭР системах чаще используются анионные, катионные и неионные поверхностно-активные вещества, в то время как амфотерные поверхностно-активные вещества используется реже. ПАВ помогает ЭР системам оставаться более стабильными, а также усиливают ЭР эффект.

1.2. Электрореологические эффекты

Поскольку основные изменения свойств ЭР суспензий, вызываемые воздействием электрического поля, связаны с их реологическим поведением, представляется целесообразным рассмотреть ниже некоторые общие положения.

1.2.1. Реологические характеристики

Реология определяется как область науки о взаимосвязи между напряжением сдвига (τ) и деформацией сдвига (γ) в твердых материалах, и взаимосвязи между напряжением сдвига и скоростью деформации сдвига ($\dot{\gamma}$) для жидкостей [53]. Для жидкостей оно связано с понятием текучести. В реологии основными параметрами, измеряемыми в режиме установившегося сдвигового течения, являются указанные выше напряжение сдвига, скорость сдвига или скорость деформации сдвига ($\dot{\gamma}$), а также динамическая вязкость (η) и кинематическая вязкость (ν).

Напряжение сдвига может быть рассчитано (см. рис. 1.6) через сдвигающую силу (F) и эффективную площадь (A) [54]:

$$\tau = F/A.$$

Если напряжение сдвига и скорость деформации сдвига известны, то могут быть рассчитаны динамическая и кинематическая вязкости [55]:

$$\eta = \tau / \dot{\gamma} = \tau / \left(dV/dy \right), \quad \nu = \eta / \rho, \tag{1.1}$$

где V – скорость течения; ρ – плотность среды. В случае двух параллельных плоскостей с линейным градиентом скорости поперёк зазора величины $\dot{\gamma} = V_{\max} / h$, где h – расстояние между плоскостями.

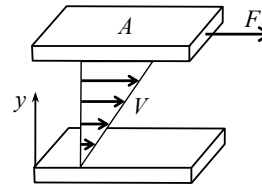


Рис.1.6. Распределение скоростей в жидкости между подвижной и неподвижной пластинами в условиях сдвигового нагружения

Первое уравнение (1.1) постулировано Ньютоном [56]. Если коэффициент η постоянный, т.е. независим от скорости сдвига, то жидкость называют ньютоновской. Однако течение суспензий часто не подчиняется уравнению Ньютона.

Вязкость разбавленных монодисперсных суспензий впервые была описана А. Эйнштейном:

$$\eta = \eta_0 (1 + k_E \varphi),$$

где η_0 – вязкость дисперсионной среды, k_E – константа, учитывающая форму и ориентацию частиц, φ – объемная концентрация дисперсной фазы.

Для описания зависимости динамической вязкости от концентрации дисперсной фазы суспензий предложено множество уравнений. Например, в работе [57] вязкость представлена как функция объемной концентрации частиц и объемной доли частиц с максимальной плотностью упаковки:

$$\eta = \left[1 + 0.75 \left(\frac{\varphi / \varphi_m}{1 - \varphi / \varphi_m} \right) \right]^2.$$

Для неньютоновских жидкостей характерна степенная зависимость между напряжением сдвига и скоростью сдвига [58]:

$$\tau = K \dot{\gamma}^n,$$

где K и n – коэффициент и индекс степенной зависимости.

Если вязкость суспензии уменьшается с ростом скорости сдвига, то поведение жидкости называется псевдопластичным, если вязкость растет с ростом скорости сдвига – дилатантным.

Для псевдопластичных жидкостей $n < 1$, для дилатантных жидкостей $n > 1$.

В наиболее простом случае течение псевдопластической жидкости может быть описано уравнением Бингама-Шведова:

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

Для электрореологических жидкостей, напряжение сдвига может также быть представлено в виде, вытекающем из закона Бингама-Шведова [59]:

$$\tau = \tau_E + \tau_v ,$$

где τ_E – бингамовское напряжение сдвига, возникающего от наложения электрического поля, τ_v – напряжение сопротивления течению без воздействия электрического поля (гидродинамическая или вязкостная составляющая).

1.2.2. Электрореологические характеристики

Явление, которое, в конечном счете, стало известно, как электрореологический эффект, впервые наблюдалось в конце XIX в. Даффом [60] и др., но только после работ Винслоу [61, 62] в 1940-1960 гг. был осознан инженерный потенциал применения новых материалов. Самые непосредственные и очевидные практические приложения ЭРС – это передача крутящего момента и его регулирование, демпфирование механических колебаний. Однако, при попытке использования этих материалов на практике, открылось одно препятствие, мешающее их применению: дисперсной фазе требуется значительное количество воды для адсорбции на частицах. Попыткой решения этой проблемы стало замещение воды другими веществами, такими как глицерин и силанол, но ЭР эффект при этом существенно снижался. Проблема была решена в конце 1980-х [63, 64], что стимулировало активность теоретических и прикладных исследований в области электрореологии.

Электрореологические жидкости являются гетерогенными многокомпонентными системами [65], способными включать в свой состав твердые частицы, диэлектрическую жидкость (масло), различного рода активаторы, стабилизаторы и ионные примеси [66]. Частицы дисперсной фазы часто являются несферическими, бесформенными, с открытой пористостью.

В пределах этой сложной системы электростатический потенциал зависит от многих факторов: способа поляризации, неоднородности распределения зарядов и образования двойных электрических слоев, нелинейных диэлектрических явлений, вероятности электрохимических процессов. Кроме того, электрореологические эффекты могут сопровождать переходные электрические явления, и могут быть непосредственно связаны с гидродинамикой. Решение такой комплексной задачи на базе единой теории в настоящее время весьма затруднено. Расчет электростатических сил, таким образом, на данном этапе, возможен на основе простых физических моделей [67].

В работе [68] получен потенциал сил взаимодействия между двумя частицами в электрическом поле, исходя из точечно-дипольной модели и допущения, что ток не протекает через систему:

$$f_a = 24\pi a^6 \varepsilon_0 K_f (\beta E)^2 \big/ R^4 ,$$

где a – радиус частиц, ε_0 – диэлектрическая проницаемость в вакууме, K_f – относительная диэлектрическая проницаемость жидкой среды, R – среднее расстояние между центрами частиц, E – напряженность приложенного поля.

Если ε_p – абсолютная диэлектрическая проницаемость частиц, то их относительная диэлектрическая проницаемость $K_p = \varepsilon_p \big/ \varepsilon_0$. Тогда поляризуемость:

$$\beta = \left(K_p - K_f\right) / \left(K_p + 2K_f\right). \tag{1.2}$$

Из (1.2) следует, что электрическое поле оказывает существенный эффект на силу взаимодействия двух диэлектриков, при этом сила взаимодействия увеличивается, если диэлектрическая проницаемость частиц превышает диэлектрическую проницаемость дисперсионной среды.

В работе [69] получено следующее выражение для плотности работы внешних сил, обеспечивающих смещение частиц в поле:

$$F = \frac{3AE^2}{4Vr^3} 6.71 \cdot u_{2,1}^2, \qquad A = \frac{\pi\varepsilon_0\varepsilon_1(\varepsilon_p - \varepsilon_1)^2 a^6}{16(\varepsilon_p + 2\varepsilon_1)^2}. \tag{1.3}$$

Здесь: V – объем элементарной ячейки, r – исходное расстояние между центрами частиц, $u_{2,1}$ – градиент смещения.

Влияние электрического поля должно учитываться при расчете реологии ЭР жидкостей. Например, напряжение сдвига в (1.1) может быть представлено как сила, необходимая для разделения частиц друг от друга в присутствии электрического поля. Эта сила может быть рассчитана через поляризационный вклад по уравнениям (1.3).

Бингамовские материалы – это пластичные массы, для которых определён предел текучести τ_y. Для бингамовских жидкостей используют ньютоновскую модель в виде:

$$\tau = \tau_y + \eta\dot{\gamma}, \quad \tau > \tau_y, \tag{1.4}$$

где τ_y – динамический предел текучести, $\dot{\gamma}$ – скорость сдвига. При $\tau > \tau_y$ материал представляет собой ньютоновскую жидкость, при $\tau < \tau_y$ – неньютоновскую пластическую массу.

Сопротивление ЭРС сдвигу отражает комбинированное действие поляризационных и вязкостных сил, создающих напряжение сдвига, препятствующее течению. В этом случае используют (1.4), полагая τ_y равным сдвиговому напряжению τ_E, вызываемому поляризацией [70]:

$$\tau = \tau_E + \eta\dot{\gamma}, \tag{1.5}$$

Уравнение (1.5) описывает пластическое течение бингамовского материала. Оно может быть использовано для определения относительной вязкости η_a / η, где $\eta_a = \tau / \dot{\gamma}$ – эффективная вязкость реологической жидкости при наложении электрического поля. При этом используется число Мейссона (M_n), которое представляет собой отношение вязкостной силы к поляризационной силе [41]:

$$M_n = \eta_\alpha \gamma \Big/ \left[2\varepsilon_0 K_f \left(\beta E\right)^2\right] = 24\pi\, \eta_\alpha \gamma \Big/ \left(\beta E\right)^2.$$

Относительные диэлектрические проницаемости для дисперсной фазы (K_p) и дисперсионной среды (K_f) могут быть рассчитаны через диэлектрическую проницаемость дисперсной фазы (ε_p) и дисперсионной среды (ε_f) [72, 73]:

$$K_p = \varepsilon_p / \varepsilon_0, \quad K_f = \varepsilon_f / \varepsilon_0.$$

Модель Максвелла-Вагнера [74], учитывающая поляризацию границы раздела фаз, характеризует диэлектрическую проницаемость всей электрореологической суспензии:

$$K = K_f \frac{1+2\beta_\varphi}{1-\beta_\varphi}, \tag{1.6}$$

где β_φ – поляризуемость объемной фракции частиц в системе.

Полная вязкость ЭРС рассчитывается через число Мейссона (1.6) по формуле:

$$\eta_T = \eta M_n^{-\Delta},$$

где Δ – экспоненциальный коэффициент сдвигового разжижения. Этот коэффициент возрастает с увеличением напряженности электрического поля и для ЭРС обычно находится в интервале $0.68 < \Delta < 0.91$.

Сдвиговое напряжение, вызванное поляризацией ЭРС [75, 76]:

$$\tau_E = NW_{sep} = \left(3\varphi / 8\pi a^3\right) W_{sep} n = \varphi K_f E^2 \beta,$$

где N – число контактов между частицами во всей системе, W_{sep} – сила, необходимая для разделения частиц, a – средний радиус частиц, n – число контактов приходящихся на одну частицу (обычно 2), φ – объемная фракция частиц.

Сила необходимая для разделения частиц в присутствии электрического поля определяется как [69]:

$$W_{sep} = E_p D_p,$$

где D_p – среднее расстояние между центрами двух частиц и E_p напряженность электрического поля между частицами.

Аксиальная сила, действующая между частицами [77]:

$$F_p = \left(37.44 \cdot \pi a^6 \varepsilon_0 K_f \cdot \beta E_p \big/ D_p^4\right) e^{\left(14.84 - 6.16 \cdot D_p/a\right)\beta^2}.$$

Дипольная сила между поляризованными частицами [78, 79]:

$$f_d = 24\pi a^6 \varepsilon_0 K_f (\beta E_p) / D_p^4.$$

Взаимосвязь между этими двумя силами даётся формулой:

$$F_p / f_d = 1.56 e^{\left(14.84 - 6.16 \cdot D_p/a\right)\beta^2}.$$

Число цепочек, приходящихся на единицу площади, определяется из формулы [80]:

$$N_a = 3\gamma\varphi / 2\pi a^2,$$

где χ – магнитная восприимчивость частиц.

Критические значения напряженности поля, которое определяет состояние жидкости, может быть рассчитано из:

$$E_{ci} = \sqrt{8kT \big/ \left(\beta^2 \varepsilon_f a^3 \theta_i\right)}, \quad i = 1, 2,$$

где k – константа Больцмана, T – температура в Кельвинах и θ_i – безразмерная величина, характеризующая доли энергии дипольного взаимодействия и тепловой энергии. Если $E < E_{c2}$ система находится в жидком состоянии. В случае $E_{c2} < E < E_{c1}$ ЭР система подобна нематическим жидким кристаллам, которые ориентированы в направлении поля. Если же $E_{c1} < E$, то система находится в твердом состоянии и θ_1 может быть рассчитана по формуле:

$$\theta_1 = kT4a^2\varepsilon_f \big/ p^2 ,$$

где p – дипольный момент между частицами:

$$p = \beta a^3 \varepsilon_f E .$$

Когда ЭР жидкость находится под воздействием постоянного электрического поля, существуют две критические температуры:

$$T_{ci} = \beta^2 a^3 \varepsilon_f E^2 \theta_i / 8k, \quad i = 1, 2$$

при условии, что диэлектрические константы ε_f и ε_p имеют малую разницу в исследуемом температурном диапазоне. Когда $T > T_{c2}$ ЭР система находится в жидком состоянии. Когда $T_{c2} > T > T_{c1}$ ЭР состояние системы подобно состоянию нематических кристаллов. Когда $T < T_{c1}$ ЭР система находится в твердом состоянии.

Необходимо отметить, что уравнения, приведенные в данном разделе, выведены применительно к идеализированным системам и на практике им в некоторых случаях соответствует реология разбавленных электрореологических жидкостей. С ростом концентрации дисперсной фазы и в зависимости от структуры и химической организации частиц дисперсной фазы реальное поведение электрореологических жидкостей может быть намного сложнее.

1.2.3. Некоторые феноменологические модели электрореологического эффекта

В настоящее время наиболее серьезным препятствием для инновационных разработок различных типов устройств, использующих ЭР материалы, является отсутствие адекватных математических моделей, которые бы описывали, по крайней мере, качественно, поведение этих материалов. Во многом это связано с большой вариабельностью свойств ЭР суспензий, которые подбираются или синтезируются для конкретных практических целей, минимизируя нежелательные эффекты. Однако имеется достаточное число литературных данных, которые позволяют обобщить и математически описать известные электрореологические эффекты поведения суспензий для их использования в уравнениях состояния. Тем не менее, достаточно общей и адекватной электрореологической модели в настоящее время не существует.

Известна модель Боллоу и Фоксона [81], которая используется для моделирования реологии вязкоупругих жидких сред. Схематично модель показана на рис. 1.7, откуда видно, что в схеме используется звено из двух последовательно соединённых элементов – упругого и демпфирующего с переменной вязкостью. Это позволяет учесть в расчётах нелинейность диссипативных сил.

Тем не менее, такая модель оказывается не пригодной для описания динамического поведения ЭР материалов, поскольку она не учитывает ряд нелинейных эффектов, свойственных именно реологии ЭР материалов (подобие кулоновского трения, параметры течения и др.). Модель Шульмана [82] похожа на модель Боллоу-Фоксона, но обладает бóльшими возможностями, и поэтому она может применяться для моделирования (в первом приближении) вязкоупругости ЭР материалов под воздействием электрического поля.

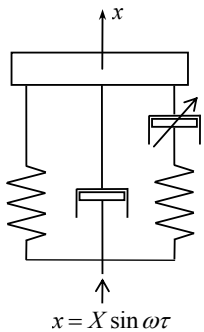


Рис. 1.7. Вибрационная модель Боллоу-Фоксона

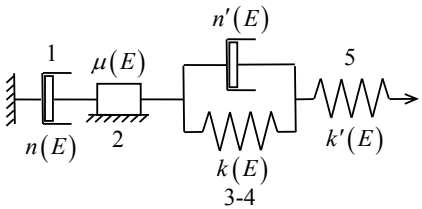


Рис. 1.8. Механико-реологическая модель поведения ЭР материалов

Наибольший интерес представляет собой модель Гаммото и Филиско [83], схематично изображённая на рис. 1.8. Она даёт результаты, которые качественно коррелируют с экспериментальными данными. Например, модель позволяет учесть в расчётах дотекучее поведение материала.

На схеме рис. 1.8 цифрами обозначены элементы модели: 1 – буфер, который является, по сути, независимым от поля, но регулирует наклон зависимости напряжения сдвига от скорости сдвига; 2 – элемент кулоновского трения, который строго зависит от поля и управляет величиной ЭР отклика на статический сдвиг; 3 и 4 – образуют элемент Фойхта, зависят от величины поля и ответственны за переходную характеристику и демпфирующую защиту от удара или вибрации; 5 – упругий элемент, зависящий от поля и влияющий на общую динамику деформирования. Важно, что при постоянной скорости сдвига, элементы 3, 4 и 5 быстро достигают равновесия и далее на стационарный поток не влияют. Суммируя, отметим, что элемент 1 определяет лишь наклон кривой зависимости сдвигового напряжения от деформации, не зависящей от напряженности электрического поля, а элемент 2 отвечает за текучесть жидкости под воздействием внешнего электрического поля. При внешних нагрузках с малой амплитудой элемент трения 2 может практически не деформироваться и тогда только элементы 3, 4 и 5 определяют состояния материала. При более сложном нагружении все элементы модели отражают различные аспекты реологического поведения ЭР материалов.

1.3. Применение электрореологических материалов в технических устройствах

Как отмечалось ранее, исключительно важной особенностью электрореологических жидкостей (ЭРЖ) является то, что они меняют свои реологические свойства быстро и обратимо в ответ на воздействие электрического поля даже малой мощности, и поэтому на них можно воздействовать дистанционно с использованием компьютеризированных систем управления [84-93]. Это свойство позволяет создавать надёжные и простые устройства, которые могут быть небольшого размера с относительно малым весом и меньшей стоимостью по сравнению с подобными устройствами без ЭРЖ. Например, такими устройствами являются: передаточные муфты, тормоза, амортизаторы, механизмы для контроля и управления механическими колебаниями. Значительный интерес представляют ЭР устройства, которые могут использоваться в гидравлически нагруженных системах (цепях), где жидкость перекачивается при повышенном давлении через клапана, управляющие давлением и расходом. Сфера применения таких устройств обширна: от микромашин до тяжелой техники.

Далее кратко остановимся на некоторых типах устройств, использующих ЭРЖ в качестве рабочих тел.

1.3.1. Демпфирующие устройства

Демпфирующие устройства с применением ЭРЖ можно классифицировать по режиму их функционирования. Различают устройства поточного, сдвигового и смешанного (комбинированного) типов. Устройства, работающие в режиме потока, используют псевдо-пуазейлевское течение ЭРЖ в каналах с электрифицированными границами, создающими стационарное по отношению к потоку электромагнитное поле [94, 95]. Устройства, работающие в режиме сдвига, используют псевдо-куэттовское течение ЭРЖ в каналах в виде отверстий или зазорах. Устройства смешанного типа используют сочетание режимов сдвига и потока в каналах. Схемы этих устройств показаны на рис. 1.9. Для всех этих типов электрическое поле, действующее поперек потоку ЭРЖ, создает силу, препятствующую движению поршня.

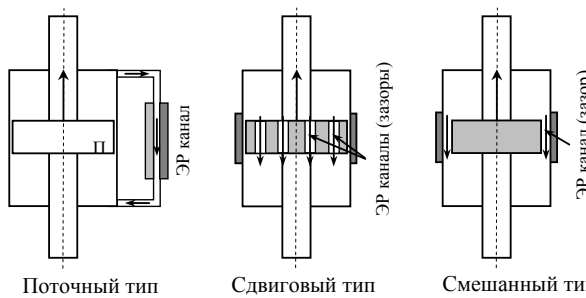


Рис.1.9. Типы возможных демпфирующих устройств

Каждое демпфирующее устройство преобразует механическую энергию в тепловую. В устройствах поточного типа действие поля распространяется

только на небольшую часть жидкости в канале клапана. Это накладывает жесткие требования на скорость потока в канале и нагреву жидкости. Несмотря на простоту и разнообразие устройств подобного типа, они не позволяют оптимально использовать свойства ЭРЖ.

В устройствах сдвигового типа эффективно используется значительная часть ЭРЖ. Однако конструкции таких устройств представляются значительно более сложными по сравнению с конструкциями устройств поточного типа. Например, конструкция демпферного узла может содержать ряд концентрических цилиндров или пластин, расположенных продольно или поперечно (рис. 1.10), на которые подается электрическое напряжение [96]. Эти устройства оптимально используют ЭР эффект, деформируя значительную массу жидкости под воздействием электрического поля. С помощью таких устройств можно также преобразовывать линейное движение во вращательное.

Устройства смешанного типа объединяют свойства устройств сдвигового и поточного типа.

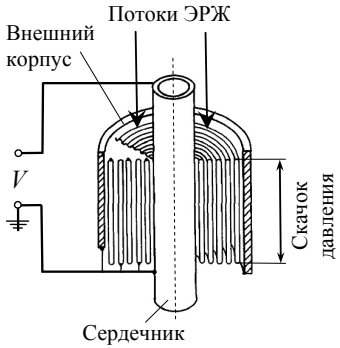


Рис. 1.10. Устройство сдвигового типа

Применение демпфирующих устройств может быть разнообразным. Они могут использоваться для минимизации или устранения негативного воздействия вибрации на различного рода технические объекты и сооружения, например, для вибрационной изоляции двигателя транспортного средства, вибрационной защиты чувствительного электронного оборудования и вооружения летательных аппаратов или морских судов, для защиты зданий, мостов и других строительных сооружений от сейсмического воздействия и пр. Виброизолирующие устройства, как правило, не подвергаются значительным эксплуатационным воздействиям и поэтому их тип в основном поточный.

В отличие от изолирующих устройств гидравлические демпфирующие устройства связаны с их длительной эксплуатацией в условиях больших относительных смещений или колебаний рабочих элементов, которые сопровождаются высокими скоростями потоков и сдвига ЭРЖ, а также значительным нагревом. Поэтому к конструкции демпферов и используемым ЭРЖ предъявляются значительно более жесткие требования. Примерами являются амортизаторы подвески современных автомобилей. Тем не менее, до настоящего времени ЭР демпферы широкого применения в автомобилестроении не нашли. Основными ограничительными мотивами являются их высокая стоимость, сложность конструкции

и высокие эксплуатационные требования к используемым рабочим средам – ЭРЖ, которые должны не терять своих свойств при эксплуатации и обеспечивать демпфирование не хуже традиционных аналогов.

Весьма интересной областью использования ЭР демпферов являются большая энергетика, связанная с передачей электроэнергии на значительные расстояния по проводам воздушных линии электропередачи (ЛЭП). Ветровой поток вызывает колебательные движения проводов и появление в них переменных динамических напряжений, вызывающих их разрушение. Для защиты проводов от колебаний используют специальные устройства – гасители колебаний, основным назначением которых является снижение и рассогласование (расстраивание) динамических нагрузок на провода вследствие рассеяния и перераспределения энергии колебаний.

На воздушных ЛЭП в настоящее время используются разнообразные гасители колебаний: для демпфирования высокочастотных колебаний (эоловых вибраций), подавления субколебаний фазных проводов, вызываемых действием аэродинамического следа, а также для демпфирования и рассогласования пляски (галопирования) обледеневших проводов – низкочастотных колебаний проводов с большой амплитудой и большой длиной волны [97]. Как правило, принцип действия гасителей пляски основан на использовании сил гравитации, инерции, а также трения рабочих элементов внутри демпфирующих узлов. Любое из этих устройств имеет ряд недостатков и условий для их использования. Например, гасители пляски проводов при низких температурах могут частично или полностью потерять свои функции из-за гололедно-изморозевых отложений внутри демпферных узлов. Это является одним из основных ограничений использования гасителей в холодных, полярных и высокогорных климатических зонах. В этой связи, поиск новых принципов демпфирования колебаний проводов ЛЭП представляет значительный интерес.

Одним из путей создания гасителей колебаний нового типа является использование в качестве рабочего тела управляемых материалов, к которым относятся ЭРЖ.

Возможны разнообразные варианты исполнения демпферного узла гасителя пляски. Как правило, все они имеют маятник для демпфирования колебаний силами гравитации и инерции. Использование свойств ЭРЖ предоставляет уникальные возможности управления колебаниями маятника с помощью электрических полей. Существуют и другие преимущества гасителей с ЭРЖ по сравнению с механическими вариантами. Например, взаимодействие исполнительных элементов конструкции с жидкостью в каналах можно сделать бесконтактным и дистанционным, используя электрические силы. При наличии вращающихся валов их герметизацию можно осуществлять с помощью ЭРЖ. Попадание влаги в демпферный узел невозможно, поскольку жидкости содержатся в герметичном корпусе (оболочке). Точка замерзания дисперсионной среды может быть существенно ниже точки замерзания воды.

Общий вид конструкций гасителей с ЭРЖ подобен механическому варианту. Однако конструкции демпферных узлов гасителей с ЭРЖ отличаются по принципам рассеяния энергии колебаний от механических аналогов.

Возможные конструктивные варианты демпферных узлов гасителей с ЭРЖ показаны на рис. 1.11 [98-100].

Например, согласно схеме а) гаситель может иметь маятник 1, с которым жестко связан поршневой диск 2, заставляющий циклично перетекать жидкость 3 по герметичному каналу, образуемому боковыми стенками корпуса 4, внутренней цилиндрической поверхностью 5 корпуса 4 и внешними поверхностями 6 поршневого диска 2. Маятник может отсутствовать. В этом случае движение поршневого диска 2 относительно корпуса 4, связанного с проводами через систему промежуточных элементов, осуществляется за счёт сил инерции поршневого диска 2.

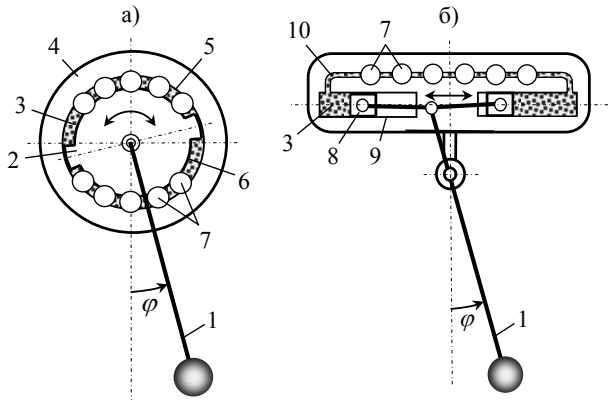


Рис. 1.11. Схемы ЭР гасителя пляски

Источники поля 7 помещаются на пути перемещения жидкости с внешней стороны рабочего объема. Магнитные или электрические поля локально воздействуют на жидкость, увеличивая её вязкость в зоне воздействия и, как следствие, увеличивая силы сопротивления течению. В этом случае, воздействием электрического или магнитного поля на жидкости можно управлять частотами колебаний маятника, подбирая наиболее эффективные режимы для рассеяния энергии колебаний. Источники поля (например, магниты) могут быть установлены в поршни, контактирующие с ЭРЖ.

Демпферный узел может быть выполнен также по схеме б), аналогичной а). В этом случае поршни 8 двигаются внутри цилиндров 9, заставляя циклично перетекать жидкость 3 из одного цилиндра в другой по трубопроводу 10, на внешних поверхностях которого устанавливаются источники поля 7.

1.3.2. Устройства передачи крутящего момента

Одной из важных областей применения ЭР жидкостей являются механизмы для передачи и регулирования крутящего момента от двигателя к различного рода исполнительным элементам [101]. К таким устройствам относятся гидротрансформаторы и фрикционные муфты, магнитные и центробежные муфты различного типа, например, для современных автомобилей. Управление подобными механизмами можно осуществлять в автоматизированном режиме с помо-

щью компьютеров. Принципиальная схема такого рода механизма показана на рис. 1.12.

ЭР жидкости, которые используются в них в качестве рабочего тела, должны обладать уникальным свойством: в несвязанном состоянии (без поля) жидкость должна вести себя как слабовязкая среда для минимизации сопротивления; при увеличении напряжённости электрического поля передаваемый крутящий момент должен непрерывно повышаться до достижения угловой скорости вращения некоторой предельной величины, соответствующей «псевдо отверждению» жидкости. В этот момент устройство «блокируется», обеспечивая наиболее эффективную передачу момента без вязкого сопротивления. Максимальное значение крутящего момента, который может быть передан, определяется величиной сдвига рабочей поверхности исполнительного элемента внутри устройства, а также пределом текучести ЭР жидкости.

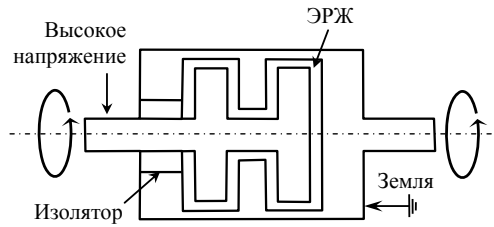


Рис. 1.12. Схема устройства передачи крутящего момента

К настоящему времени запатентованы оригинальные конструкции ЭР муфт, форма рабочей поверхности которых разнообразна, например, в виде наборов концентрических цилиндров или пакетов параллельных дисков. Подобные устройства потенциально способны передавать необходимый для движения автомобиля крутящий момент. Однако их применение в автомобилестроении с использованием известных ЭР жидкостей сдерживается большими габаритами конструкции муфты (для передачи требуемого момента), что делает их массовое производство нерентабельным по сравнению с традиционными автомобильными муфтами.

1.3.3. Управление давлением в гидравлических систем

Одной из наиболее интересных областей использования ЭР жидкостей, которая потенциально может иметь наибольший технологический эффект – это управление давлением и расходом в гидравлических системах [87, 102]. По аналогии с электронными устройствами, где напряжение является движущей силой для электронов через провода и транзисторы или электронно-лучевую трубу, в гидравлических устройствах давление является движущей силой, а магнитные соленоиды – клапанами для управления потоком жидкости. В гидравлических системах потоки могут эффективно управляться с помощью ЭР клапанов (дросселей), схема которых включает два электрода на противоположных сторонах канала, как показано на рис. 1.13. В отличие от традиционных соленоидов, ЭР клапана могут непрерывно изменять параметры течения жидкости от полностью

«открытого» до полностью «закрытого» режима. Они имеют меньшие размеры и высокое быстродействие, требуют гораздо меньшей энергии и могут управляться непосредственно с компьютера.

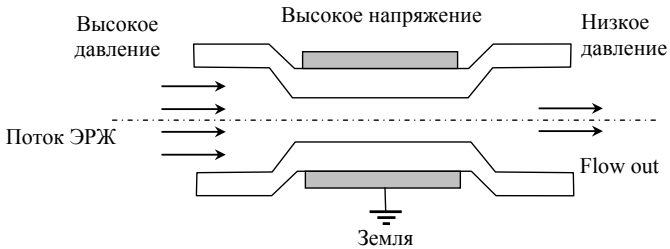


Рис. 1.13. Схема дросселя для регулирования давления в гидравлических системах

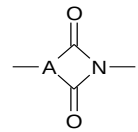
Основными контролируемыми параметрами любой гидравлической системы являются давление и объемный расход. При заданной скорости потока, повышение давления можно контролировать увеличением длины проводящей плиты ЭР клапана, но это приводит к падению расхода при сохранении других размеров. Расход можно увеличить путем увеличения поперечного сечения канала, однако в какой-то момент будет достигнуто практическое ограничение на длину и ширину канала. Это является ограничивающим фактором их широкого применения в гидравлических системах. Также как и в устройствах передачи крутящего момента, эта проблема может быть решена в той или иной степени с переходом на новые ЭР жидкости с повышенными электрореологическими свойствами.

ГЛАВА II

ПОЛИИМИДЫ. КВАНТОВО-МЕХАНИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ЭЛЕКТРОРЕОЛОГИЧЕСКОГО ЭФФЕКТА

2.1. Полиимиды – перспективная дисперсная фаза электрореологических суспензий

Полиимиды – полимеры, содержащие в основной или боковой цепи макромолекулы имидных циклов, как правило, конденсированные с бензольными ядрами или иными циклами:



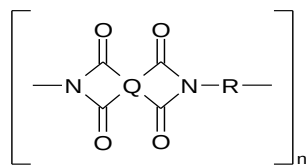
Различают полиимиды с 5-, 6- и 7-членными имидными циклами. Наибольшее практическое применение получили ароматические линейные полиимиды с пятичленными имидными циклами в основной цепи, содержащие остатки пиромел-литовой кислоты, 3,3',4,4'-тетракарбоксидифенилоксида, 3,3',4,4' тетракарбоксидифенила или 3,3',4,4'-тетракарбоксибензофенона и 4,4'-диаминодифенилоксида, м-фенилендиамина или других диаминов. Такие полиимиды сохраняют высокие физико-химические показатели в очень широком интервале температур (от –270 до +325°C).

Полиимиды (ПИ) обладают комплексом уникальных свойств: высокой термической, криогенной, радиационной стойкостью, огнестойкостью, отличными прочностными показателями в большом температурном диапазоне. Это обеспечивает им широкое применение в высокотехнологичных областях, таких как аэрокосмический комплекс, атомная энергетика, транспортное машиностроение, электроника, электротехника и т.д. Особенную привлекательность имеют входящие в группу т.н. «суперпластиков» полиимидные термопласты типа UltemR 1000, ExtemR, которые обладают ключевыми свойствами ПИ и при этом способны к переработке в объемные изделия литьем под давлением, экструзией и т.п., а также могут использоваться в качестве связующих для полимерных композиционных материалов.

2.2. Обоснования выбора химического состава полиимидов для дисперсной фазы электрореологической среды

2.2.1. Компьютерный подбор компонентов ЭР суспензий

В качестве твердой диэлектрической фазы ЭРС были выбраны полиимиды [76] с мономерным звеном вида:



где R – диаминная, а Q – диангидридная компоненты мономерного звена полиимида. Возможности модификации этих полимерных частиц позволяют регулировать в широком диапазоне электрореологические свойства дисперсных систем на их основе.

Теоретические исследования на основе прямого квантово-механического компьютерного моделирования позволили получить предварительные сведения о микроструктуре и микроскопических механических характеристик ЭРС под действием электрического поля. Была исследована сдвиговая деформация суспензии в электрических полях различной напряженности, учитывая при этом химическую атомно-молекулярную структуру природу ЭРС. При этом использовалось кластерное приближение [103], в котором нанодисперсные частицы ЭР жидкости моделировались наноразмерными кластерами в явном (молекулярном) виде, а среда моделировалась в континуальном приближении.

Введение электрических полей в квантово-механическую модель (КМ) было выполнено с использованием пакета программ NDDO/sp-spd [104]. Для каждой модели рассчитывалась наноскопическая координата сдвиговой деформации, изменение которой позволяло описать требуемую последовательность деформационных состояний модельного фрагмента ЭРС.

В работе была использована континуальная модель вязкой среды с переменной диэлектрической проницаемостью, в которую помещены частицы твердой фазы. Последние моделировались в явном (молекулярном) виде. Расчеты проводились для высокой, умеренно низкой и низкой диэлектрическими проницаемостями среды (этанол: $\varepsilon = 24.55$, дихлорэтан: $\varepsilon = 10.36$ ε =10.36, диэтиловый эфир: $\varepsilon = 4.35$).

Компьютерный подбор модифицирующих полиимид групп R и Q проводился с целью улучшения качества ЭРС, как жидкой среды. Было установлено, что улучшение свойств ЭРС следует проводить в направлении увеличения полярности и поляризуемости, а также уменьшения жесткости полимерной цепи её твердой компоненты.

В ходе компьютерного моделирования рассматривали наноскопическое строение и изменения механических характеристик ЭРС в электрическом поле. Для расчётов были выбраны фрагменты девяти ЭРС, твердая фаза которых состояла из модифицированных полиимидов в различных сочетаниях Q и R. На рис. 2.1 они обозначены как 1-a, 1-b, 1-c, 2-a, 2-b, 2-c, 3-a, 3-b, 3-c. В вычислительных экспериментах модельными частицами твердой фазы являлись олигомеры полиимида, состоящие из двух мономерных звеньев. Число атомов в олигомерах составляло 80-90, а линейные размеры частиц были 30-40 Å.

Такой выбор модельных частиц твердой фазы позволил описать локальные взаимодействия фрагментов цепей полиимидов, учитывая их жесткость/гибкость и полярность/поляризуемость.

Варьирование числа таких частиц, находящихся в вязкой жидкости (в континуальном приближении) с заданной диэлектрической проницаемостью, позволило рассчитать (за приемлемое вычислительное время) составной кластер, моделирующий представительный элемент объема реальной ЭР жидкости с различной концентрацией твердой компоненты. Расчеты такого составного кластера были выполнены как для свободного состояния, так и для случая наложения электрических полей и деформаций.

Теоретически было также показано, что использование частиц полиимидов в качестве дисперсной фазы ЭРС может привести к повышению седиментационной стойкости композиции за счет существенно меньшей плотности материала (1.1-1.2 г/см^3) по сравнению с дисперсными фазами неорганической природы. Следствием этого является упрощение процесса диспергирования частиц дисперсной фазы до требуемых размеров.

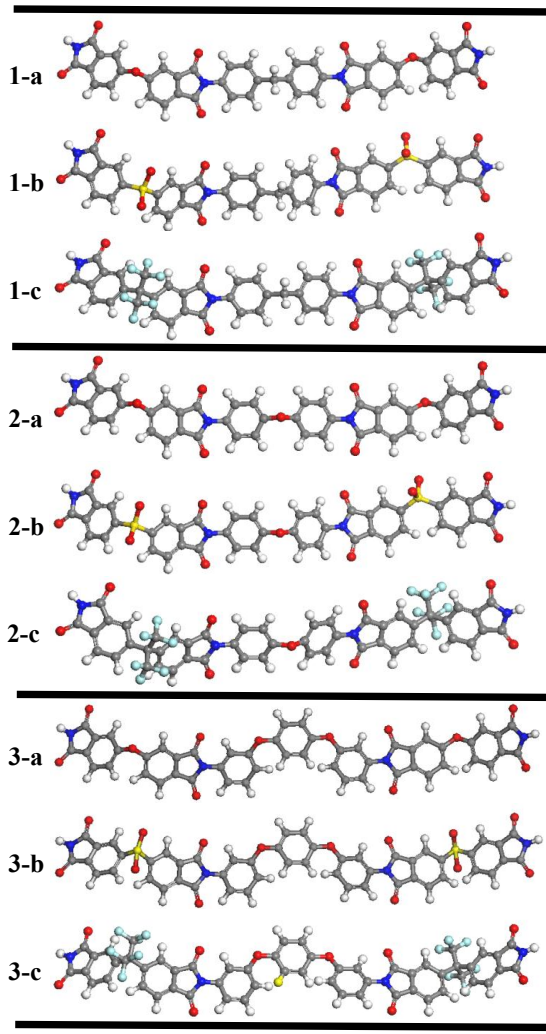


Рис. 2.1. Оптимизированные в КМ расчетах структуры олигомеров полиимидов

2.2.2. Квантово-механическое моделирование ЭР эффекта в суспензиях на основе полиимидов

Квантово-механическое моделирование ЭР эффекта для каждой из исследуемых суспензий полиимида содержало два принципиальных этапа. Первый заключался в построении и оптимизации структуры выбранного олигомера (рис. 2.1), второй – построении исходной наноскопической модели представительного элемента объема ЭР жидкости, представляющего собой сложный кластер из различного числа частиц олигомера полиимида в вязкой континуальной среде.

Выбранные структуры олигомеров были использованы для моделирования элементов объема ЭР жидкости (суспензии) с числом частиц 5, 10 и 15, определяющих концентрацию твёрдой фазы. Максимальные линейные размеры представительного объема составляли от 80 до 100 Å. Таким образом, квантово-механические характеристики олигомера (первый этап) были экстраполированы на кластер для получения осреднённых физико-механических характеристик наноразмерного объема континуальной среды (второй этап). Структура фрагментов ЭР суспензии в квантово-механическом расчете анализировалась с учетом растворителя в отсутствии электрического поля.

На рис. 2.2 показана оптимизированная структура сложного кластера из 15 олигомеров вида 1-а. Подобные (однотипные) изображения кластеров с хаотически расположенными неструктурированными полиимидными цепями были получены для всех остальных олигомеров. Все КМ расчеты проводились для случая растворителя с низкой (~4) диэлектрической проницаемостью.

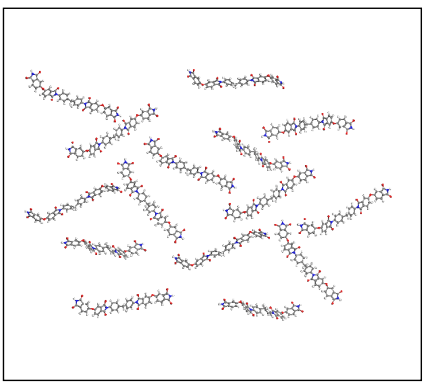


Рис. 2.2. Оптимизированная структура фрагмента ЭР суспензии, содержащего 15 молекул олигомеров полиимида (тип 1-а) в отсутствие электрического поля в растворе ($\varepsilon = 4$)

Присутствие электрического поля в КМ расчетах создавалось двумя плоскостями, расположенными параллельно так, что все молекулярные системы оказывались строго между ними. В работе моделировали электрические поля с разными напряженностями (2, 4 и 6 В/нм).

Пространственное строение всех рассматриваемых модельных составных кластеров при наличии электрического поля вновь оптимизировалось. Еще раз отметим, что в качестве жидкой фазы рассматривали жидкости (в континуальном приближении) с высокой, средней и низкой значениями диэлектрической проницаемости. Эти значения приведены выше.

В качестве примера на рис. 2.3 показана оптимизированная в КМ эксперименте структура кластера, содержащего 15 частиц олигомеров полиимида 1-а в присутствии электрического поля напряженности 6 В/нм в растворе с $\varepsilon = 4$. Аналогичные структуры были получены для всех других рассматриваемых полиимидов, образующих кластеры с числом частиц 5, 10 и 15.

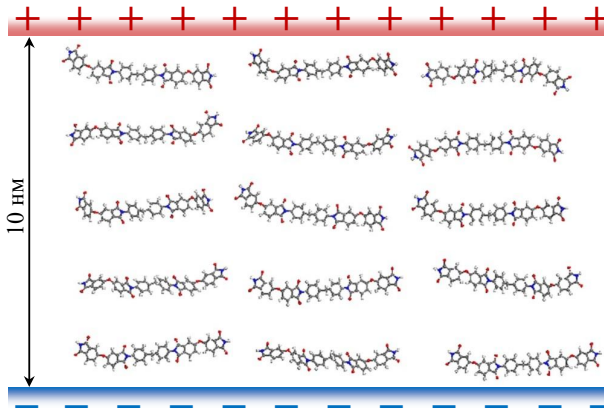


Рис. 2.3. Оптимизированная структура фрагмента ЭРС, содержащего 15 молекул олигомеров полиимида типа 1-а в электрическом поле напряженностью 6 В/нм в растворе с $\varepsilon = 4$

Анализ данных рис. 2.2 и 2.3 показывает, что КМ модели достаточно хорошо имитируют структуру ЭР суспензий как в отсутствие, так и при приложении электрических полей. Отметим, что расположенные в горизонтальном направлении структурные элементы полиимида взаимосвязаны электростатическими силами в нормальном (перпендикулярном полю) направлении и образуют единый вертикальный пакет (аналог нитеобразных тяжей).

Для проведения компьютерных экспериментов по оценке реологического поведения рассматриваемых ЭР сред для каждой из анализируемой структуры выбиралась наноскопическая координата сдвиговой деформации, изменение которой позволяло описать требуемую последовательность деформационных состояний модельного фрагмента ЭР суспензии.

На рис. 2.4 показан вариант микроскопического сдвигового деформирования рассмотренной выше молекулярной системы (15 олигомеров полиимида типа 1-а) в растворе с $\varepsilon = 4$ при действии электрического поля с напряженностью 6 В/нм.

Процесс деформирования моделировался в виде последовательности деформационных состояний (шагов). Сдвиговое напряжение на каждом шаге определялось согласно выражению $\tau = (E - E_0)/V$, где E_0 и E – рассчитанные полные энергии молекулярной системы в недеформированном и деформированном на данном шаге состоянии, а V – объем молекулярной системы, рассчитанный по Ван-дер-Ваальсовым радиусам ее атомов.

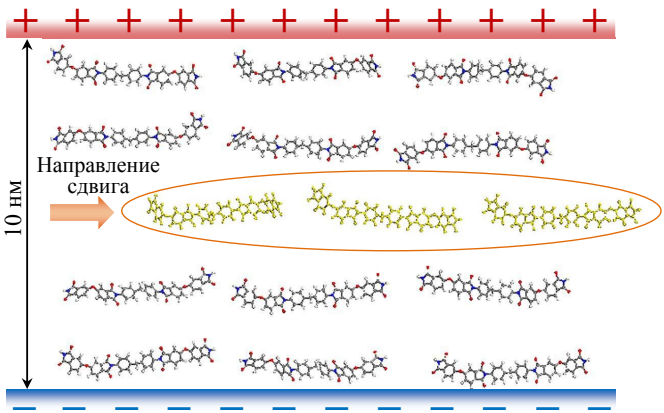


Рис. 2.4. Модель введения наноскопической сдвиговой деформации для фрагмента ЭРС, содержащего 15 молекул олигомеров полиимида типа 1-а в электрическом поле напряженностью 6 В/нм в растворе с $\varepsilon = 4$

Сдвиговое перемещение на каждом шаге определялась как $l = n \cdot \Delta l$, где Δl – величина перемещения на одном шаге, а n – число выполненных сдвиговых перемещений.

По полученным данным вычислялись наноскопический упругий модуль сдвига $G = \tau/\gamma$, где сдвиговая деформация $\gamma = l/L$, L – начальный размер ячейки.

В КМ экспериментах модуль сдвига G модельного фрагмента ЭР суспензии исследовалась в зависимости от параметров среды и условий эксперимента: 1) величины сдвигового смещения (Δl); 2) диэлектрической проницаемости вязкой жидкости (ε); 3) величины напряженности электрического поля (E); 4) химического строения дисперсной фазы (см. рис. 2.1); 5) концентрации (числа) диэлектрических частиц твердой фазы (N).

Например, для системы, состоящей из $N = 15$ молекул полиимида 1-а, были рассчитаны зависимости: 1) $G(\Delta l)$ при $E = 6$ В/нм и $\varepsilon = 4$; 2) $G(\varepsilon)$ при $E = 6$ В/нм и $\Delta l = 0.5$ Å; 3) $G(E)$ при $\Delta l = 0.5$ Å и $\varepsilon = 4$. Графики этих зависимостей показаны на рис. 2.5-2.7.

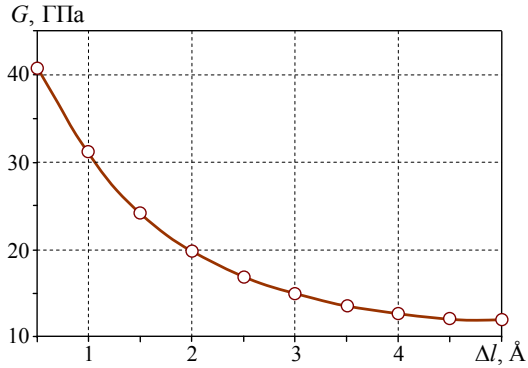


Рис. 2.5. Зависимость модуля сдвига от величины сдвигового перемещения

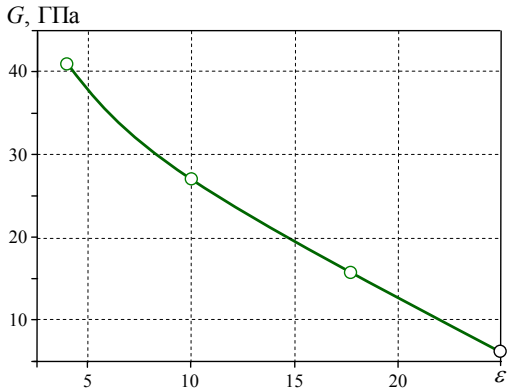


Рис. 2.6. Зависимость модуля сдвига от величины диэлектрической проницаемости

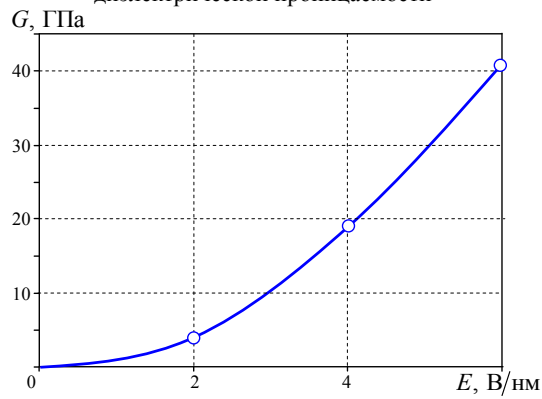


Рис. 2.7. Зависимость модуля сдвига от напряженности электрического поля

Для найденных значений $\varepsilon = 4$, $E = 6$ В/нм, $\Delta l = 0.5$ Å, при которых ЭР эффект проявляется наиболее ярко, были проведены исследования зависимости модуля сдвига G от числа и вида частиц полиимидного наполнителя суспензии. Результаты этих расчетов приведены на рис. 2.8.

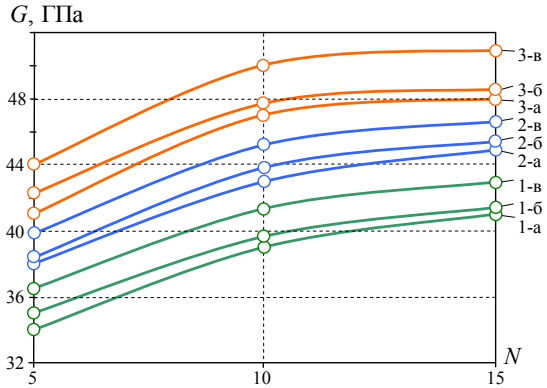


Рис. 2.8. Зависимость модулей сдвига от концентрации дисперсной фазы – числа молекул

Как видно из рис. 2.5-2.8 ЭР эффект проявляется наиболее ярко при малых сдвиговых деформациях, малой диэлектрической проницаемости среды, и относительно больших напряженностях электрических полей. С ростом числа частиц твердой фазы (концентрации) в представительном объеме модули сдвига для рассмотренных модельных систем стремятся к некоторым постоянным значениям, близким к модулям сдвига твердых тел.

Таким образом, квантово-механическое моделирование в результате серии численных экспериментов позволяет предсказать ЭР свойства различных суспензий и ранжировать их по эффективности работы с учетом конкретной дисперсной фазы, что является исключительно важным для планирования экспериментальных работ. В настоящей работе компьютерный подбор молекулярной структуры полиимидов, соответствующих модификаторов, растворителей и концентрации значительно сократил объем экспериментальных исследований. На базе проведенных квантово-механических вычислений были даны оценки «качества» модифицированных полиимидов по их эффективности работы в качестве твердой фазы в ЭР суспензиях. Из представленных данных можно сделать вывод о том, что увеличение полярности и поляризуемости диаминной компоненты мономерного звена полиимида в первую очередь сказывается на увеличении «прочности» ЭР суспензии в электрическом поле. Увеличение гибкости молекулы за счет диангидридной компоненты мономерного звена полиимида также улучшает свойства ЭР суспензии. Результаты компьютерного моделирования легли в основу экспериментальных исследований, связанных с технологиями синтеза и тестированием (аттестацией) ЭР суспензий на основе модифицированных полиимидов.

ГЛАВА III

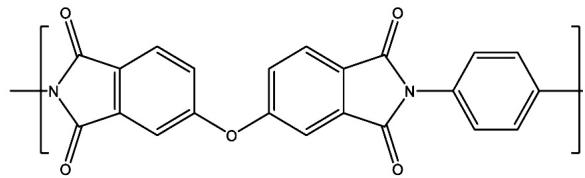
ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИИМИДОВ

3.1. Методы синтеза полиимидов

Среди известных способов синтеза перерабатываемых полиимидов наиболее технологичным является одностадийная высокотемпературная поликонденсация (ПК) диаминов и диангидридов тетракарбоновых кислот, при которой стадии ацилирования и циклизации протекают одновременно в высококипящем растворителе при 180-210°C.

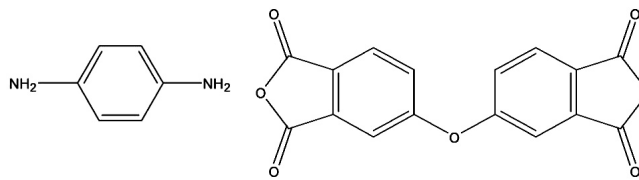
С учетом этого, экспериментальное получение полиимидов (рассмотренных в вычислительном моделировании классов) может быть проведено методом одностадийной высокотемпературной полициклиза-ции в растворе, используя полярные апротонные растворители, такие как N-метилпирролидон, диметилацетамид, диметилсульфоксид или диметилформамид в качестве растворителя, при подъеме температуры вплоть до температуры кипения растворителя и последующее выдерживание реакционной смеси в этих условиях в течение 6 – 8 часов.

Рассмотрим более подробно предложенную авторами методику получения полиимидов на примере 1,4-фенилендиамина и диангидрида 4,4'-оксидифталевой кислоты:



В реакторе емкостью 100 мл, снабженным магнитной мешалкой, обратным воз-душным холодильником, барботером для подвода инертного газа и счетчиком пу-зырьков, растворяли 1.08 г (10 ммоль) 1,4-фенилендиамина в 50 мл смеси растворите-лей диметилформамид/мезитилен (соотношение 1:1) и добавляли 3.1 г (10 ммоль) ди-ангидрида 4,4'- оксидифталевой кислоты. Реакционную смесь кипятили в течение 6 часов до полного исчезновения диангидрида (контроль над ходом реакции осуществляли методом тонкослойной хроматографии).

Структурные формулы 1,4-фенилендиамина и диангидрида 4,4'- оксидифталевой кислоты имеют соответственно вид:



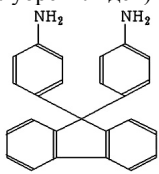
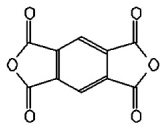
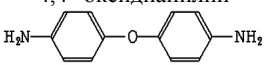
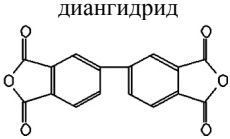
После охлаждения осадок полиимида отфильтровывали, промывали толуолом и этилацетатом. Далее синтезированный подобным способом полиимид использовали для приготовления электрореологической суспензии.

Для решения поставленной задачи может быть также реализован и другой подход, заключающийся в использовании расплава ароматических карбоновых кислот и, в частности, бензойной кислоты (БК), в качестве т.н. «активного» растворителя [105]. Расплав БК является хорошим растворителем для мономеров, промежуточных и конечных продуктов реакции. БК – не токсичное, доступное, легко регенерируемое твердое вещество. Кроме того, как было показано в [106], благодаря необычному характеру среды открываются интересные возможности для конструирования новых полиимидных макромолекул. При этом высокотемпературную поликонденсацию ароматических диаминов и диангидридов тетракарбоновых кислот проводят в расплаве БК при 140°С в течение 1-2 часов при пропускании через реактор слабого тока инертного газа. Достигаемые значения молекулярного веса вполне достаточны для последующей обработки и приготовления ЭР суспензии, а его вариации могут быть следствием диффузионных ограничений, побочных реакций, приводящих к гибели одного или обоих типов реакционных групп, а также равновесного характера процесса синтеза полиимидов в целом.

В табл. 3.1 приведен список химических реагентов, необходимых для синтеза мономеров полиимидов. Обозначения синтезированных образцов на основе аминных и ангидридных соединений представлены в табл. 3.2.

Таблица 3.1

Список химических реагентов для синтеза мономеров полиимидов

Амины	Ангидриды
4,4’-(9-Флуоренилиден)-дианилин  SDBS-NO = 19238 4,4’-(9-FLUORENYLIDENE) DIANILINE	Пиромеллитовый ангидрид  SDBS-NO = 1690 1,2,4,5-BENZENETETRACARBOXYLIC DIANHYDRIDE
4,4’-оксидианилин  SDBS-NO = 10695 (BIS (P-AMINOPHENYL) ETHER	3,3’,4,4’-дифенилтетракарбоновый диангидрид  SDBS-NO = 18759 3,3’,4,4’-BIPHENYLTETRACARBOXYLIC DIANHYDRIDE

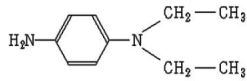
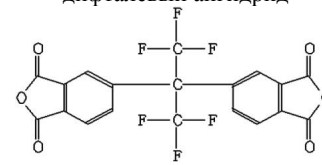
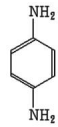
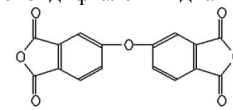
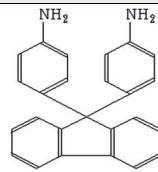
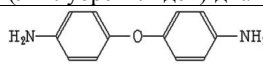
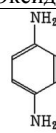
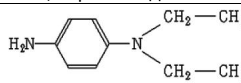
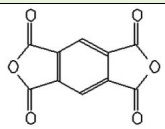
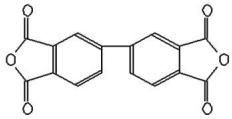
N,N-диэтил-п-фенилендиамин  SDBS-NO = 6774 N,N-DIETHYL-P-PHENYLENEDIAMINE	4,4’-(гексафторизопропилен) дифталевый ангидрид  SDBS-NO = 18986 4,4’-(HEXAFLUOROISOPROPYLIDENE) BIS (PHTHALIC ANHYDRIDE)
1,4- фенилендиамин  SDBS-NO = 1131 P-PHENYLENEDIAMINE	4,4’-оксидифталевый диангидрид  SDBS-NO = 19326 4,4’-OXYDIPHTHALIC DIANHYDRIDE

Таблица 3.2

Синтезированные полиимиды с различными концевыми группами

РЕАГЕНТЫ	ОБОЗНАЧЕНИЯ ОБРАЗЦОВ								
	СП-11	СП-12	СП-13	СП-19	СП-20	СП-21	СП-25	СП-26	СП-27
АМИНЫ									
 4,4’-(9-Флуоренилиден)-дианилин									
 2,4,4’-Оксидианилин									
 1,4- фенилендиамин									
 N,N-диэтил-п-фенилендиамин									

АНГИДРИДЫ									
 Пиромеллитовый ангидрид									
 3,3’,4,4’-дифенилтетракарбоновый диангидрид									

3.2. Результаты реологических испытаний образцов суспензий с оптимальным электрореологическим эффектом

Для реологических исследований были приготовлены 5% суспензии полиимидов в ПМС-400. Испытания проводились в статическом режиме при постоянных скоростях сдвига $12\,c^{-1}$ и $27\,c^{-1}$. Полученные результаты представлены на рис. 3.1., 3.2.

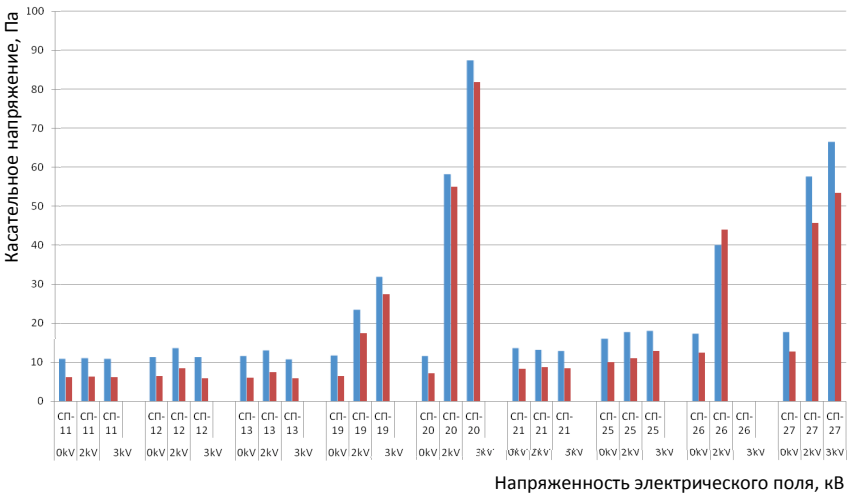


Рис. 3.1. Диаграмма значений касательных напряжений при постоянных скоростях сдвига $12\,c^{-1}$(■) и $27\,c^{-1}$(■) для 5 масс.%

Из диаграмм видно, что у образцов СП-19, СП-20, СП-26 и СП-27 при повышении электрического поля существенно изменяется вязкость и напряжение сдвига. СП-26 при возрастании поля начинает проводить ток при напряжении 2 кВ, поэтому измерить свойства с большими полями на этом образце невоз-

можно. У СП-19 эффект менее выражен, поэтому для дальнейшей работы были выбраны образцы СП-20 и СП-27.

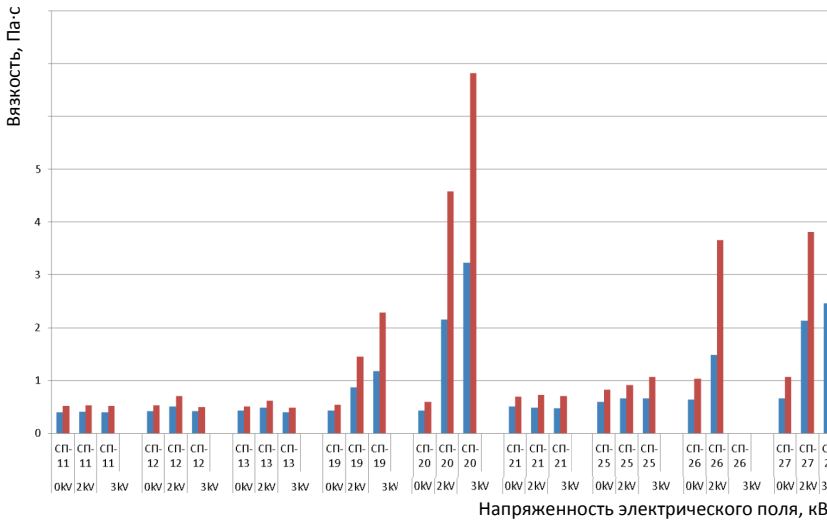


Рис. 3.2. Диаграмма значений вязкости при постоянных скоростях сдвига $12\,c^{-1}$(■) и $27\,c^{-1}$(■) для 5 масс.% суспензий различных типов полиимидов

3.3. Физико-химические характеристики частиц полиимидов

3.3.1. Электронная микроскопия

Важный этап исследований состоял в оценки размеров частиц синтезированных полиимидов (табл. 3.2). Данные электронной просвечивающей микроскопии для образца СП-20 представлены на рис. 3.3.

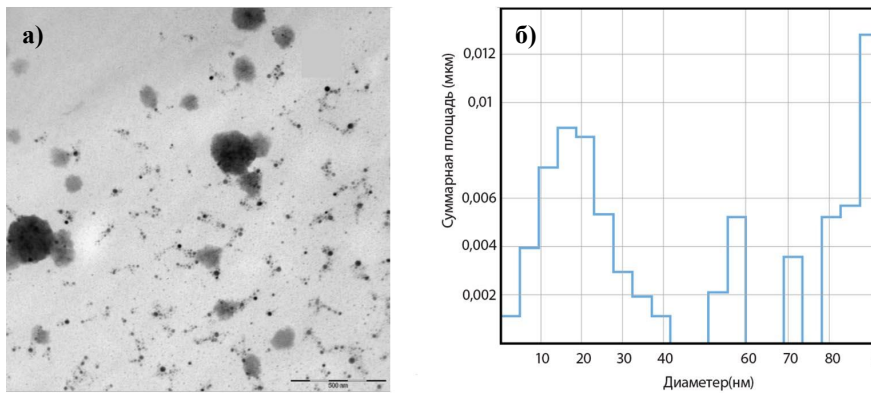


Рис. 3.3. Электронная фотография частиц полиимида СП-20 (а); распределение частиц по размерам (б)

Слева – электронная фотография, справа – результаты обработки этой фотографии с помощью специализированного программного пакета SPIP (Scanning Probe Image Processor, Дания) в виде диаграммы распределения частиц полиимида по размерам. Виден бимодальный тип распределения с максимумами в области 20 и 90 нм; частицы порошка имеют округлую форму и размер около 20 нм; частицы объединены в агрегаты размером около 90 нм. Усредненный размер частиц образца СП-20 приближенно составляет 55 нм. Отметим, что данный размер частиц попадает в наномасштабную область.

Для сравнения на рис. 3.4 представлены данные электронной микроскопии для порошков полиимидов СП-11, СП-12, СП-13. Видно, что размеры этих порошков значительно больше, чем у СП-20. Более того, отчетливо наблюдаются агрегаты микронных размеров. Результаты измерения размеров частиц приведены в табл. 3.3.

Отметим, что многие особенности структуры и физико-механических свойств нанообъектов связаны именно с большими величинами их поверхности [107].

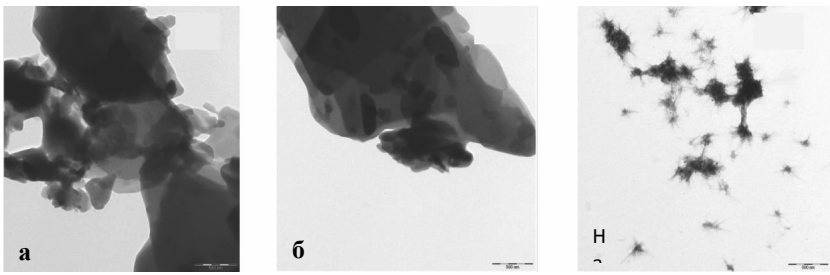


Рис. 3.4. Данные электронной микроскопии для образцов полиимидов СП-11, СП-12, СП-13 (а-в) соответственно.

Таблица 3.3

Диаметры частиц полиимидов различного химического состава по данным электронной микроскопии после обработки в программе SPIP

Образец	Пиковый размер, нм
СП-11	1100
СП-12	800
СП-13	360
СП-20	20

Зная плотность и размер частиц порошка полиимида можно рассчитать удельную поверхность частиц по соотношению:

$$S = \frac{6}{\rho D},$$

где ρ – плотность, D – размер (диаметр) частицы [108]. Как известно, удельная поверхность очень важный параметр дисперсной фазы суспензии, которая игра-

ет существенную роль в формировании структуры ЭРС. В табл. 3.4. приведены рассчитанные значения удельной поверхности, согласно данным табл. 3.3.

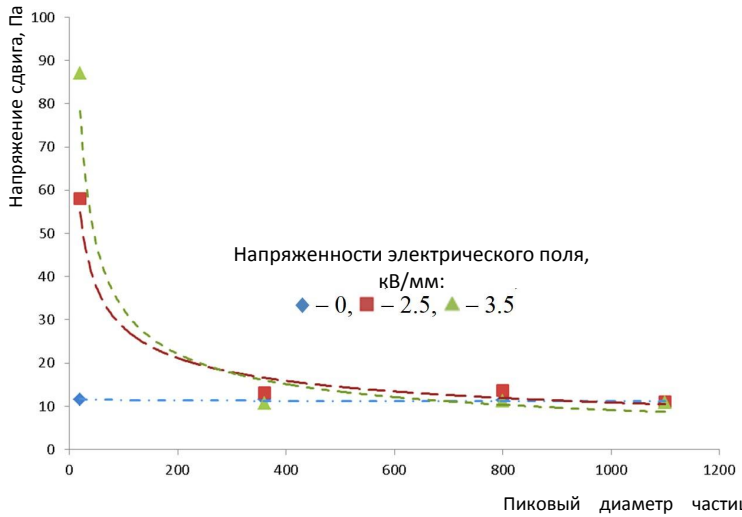


Рис. 3.5. Зависимость касательных напряжений от диаметра частиц полиимидов различного химического состава при $\dot{\gamma} = 27\,c^{-1}$ и трёх значениях напряженности электрического поля

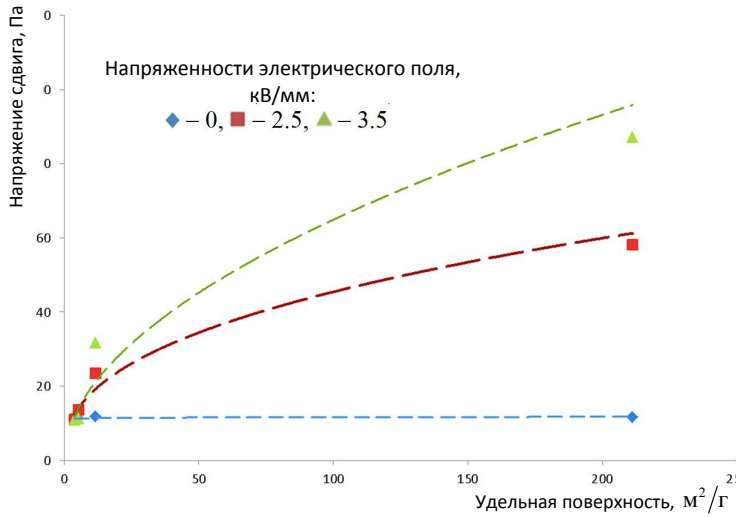


Рис. 3.6. Зависимость касательных напряжений от удельной поверхности частиц полиимидов различного химического состава при $\dot{\gamma} = 27\,c^{-1}$ и трёх значениях напряженности электрического поля

На рис. 3.5 показана зависимость значений касательных напряжений, измеренных при скорости сдвига $\dot{\gamma} = 27\,c^{-1}$, от диаметра частиц полиимидов различного химического состава (см. табл. 3.3. и 3.4).

Из рисунка видно, что значения напряжения сдвига в электрореологических экспериментах резко увеличиваются с уменьшением диаметра частиц. Это свидетельствует об увеличении прочности структуры у ЭРС с наноразмерной дисперсной фазой. Отметим, что подобная резкая зависимость прочности материала наблюдается и для полимерных композитов, наполненных наноразмерными частицами. В обоих случаях проявление подобных закономерностей можно объяснить увеличением удельной поверхности порошкообразных наполнителей с уменьшением диаметра частиц. Данное объяснение подтверждается результатами рис. 3.6, на котором представлена зависимость сдвиговых напряжений от S для ЭРС с различными размерами частиц дисперсной фазы (см. табл. 3.3).

3.3.2. Метод динамического рассеяния света

Динамическое рассеяние света (ДРС), или фотонная корреляционная спектроскопия – метод измерения размеров и параметров двойного электрического слоя наночастиц, основанный на определении коэффициента диффузии дисперсных частиц в жидкости путем анализа характерного времени флуктуаций интенсивности рассеянного света. Суть метода динамического рассеяния света базируется на анализе следующего физического явления. Хаотичное броуновское движение дисперсных частиц в дисперсионной среде вызывает флуктуации их локальной концентрации. Эти флуктуации, в свою очередь, приводят к локальным неоднородностям показателя преломления среды. При прохождении лазерного луча через такую среду часть света будет рассеяна на этих неоднородностях. Флуктуации интенсивности рассеянного света будут соответствовать флуктуациям локальной концентрации дисперсных частиц, а коэффициент диффузии однозначно связан с радиусом частицы.

Измерения дзета-потенциала (ζ-потенциала) или потенциала двойного электрического слоя поверхности частиц дисперсии, позволяет определить силу взаимодействия между частицами, а тем самым и предсказать способность их к агломерации. Таким образом, величина ζ-потенциала является одной из характеристик стабильности подобной коллоидной среды или суспензии. Важным является оценка влияния этого физического параметра индивидуальных частиц на реологические свойства материала, в котором они используются в качестве дисперсной фазы. Сравнительные оценки роли ζ-потенциала на электрореологические свойства среды удобно проводить по значениям касательных напряжений в реологических экспериментах при некоторых постоянных значениях скорости деформации. Такие данные представлены в табл. 3.4. для различных образцов ЭРС с полиимидами в качестве дисперсной фазы, химический состав которых дан в табл. 3.2. В четвертой колонке слева даны значения ζ-потенциала в милливольтах (мВ), а в последующих – значения касательных напряжений τ при $\dot{\gamma} = 27\,c^{-1}$ и различной напряженности электрического поля (кВ/мм). Отметим, что данные значения ζ и τ уместно сравнивать исходя из геометрических размеров частиц полиимидов. Наблюдается отчетливая взаимосвязь между размерами частиц полиимидов и величинами их ζ-потенциала в среде полиметил-

силоксана: чем меньше диаметр, тем выше ζ-потенциал. Наибольшее значение ζ-потенциала наблюдается у наноразмерного образца полиимида, частицы которого обладают наибольшей поверхностью по сравнению с микроразмерными частицами.

Таблица 3.4

Значения электро-физических параметров частиц полиимидов: диаметр *D*, величина удельной поверхности *S*, ζ-потенциал, величина напряжения сдвига τ при $\dot{\gamma} = 27\,c^{-1}$ и различной напряженности электрического поля

Образец	Размер частиц *D*, нм	S, м^2/г	ζ, мВ	τ Па, 0 кВ/мм	τ, Па 2.5 кВ/мм	τ, Па 3.5 кВ/мм
СП-11	1100	3,843	-12,9	10,82	11,03	10,82
СП-12	800	5,28	1,1	11,33	13,57	11,24
СП-13	360	11,74	-	11,73	23,47	31,76
СП-20	20	211,27	140	11,61	58,11	87,13

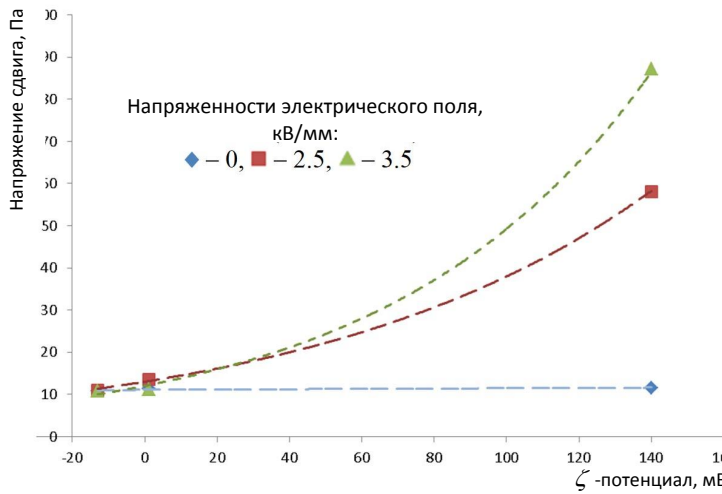


Рис. 3.7. Зависимость напряжения сдвига от ζ-потенциала для образца СП-20 при $\dot{\gamma} = 27\,c^{-1}$ и различных значениях напряженности электрического поля

Из табл. 3.4 видно, что наибольшие величины τ достигаются для образца СП-20. На рис. 3.7 построены графические зависимости величины напряжения сдвига для образца СП-20 (при $\dot{\gamma} = 27\,c^{-1}$) от значений ζ-потенциала. В отсутствии электрического поля значения τ практически постоянны для всех проанализированных образцов ЭРС. Очевидно, что основную роль на реологические параметры в этом случае оказывают не электрофизические свойства дисперсной фазы, а её концентрация. Однако в электрическом поле величина ζ-потенциала

безусловно имеет большое значение, поскольку сказывается на величинах τ. Из данных табл. 3.3 и 3.4 отчетливо прослеживается следующая закономерность: чем меньше геометрические размеры частиц дисперсной фазы электрореологической суспензии, тем больше величина её удельной поверхности и соответственно ζ-потенциал в дисперсной среде ЭРС и тем выше электрореологический отклик. Подобная взаимосвязь между ζ и τ показана на рис. 3.7.

3.3.3. ИК спектроскопия

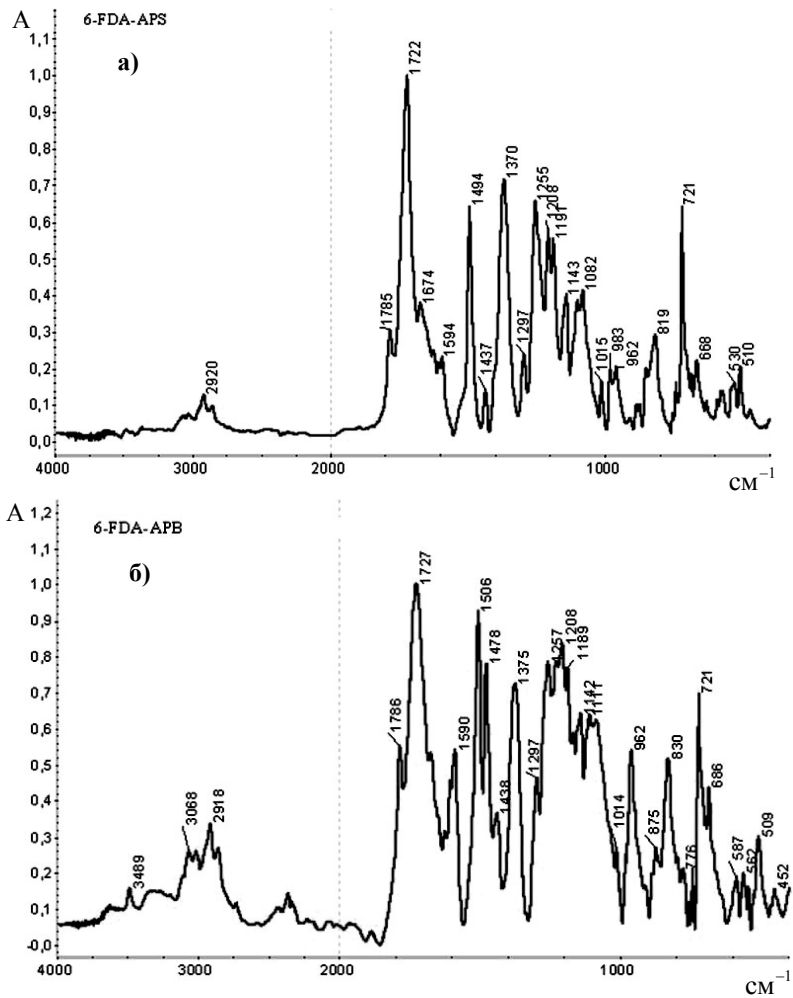


Рис. 3.8. ИК-спектры полимиидов СП-20 (а) и СП-27 (б) с хорошими ЭР свойствами

Анализ ИК-спектров позволяет получить важную информацию о строении макромолекул и характере внутри- и межмолекулярных связей. Колебательная спектроскопия является важным аналитическим инструментом, позволяющим идентифицировать макромолекулы или молекулярные фрагменты, входящие в их структуру. Анализ полученных ПИ основан на характеристичности частот колебания ряда молекулярных фрагментов, например таких, как –N-C=O или C-N групп (рис. 3.8). На ИК-спектрах хорошо видны характеристичные полосы поглощения в области ~710 см-1 (деформационное колебание имидного кольца), ~1390 см-1 (C-N), ~1715 см-1 (симметричное N-C=O) и ~1780 см-1 (асимметричное колебание N-C=O).

3.4. Технология подготовки объектов для электрореологических исследований

Полученные по описанной выше технологии в ходе химического синтеза порошки полиимидов использовали в качестве дисперсной фазой ЭР суспензий. В качестве дисперсионной среды были взяты полиметилсилоксан (ПМС-400) с плотностью 0.95 г/см^3. ЭР жидкости готовили весовым методом с содержанием твердой фазы 5%, 10%, 15% и 20%. Необходимые количества твердой фазы и ПМС предварительно перед смешением тщательно растирали в агатовой ступке до получения однородной устойчивой суспензии. После приготовления образцов ЭР дисперсии выдерживали в течение часа для удаления пузырьков воздуха. При измерении электрореологических характеристик на реологическом приборе использовали свежеприготовленные среды (в день эксперимента). Все измерения электрореологического эффекта проводили при температуре 25±5°C.

3.5. Методика исследований реологических свойств ЭР суспензий на реоспектрометре с электрореологической приставкой

Одним из современных приборов для исследования реологических свойств неньютоновских вязкоупругих сред, в том числе с явно выраженными тиксотропными свойствами является реовискозиметры, представляющие собой сложную исследовательскую технику с широкими возможностями варьирования параметров и режимов деформирования. Для изучения электрореологических эффектов такие приборы имеют специальные узлы, позволяющие создавать электрические поля в рабочих зазорах реовискозиметров.

Электрореовискозиметры, кроме требований, предъявляемых к ротационным вискозиметрам, требуют дополнительных условий: однородность внешнего поля в рабочем зазоре прибора, обеспечивающая однородную поляризацию по всему объему образца, известная ориентация направления внешнего поля к направлению сдвига.

В исследованиях использовали реовискозиметр Rheostress RS 150 (HAAKE Германия) с измерительным электрореологическим узлом (приставкой) вида «плоскость-поскость». Измерительный узел представляет собой конструкцию, содержащую два электрода из нержавеющей стали. Первый электрод жестко скреплен с изолирующей керамической осью, которая, в свою очередь, соединяется с механизмом вращения вискозиметра, обеспечивающего вращение оси с заданной скоростью, которая может ступенчато изменяться. Второй неподвижный электрод в форме диска жестко скреплён с основанием прибора строго

под первым электродом. Специальная конструкция креплений ячейки к стационарной части вискозиметра с использованием цилиндрических направляющих из полиметилметакрилата жестко фиксирует взаимное положение пластин. В связи с требованиями к равномерности зазора между пластинами расстояние между ними тщательно тарируется и составляет 1 мм. Этим обеспечивается высокая однородность электрического поля и возможность наложения на зазор высоких напряжений. Напряжение на ячейку подается через скользящий контакт на подшипник, который соединен с нижней металлической осью верхнего электрода, и нижний неподвижный электрод. Схема измерительной ячейки показана на рис. 3.9.

На узел подавали напряжение с помощью блока питания БПВ-5 (ООО «Высоковольтные технологии»).

Образцы испытывали в статическом и динамическом режимах с использованием узла «плоскость-плоскость». Диаметр рабочей поверхности ротора $2R = 35\,\text{мм}$, зазор $h = 1\,\text{мм}$. Измерения проводились при напряжениях 2.5 кВ и 3.5 кВ и в его отсутствии. В статическом режиме образцы испытывались при постоянной скорости сдвига равной $27\,\text{с}^{-1}$ и $12\,\text{с}^{-1}$ и при увеличении скорости сдвига от 10 до $200\,\text{с}^{-1}$.

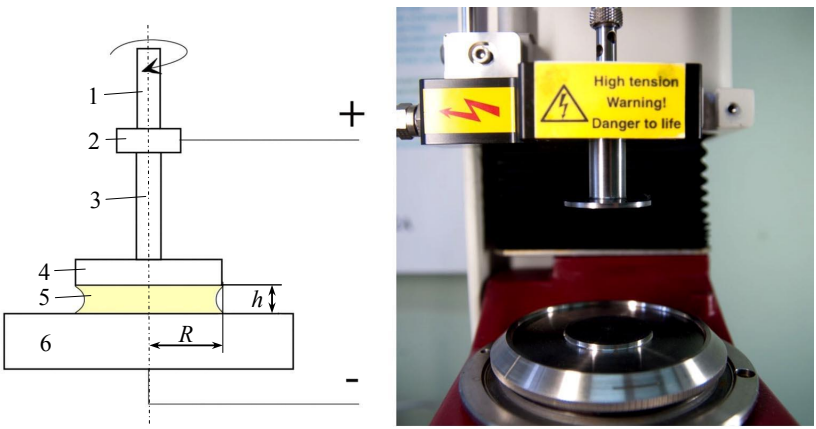


Рис. 3.9. Измерительная ячейка вискозиметра: 1 – изолирующая керамическая ось; 2 – подшипник, на который подается электрическое напряжение;
3 – проводящая металлическая ось; 4 – верхний вращающийся электрод;
5 – образец электрореологической жидкости;

В устройствах «плоскость-плоскость» скорость сдвига определяется как:

$$\dot{\gamma} = \frac{2\pi R n}{60 h},$$

где R – внешний радиус пластины, h – зазор между пластинами, n – частота вращения ротора.

Напряжение сдвига на внешнем крае плоскости пропорционально крутящему моменту M_t и геометрическому коэффициенту A:

$$\tau = M_t A \ , \ A = 2\pi / R^3 \ .$$

Для жидкостей с неньютоновским характером течения напряжение сдвига корректируется по формуле Вайсенберга:

$$\tau = M_d A \left(\frac{3+n}{4} \right).$$

Кроме того, проводились испытания, при которых образец подвергают осциллирующим напряжениям или деформациям с изменяемой частотой колебаний от 0.1 до 100 Гц, а также при постоянной частоте и постоянной амплитуде. Приложенное напряжение в данном виде испытаний описывается синусоидальной функции времени $\tau = \tau_0 \sin(\omega t)$.

В этом случае реометр измеряет зависимость деформации от времени. Испытания с осциллирующими напряжениями часто называют “динамическими испытаниями”. При динамических испытаниях получают данные о вязкой и упругой реакциях образца в зависимости от скорости воздействия на него, иными словами, получают зависимость осциллирующего напряжения или деформации от заданной угловой скорости или частоты.

Проведение динамических испытаний на ротационном вискозиметре означает, что ротор, верхняя плита или конус больше не вращаются с постоянной скоростью в одном направлении, а попеременно отклоняются по синусоидальной временной функции на малый угол φ по и против часовой стрелки. Это вызывает аналогичную синусоидальную деформацию образца, помещенного в измерительный зазор, и соответствующую синусоидальную картину изменения напряжений, амплитуда которых связана с природой испытуемого образца. Чтобы не выйти за пределы области линейной вязкоупругости, угол отклонения ротора выбирается малым, как правило, не более 1°.

Из этого следует очень важный вывод, касающийся динамических испытаний и сферы их применения: в процессе динамических испытаний вязкоупругих жидкостей не только не происходит механического разрушения образцов, но и сохраняется их внутренняя структура. С реологической точки зрения структура испытуемых образцов находится как бы в “состоянии покоя”.

Для интерпретации результатов динамических испытаний [109, 110] удобно использовать механическую модель в виде системы упругой пружины и вязкого демпфера.

Как уже было показано, пружина моделирует упругую реакцию образца, определяемую выражением $\tau = G\gamma$. Демпферы моделируют реакцию ньютоновской жидкости, которая определяется выражением $\tau = \eta\dot{\gamma}$.

Рассмотрим сначала механизм только с пружиной, как показано на рис. 3.10. Очевидно, что при вращении вала пружина подвергаться осциллирующей деформации. Если ω – угловая скорость, а γ_0 – максимальная деформация пружины, то зависимости деформации и напряжения от времени записываются соответственно в виде:

$$\gamma = \gamma_0 \sin(\omega t), \quad \tau = G\gamma_0 \sin(\omega t) \, .$$

В графическом виде они представлены на рис. 3.10, откуда видно, что изменения деформации и напряжения совпадают по фазе: при максимальной деформации результирующее напряжение также максимально.

Рассмотрим далее механизм только с демпфером, как показано на рис. 3.11. Скорость деформации поршня, скреплённого через кривошип с ведущим диском, определяется формулой $\dot{\gamma} = d\gamma/dt = \omega\gamma_0 \cos(\omega t)$. Соответствующее напряжение равно $\tau = \eta\,\omega\gamma_0 \cos(\omega t)$.

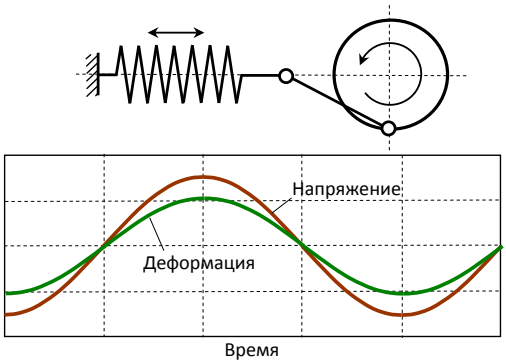


Рис. 3.10. Механизм с пружиной

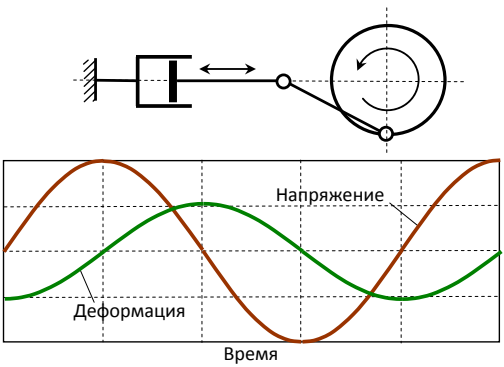


Рис. 3.11. Механизм с демпфером

Из рис. 3.11 видно, что напряжение (реакция демпфера на сдвиг) отстает от деформации на $\pi/2$. Это отставание также может быть выражено через угол сдвига фаз $\delta = \pi/2$, на который данная деформация опережает напряжение.

Выражение для τ может быть переписано следующим образом:

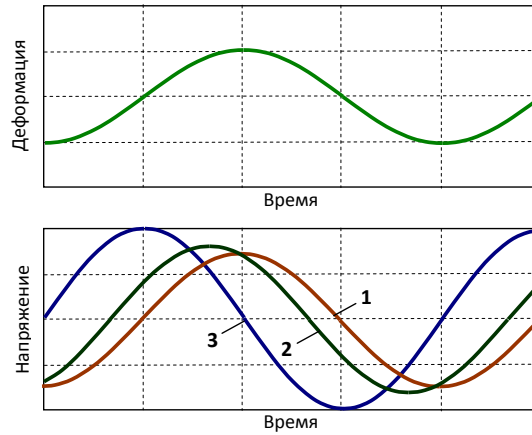
$$\tau = \eta\omega\gamma_0 \cos(\omega t) = \eta\omega\gamma_0 \sin(\omega t + \pi/2).$$

Всякий раз, когда деформация демпфера достигает своего максимума, скорость изменения деформации становится равной нулю; когда же величина деформации, проходя через ноль, меняет знак с положительного на отрицатель-

ный, скорость её изменения самая высокая, что приводит к максимальной величине напряжения.

Реакция тела называется упругой, если напряжение совпадает по фазе с деформацией. Если фаза между ними отличается на $\pi/2$, такое тело называют вязким. Если угол сдвига фаз находится в пределах $0 < \delta < \pi/2$, такое тело называют вязкоупругим.

Рассмотрим далее более сложные модели: Кельвина-Фойхта, Максвелла и реальной вязкоупругой жидкости. На рис. 3.12 показаны графики зависимостей деформации и напряжений от времени, откуда видно основное отличие моделей – по углу сдвига фаз между функциями деформации и напряжений.



1 – модель Кельвина-Фойхта (твёрдое тело);
2 – модель вязкоупругой жидкости;
3 – модель Максвелла (ньютоновская жидкость)

Рис. 3.12. Механические аналоги, моделирующие реологическое поведение жидких сред

<u>Модель Кельвина-Фойхта.</u> Как было указано ранее, эта модель представляет собой комбинацию демпфера и пружины, соединенных параллельно (рис. 3.13). Общее напряжение равно сумме напряжений на обоих элементах, в то время как деформации равны.

Уравнение состояния имеет вид:

$$\tau = G\gamma + \eta \frac{d\gamma}{dt}$$

Введение синусоидальной зависимости деформации приводит к выражению:

$$\tau = G\gamma_0 \sin(\omega t) + \eta\omega\gamma_0 \cos(\omega t),$$

откуда следует, что реакция рассматриваемой модели, состоящей из двух элементов, – либо упругая ($\delta = 0$), либо вязкая ($\delta = \pi/2$).

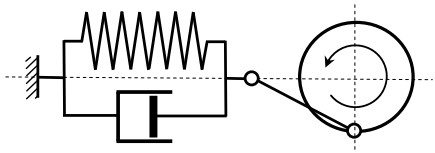


Рис. 3.13. Модель Кельвина-Фойхта

Модель Максвелла. Модель представляет собой комбинацию демпфера и спирали, соединенных последовательно (рис. 3.14), в которой общее напряжение равно напряжению на каждом элементе, а общая деформация есть сумма деформаций демпфера и спирали.

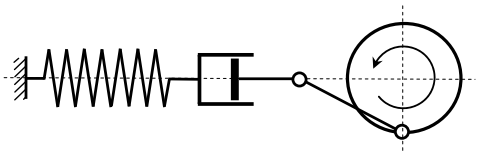


Рис. 3.14. Модель Максвелла

Уравнение состояния для этой модели имеет вид:

$$\frac{1}{G}\frac{d\tau}{dt}+\frac{\tau}{\eta}=\frac{d\gamma}{dt}.$$

Введение синусоидальной функции деформации дает:

$$\frac{1}{G}\frac{d\tau}{dt}+\frac{\tau}{\eta}=\omega\gamma_0\cos(\omega t)+\frac{G\lambda\omega}{1+\lambda^2\omega^2}\cos(\omega t).$$

В этом уравнении параметр $\lambda=\eta/G$ представляет собой время релаксации. Как и в модели Кельвина-Фойхта, напряжение как отклик на синусоидальную деформацию определяется двумя составляющими: упругой синусоидальной волновой функцией с $\delta=0$ и вязкой косинусоидальной волновой функцией с $\delta=\pi/2$.

Модели вязкоупругой жидкости. Это более сложные модели, чем выше рассмотренные. Примером является модель Бюргера, показанная на рис. 3.15. Угол сдвига фаз у нее находится в пределах $0<\delta<\pi/2$, а величины G^* (см. ниже) и δ зависят от частоты.

В режиме периодического деформирования (динамическом режиме), когда деформация $\gamma=\gamma_0\sin(\omega t)$ и напряжение $\tau=\tau_0\sin(\omega t+\delta)$, определяется комплексный модуль $G^*=\tau/\gamma$, который определяет общее сопротивление образца приложенной деформации. Поскольку у реальных вязкоупругих материалов G^* и δ зависят от частоты ω, то при нормальных испытаниях необходимо пройти определенный частотный интервал и получить зависимости $G^*(\omega)$ и $\delta(\omega)$. Прохождение частотного интервала означает, что частоту деформирования ступенчато увеличивают и на каждой ступени измеряют G^* и δ.

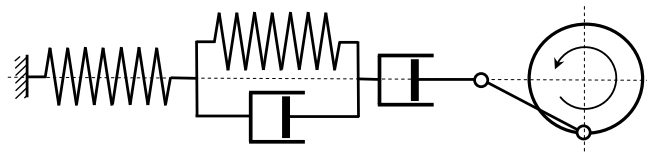


Рис. 3.15. Модель вязкоупругости Бюргера

Развертки G^* и δ по частоте в пределах заданного интервала дают рабочие графики. Снижение δ в пределах диапазона $0<\delta<\pi/2$ с ростом частоты означает снижение вязкого и, соответственно, возрастание упругого вкладов в характеристику испытуемого образца. В экспериментах заданная волновая функция деформации определяется, по крайней мере, по 150 экспериментальным точкам. Это в свою очередь, дает 150 значений напряжения, которые образуют синусоидальную волну, отличающуюся от волны деформации амплитудой и углом сдвига фаз δ. Искомые величины G^* и δ для каждых вводимых значений γ_0 и ωt определяют методом “кросс-корреляции гармонических сигналов”, который заложен в компьютерное программное обеспечение современных реометров. Так как при любом новом значении частоты всегда необходимо получить один или два полных цикла (для достижения равновесия), компьютерная программа обычно берет три цикла заданной волны, чтобы получить достоверные значения G^* и δ.

Это означает, что при малых значениях частоты, например, $\omega = 0.001\,\text{с}^{-1}$, для измерения одного значения G^* и одного значения δ необходимо 1000 с (около 16 мин) по одному циклу и более 3/4 ч – по трем циклам. Поэтому в целях экономии времени такие испытания редко проводят при частотах ниже $0.01\,\text{с}^{-1}$.

Полученные на этом этапе результаты необходимо преобразовать в вязкую и упругую компоненты вязкоупругого поведения образца. Это лучше всего сделать посредством метода численного сглаживания Гаусса. Комплексный модуль представляется в виде:

$$G^* = G' + iG'',\ i = \sqrt{-1},$$

где $G' = G\cos\delta = \tau_0/\gamma_0 \cdot \cos\delta$ и $G'' = G\sin\delta = \tau_0/\gamma_0 \cdot \sin\delta$ представляют собой соответственно модуль накопления (упругости) и модуль потерь.

Термин “модуль накопления” указывает на то, что энергия деформирования была временно запасена в процессе испытания, но она может быть впоследствии возвращена. Термин “модуль потерь” говорит о том, что энергия, использованная для инициирования течения, необратимо перешла в теплоту.

Для чисто вязкой среды угол сдвига фаз $\delta = \pi/2$, $G' = 0$, $G'' = G^*$. Если вещество чисто упругое, то $\delta = 0$, $G' = G^*$, $G'' = 0$.

По величине комплексного модуля G^* определяется комплексная вязкость $\eta^* = G^*/\omega = \tau_0/(\gamma_0\omega)$. Эта величина отражает общее сопротивление динамиче-

скому сдвигу. Её также можно разложить на две компоненты – запасенную (мнимую) вязкость η'' и динамическую вязкость η':

$$\eta' = G''/\omega = \tau_0/(\gamma_0\omega)\cdot\sin\delta\,,\quad \eta'' = G'/\omega = \tau_0/(\gamma_0\omega)\cdot\cos\delta\,.$$

ГЛАВА IV
РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИИМИДОВ

4.1. Статическое деформирование
4.1.1. Кривые течения ЭРС полиимидов

Первая серия экспериментов была проведена в статическом режиме при плавном повышении скорости сдвига от 1 до $300\,\text{с}^{-1}$ и температуре ~298К. По результатам этих измерений были построены зависимости касательных напряжений и вязкости от скорости сдвига (рис. 4.1, 4.2).

С повышением электрического напряжения и концентрации дисперсной фазы от 5% до 10% в суспензиях при деформациях до $300\,\text{с}^{-1}$ наблюдался эффект структурирования, который выражается в скоростях изменения (повышении) вязкости среды и напряжении сдвига по сравнению с аналогичными параметрами, измеренными в отсутствии напряжения.

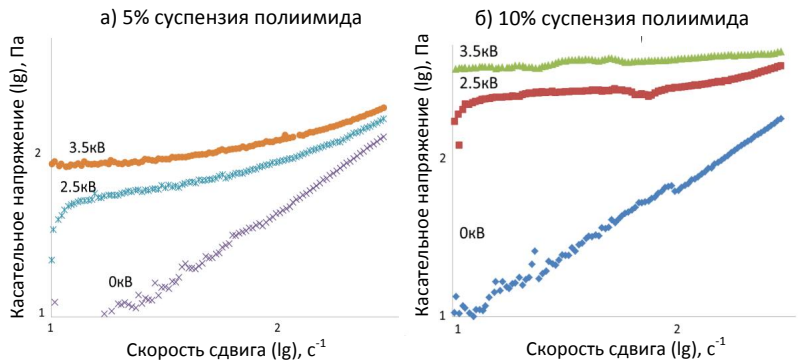


Рис. 4.1. Зависимости касательных напряжений от скорости сдвига при напряженности поля 0, 2.5, 3.5 кВ и температуре 298К

Зависимости касательных напряжений от скорости сдвига, полученные в ходе этих испытаний для ЭРС СП-20, представлены в логарифмическом масштабе на рис. 4.1. Как видно из зависимостей $\tau\ (\dot{\gamma})$ (кривые течения) в отсутствии электрического поля в изученном диапазоне скоростей сдвига ЭРС СП-20 ведет себя практически как среда со слабо выраженными неньютоновскими свойствами. Ее поведение приближенно можно аппроксимировать степенным законом вида $\tau = \kappa\dot{\gamma}^n$, где κ и n параметры, величины которых определяются свойствами среды. Экспериментальные кривые течения $\tau(\dot{\gamma})$ были аппроксимированы линейными и степенными соотношениями, представленными в табл. 4.1. Все они приближенно (с погрешностью 10-20%) описывают экспериментальные зависимости $\tau\ (\dot{\gamma})$.

Из рис. 4.1. видно, что для 10% суспензии полиимида ЭР эффект более выражен. Вероятно это связано с тем, что молекулярные структуры получаются более разветвленными, чем в 5% суспензии.

Таблица 4.1

Аппроксимирующие соотношения для кривых ЭРС СП-20 и СП-27

E, кВ	Вид аппроксимации	
	Линейный	Степенной
СП-20 (5%)		
0	$y = 0.406 \cdot x + 2.3195$	$y = 0.7161 \cdot x^{0.893}$
2.5	$y = 0.3793 \cdot x + 47.13$	$y = 17.818 \cdot x^{0.3575}$
3.5	$y = 0.3592 \cdot x + 80.919$	$y = 44.003 \cdot x^{0.2257}$
СП-20 (10%)		
0	$y = 0.5524 \cdot x + 7.0953$	$y = 303.58 \cdot x^{0.0666}$
2.5	$y = 0.4647 \cdot x + 225.17$	$y = 151.43 \cdot x^{0.1369}$
3.5	$y = 0.3106 \cdot x + 370.56$	$y = 1.3948 \cdot x^{0.8344}$
СП-27 (5%)		
0	$y = 0.49 \cdot x + 0.4641$	$y = 1.7587 \cdot x^{0.7483}$
2.5	$y = 0.4787 \cdot x + 4.4365$	$y = 1.2235 \cdot x^{0.8153}$
3.5	$y = 0.4607 \cdot x + 7.8873$	$y = 0.5241 \cdot x^{0.9876}$
СП-27 (10%)		
0	$y = 0.6496 \cdot x + 5.424$	$y = 1.6116 \cdot x^{0.8193}$
2.5	$y = 0.4206 \cdot x + 36.946$	$y = 15.845 \cdot x^{0.3522}$
3.5	$y = 0.4018 \cdot x + 112.4$	$y = 58.962 \cdot x^{0.2182}$
СП-27 (15%)		
0	$y = 0.8008 \cdot x + 15.307$	$y = 3.6277 \cdot x^{0.7137}$
2.5	$y = 0.4794 \cdot x + 73.09$	$y = 41.856 \cdot x^{0.2316}$
3.5	$y = 5.0189 \cdot x + 52.927$	$y = 20.68 \cdot x^{0.6722}$

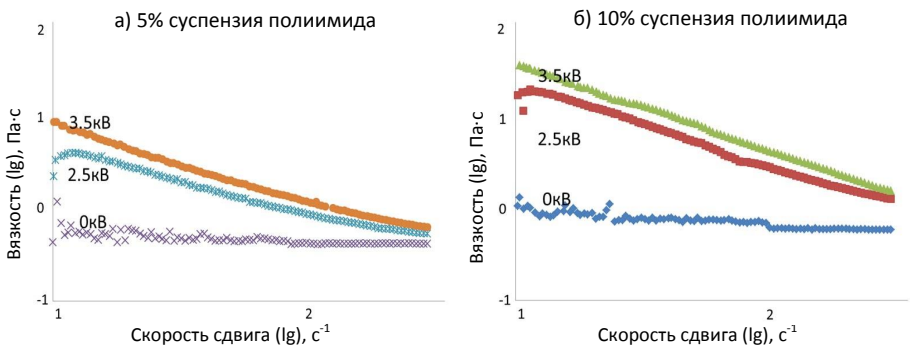


Рис. 4.2. Зависимости вязкости от скорости сдвига при напряженности поля 0, 2.5, 3.5 кВ и температуре 298К

На рис. 4.2. приведены зависимости вязкостей от скорости сдвига для ЭРС СП-20 в логарифмическом масштабе.

4.1.2. Сравнительные диаграммы электрореологических параметров при постоянных скоростях сдвига для образцов СП-20

Следующая серия экспериментов проводилась при постоянной скоростью сдвига $12\,с^{-1}$ и $27\,с^{-1}$ приложения и длительности деформирования в течение 300 секунд. Зазор между плоскостью и ротором составлял 1 мм. Полученные усредненные значения напряжений сдвига и вязкости для различных значений электрического напряжения представлены на рис. 4.2, 4.3.

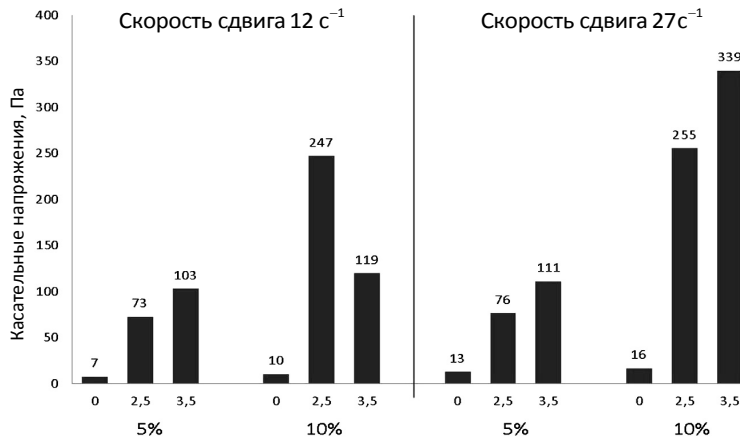


Рис. 4.2. Диаграммы значений касательных напряжений для 5% и 10% полиимида СП-20 при постоянной скорости сдвига

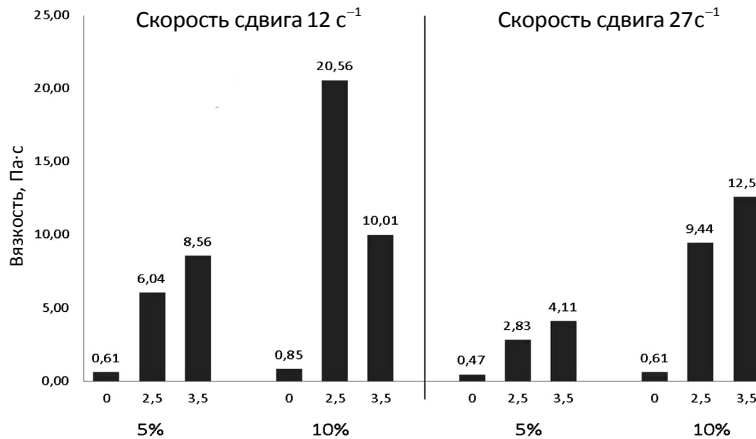


Рис. 4.3. Диаграммы значений вязкости для 5% и 10% полиимида СП-20 при постоянной скорости сдвига

Следует отметить проявление резко выраженного ЭР эффекта, сопровождающегося повышением напряжения сдвига с 10 Па до 60 Па, при 2.5 кВ и до 100 Па при 3.5 кВ для суспензии с содержанием полиимида 10%.

4.1.3. Сопоставление результатов экспериментов с прогнозами квантово-механических расчетов для СП-20

Представляет интерес сопоставление данных квантово-механических вычислений с экспериментальными данными, полученными на реовискозиметре RS-150.

Результаты показаны на рис. 4.4, где также приведены микрофотографии структуры ЭРС в отсутствие и в присутствии электрического поля. Отчетливо видна структура ЭРС на различных этапах эксперимента, которая меняется от хаотически распределенных в дисперсной среде твердых частиц суспензии до нитеобразных, ориентированных в направление поля цепочек (тяжей).

По вертикальным осям отложены безразмерные отношения G_E/G_0 и τ_E/τ_0 (E – с полем, 0 – без поля). По горизонтальной оси отложена напряженность электрического поля.

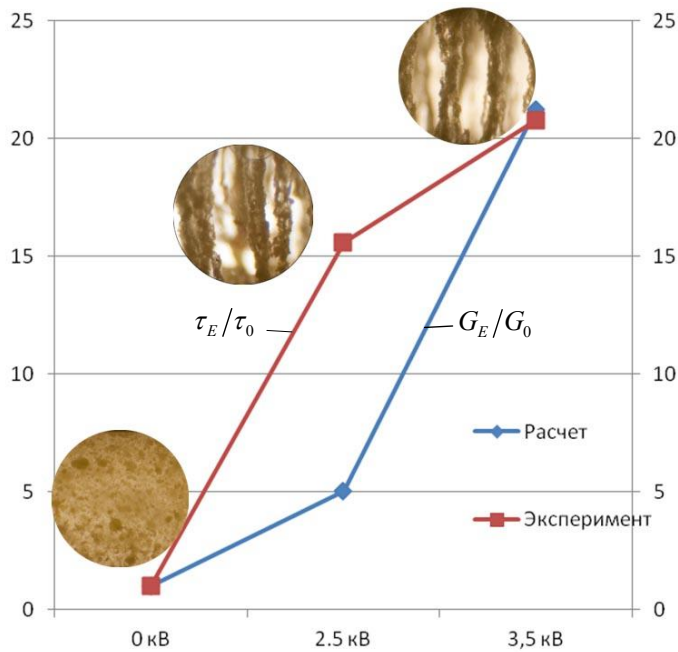


Рис. 4.4. Сравнение теоретических и экспериментальных значений

В табл. 4.2. представлены численные значения сравниваемых реологических параметров. Поскольку в квантово-механических экспериментах на класте-

рах представительных элементов структуры для ЭРС вычисляли значения модуля упругости при сдвиге, а в реологических экспериментах определяли напряжения сдвига в режиме установившегося сдвигового деформирования, то для качественного сопоставления указанных величин целесообразно использовать их относительные изменения. Для этого проводили нормирование текущих вычисляемых или регистрируемых реологических величин к их начальным значениям в отсутствие электрического поля.

Таблица 4.2

Таблица сравнения теоретических и экспериментальных данных для СП-20

Напряженность электрического поля	Теоретические значения модуля упругости при сдвиге, G_E, ГПа	Значения отношений модулей упругости при наложении поля и без поля, G_E/G_0	Экспериментальные значения напряжения сдвига, τ_E, Па	Значения отношений напряжений сдвига при наложении поля и без поля, τ_E/τ_0
0 кВ	0,8	1	16,35	1
2.5 кВ	4	5	255,15	15,60
3,5 кВ	17	21,25	339,33	20,75

Как следует из рис. 4.4 при 2.5 кВ наблюдается существенное отличие предсказываемых теоретически и экспериментально определенных значений реологических параметров. Это может быть связанно с мгновенным формированием объемной структуры в системе в экспериментах при наложении электрического поля, в то время как в КМ вычислениях процесс структурирования моделируется пошагово, т.е. электрическое напряжение и деформация растут постепенно ступенчато.

4.1.4. Кривые течения для образцов ЭРС СП-27 с микроразмерной дисперсной фазой и неоптимальными электрореологическими свойствами

В работе была подробно исследована серия образцов ЭРС с дисперсной фазой на основе полиимида СП-27. Образцы имели химический состав, в который входят 2.4,4’-оксидианилин и 3,3’,4,4’-дифенилтетракарбоновый диангидрид (см. табл. 3.2). Реологические свойства ЭРС СП-27 были изучены в тех же режимах деформирования, что и образцы СП-20, т.е. при варьировании скорости сдвига от 1 до $300\,\text{с}^{-1}$, а также при испытаниях с постоянной скоростью сдвига $12\,\text{с}^{-1}$ и $27\,\text{с}^{-1}$ в течение 300 секунд. Зазор между плоскостью и ротором составлял 1 мм.

На рис. 4.5 представлены кривые течения для ЭРС СП-27 с 5, 10 и 15 масс.% концентраций полиимида, а на рис. 4.6 – значения касательных напряжений при постоянных скоростях сдвига $12\,\text{с}^{-1}$ и $27\,\text{с}^{-1}$ для тех же образцов.

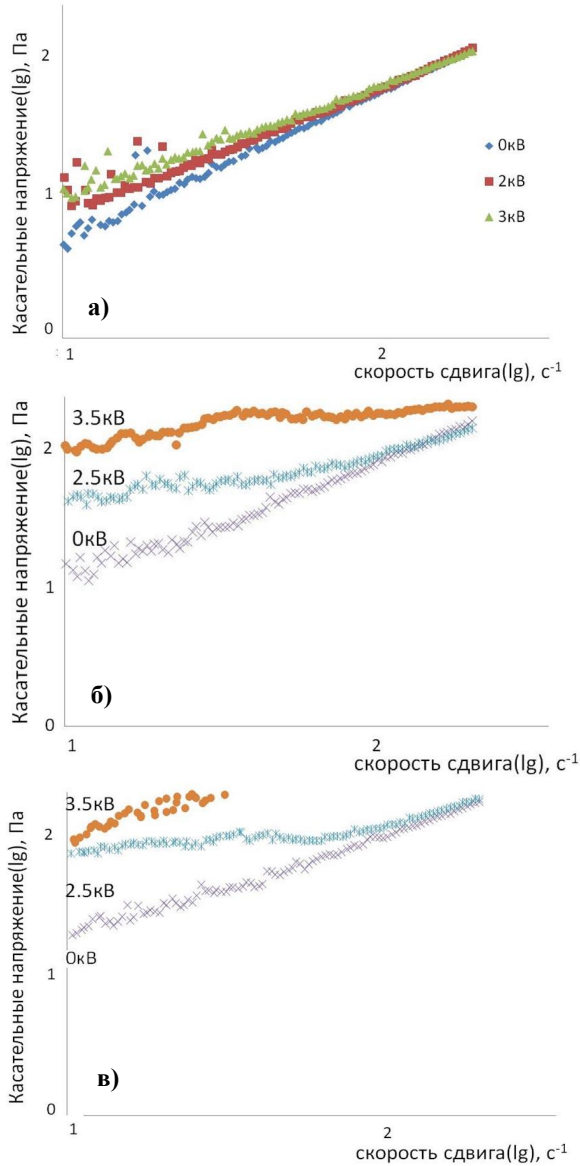


Рис. 4.5. Зависимости касательных напряжений от скорости сдвига для образцов ЭРС СП-27 при действии поля различной напряжённости; рис. а), б) и в) соответствуют 5, 10 и 15 масс.% концентрациям дисперсной фазы при температуре ~298К

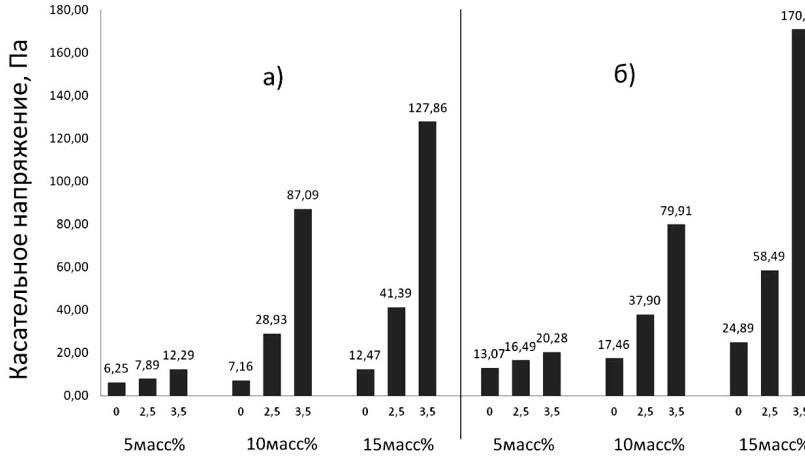


Рис. 4.6. Диаграммы значений касательного напряжения (Па) для 5, 10 и 15 масс.% концентрации дисперсной фазы полиимида в ЭРС СП-27 при постоянных скоростях сдвига 12 $с^{-1}$ (а) и 27 $с^{-1}$ (б) и температуре ~298К.

Из рисунков видно, что электрореологический эффект для образца ЭРС СП-27 увеличивается с ростом концентрации дисперсной фазы более чем в 10 раз.

4.1.5. Сопоставление экспериментальных результатов с прогнозами квантово-механических расчетов для СП-27

Для образцов СП-27 также проводилось сопоставление результатов теоретических предсказаний с экспериментальными данными, полученными на реовискозиметре RS-150. Результаты показаны на рис. 4.7. Здесь же на вставках показаны микрофотографии ЭРС в отсутствие и в присутствии электрического поля. Отчётливо видна структура ЭРС на различных этапах эксперимента, которая меняется от хаотически распределенных в дисперсной среде твердых частиц суспензии до нитеобразных, ориентированных в направление силовых линий поля цепочек (тяжей).

В табл. 4.3 представлены численные значения сравниваемых реологических параметров. Поскольку в квантово-механических экспериментах на кластерах представительных элементов структуры для ЭРС вычисляли значения модуля упругости при сдвиге [1], а в реологических экспериментах определяли напряжения сдвига в режиме установившегося сдвигового деформирования, то для качественного сопоставления указанных величин целесообразно использовать их относительные изменения. Для этого проводили нормирование текущих вычисляемых или регистрируемых реологических величин к их начальным значениям в отсутствие электрического поля.

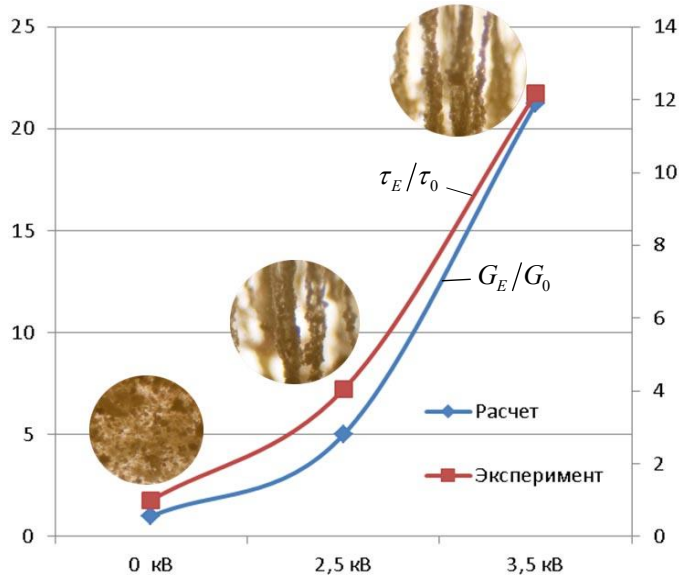


Рис. 4.7. Сравнение теоретических и экспериментальных значений для ЭРС СП-27

Таблица 4.3

Таблица сравнения теоретических и экспериментальных данных для СП-27

Напряженность электрического поля	Теоретические значения модуля упругости при сдвиге, G_E, ГПа	Значения отношений модулей упругости при наложении поля и без поля, G_E/G_0	Экспериментальные значения напряжения сдвига, τ_E, Па	Значения отношений напряжений сдвига при наложении поля и без поля, τ_E/τ_0
0 кВ	0,8	1	7,16	1
2.5 кВ	4	5	28,93	6,84
3,5 кВ	17	21,25	87,09	21,16

Из рис. 4.7 видно, что экспериментальные результаты реологических исследований образца ЭРС на основе полиимида СП-27 весьма близки теоретическим данным, полученным в результате квантово-механического моделирования. Относительные касательные напряжения плавно возрастают с увеличением напряженности поля также, как и относительный теоретический модуль сдвига.

4.2. Электрореологические эксперименты при малоамплитудном периодическом сдвиговом деформировании (динамические испытания)

4.2.1. Исследования характеристик комплексного динамического модуля сдвига для образцов ЭРС СП-20

Динамические испытания проводили в условиях контролируемого малоамплитудного периодического деформирования (γ_0) в диапазоне частот деформирования от 0,1 до 10 Гц.

Подобные режимы не вызывают разрушения внутренней структуры среды (отсутствует механодеструкция) и отвечают условиям геометрически линейной области деформирования. Соответствующие кривые динамических экспериментов в виде зависимостей модулей упругости и потерь от частоты для ЭРС СП-20 представлены на рис. 4.8 и 4.9.

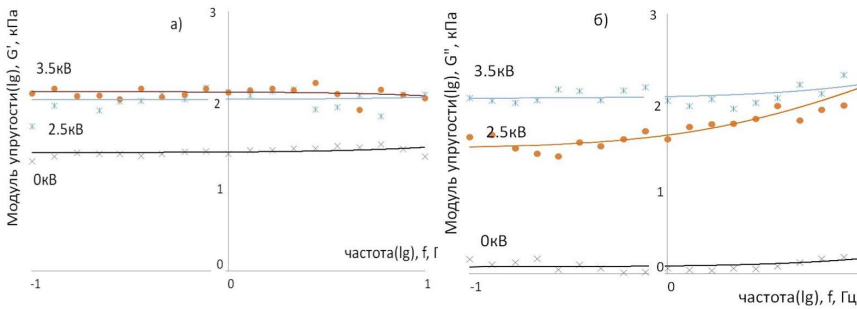


Рис. 4.8. Зависимости модулей G' (а) и G'' (б) от частоты для 5 масс.% суспензий полиимида СП-20 при температуре 298К

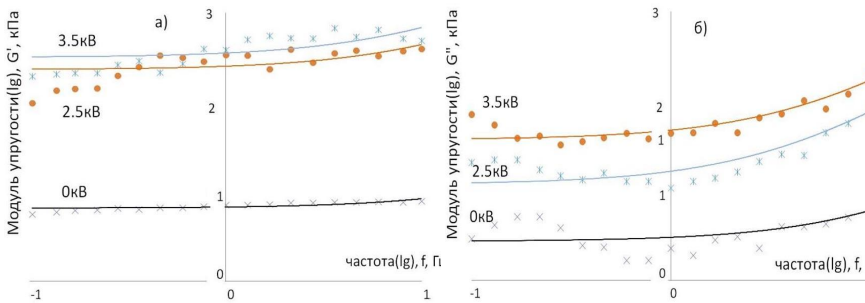


Рис. 4.9. Зависимости модулей G' (а) и G'' (б) от частоты для 10 масс.% суспензий полиимида СП-20 при температуре 298К

По результатам динамических испытаний (рис. 4.8 и 4.9), проведенных при постоянной относительной амплитуде деформирования (1.0) и постоянной час-

тоте колебаний (1 Гц), построены диаграммы соответствующих значений динамических характеристик. Отметим, что линейность проводимых в широком диапазоне частот динамических измерений проверялась в экспериментах с варьированием амплитуд деформации в пределах от 0.1 до 1.0, в ходе которых были подтверждена стабильность получаемых динамических характеристик и их независимость от величины прикладываемых амплитуд деформирования.

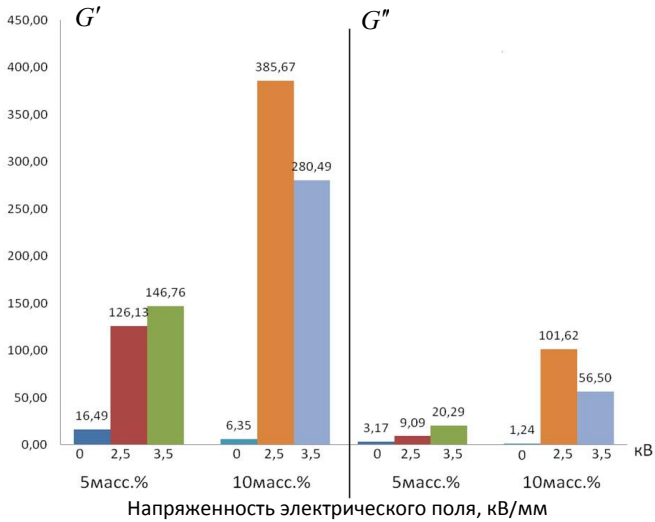


Рис. 4.10. Диаграммы значений G' и G'' (Па) при постоянной относительной амплитуде деформирования (1) и частоте (1 Гц) и температуре 298К

4.2.2. Исследование характеристик комплексного динамического модуля сдвига для образцов ЭРС СП-27

Динамические испытания ЭРС СП-27 проводили при постоянной относительной амплитуде деформирования (1.0) и изменении частоты в диапазоне от 0.1 до 100 Гц. Кривые зависимостей динамических модулей упругости G' и потерь G'' от частоты деформирования (в логарифмических шкалах) для разных концентраций дисперсной фазы в ЭРС показаны на рис. 4.11, 4.12.

На базе данных рис. 4.11., 4.12 были построены сравнительные значения динамических модулей упругости и контроль для образцов ЭРС СП-27 с различной концентрацией дисперсной фазы 5, 10 и 15 масс.% при частоте 1ГЦ (рис. 4.13).

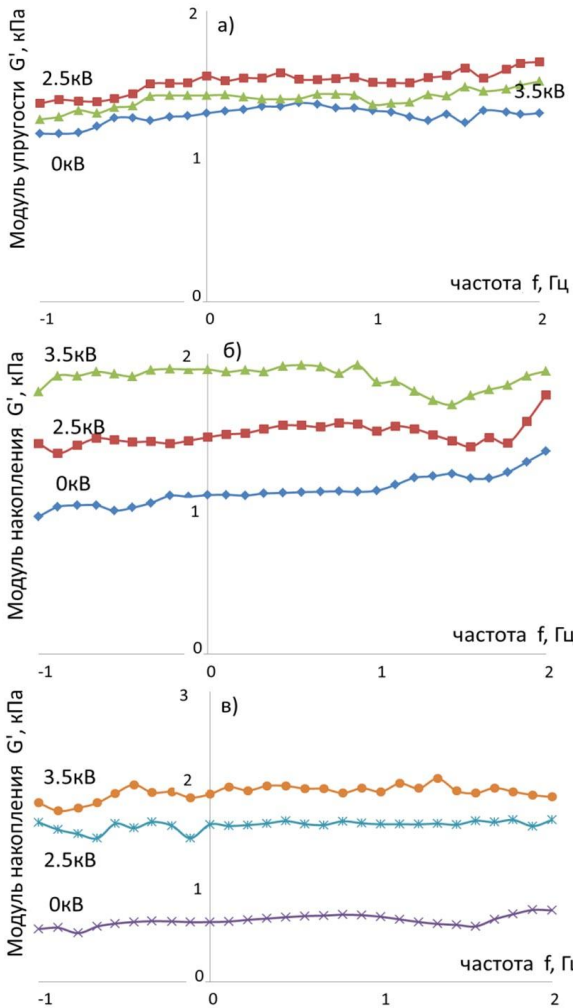


Рис. 4.11. Зависимость G' от частоты для 5 (а), 10 (б) и 15(в) масс.% суспензии полиимида при температуре 298К

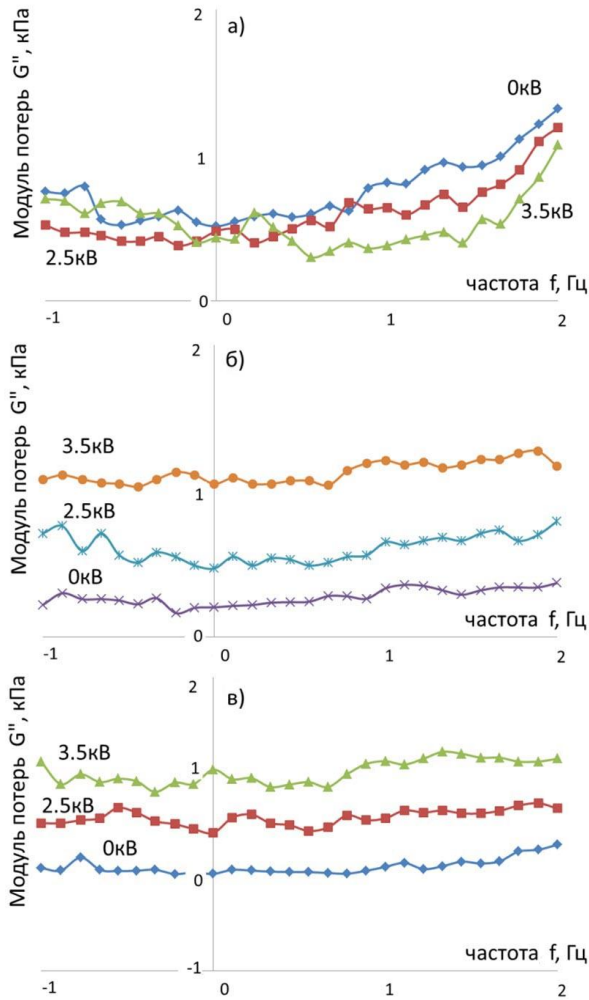


Рис. 4.12. Зависимость G'' от частоты для 5 (а), 10 (б) и 15(в) масс.% суспензии полиимида при температуре 298К

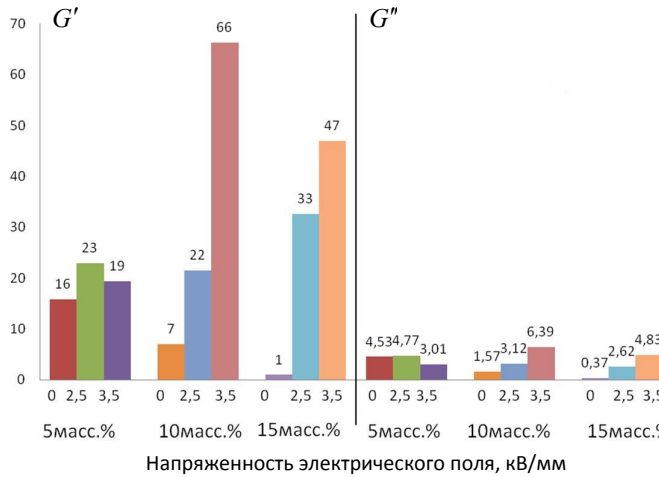


Рис. 4.13. Диаграммы значений G' и G'' (Па) при постоянной относительной амплитуде деформирования (1) и частоте (1 Гц) и температуре 298К

4.3. Сравнительные оценки электрореологических свойств ЭРС на основе наноразмерной и микроразмерной дисперсных фаз

Для оценки и сравнения электрореологических характеристик ЭРС с дисперсными фазами различных размеров (нано- и микро) были проведены дополнительные электрореологические эксперименты образцов ЭРС, в частности, на основе микроразмерных частиц оксида титана и крахмала. Анализировали ЭРС на основе 10 масс.% суспензии оксида титана и 30 масс.% суспензии крахмала в полиметилсилоксане (ПМС-400). Свойства последних объектов часто фигурируют в различных работах, поэтому их можно считать традиционными микроразмерными ЭР объектами. Эксперименты проводили в динамическом режиме деформирования (периодическое малоамплитудное синусоидальное деформирование) с относительной амплитудой деформирования 1.0 и частотой 1 Гц. Продолжительность воздействия на образцы синусоидального деформирования в каждом эксперименте составляла 300 сек. Измеряли динамические модули упругости G' и G'', а также и тангенс угла механических потерь. Подобные исследования позволяют более точно контролировать параметры эксперимента, в частности, величины прикладываемых амплитуд деформаций, исключающих тиксотропное разрушение структуры среды или механодеструкцию её компонентов (геометрическая линейная область деформирования).

Из диаграмм, приведенных на рис. 4.14 видно, что при приложении электрического напряжение величина G' для суспензии с дисперсной фазой оксида титана увеличивается в 2 раза, для ЭРС на основе крахмала в 10 раз, в то время как для суспензии полиимида – в 46 раз. Это свидетельствует о более высоком электрореологическом эффекте в ЭРС с наноразмерной полимерной дисперсной

фазой и, как следствие, значительно более высокой прочности структуры полиимидов при приложении эквивалентных значений электрических напряжений.

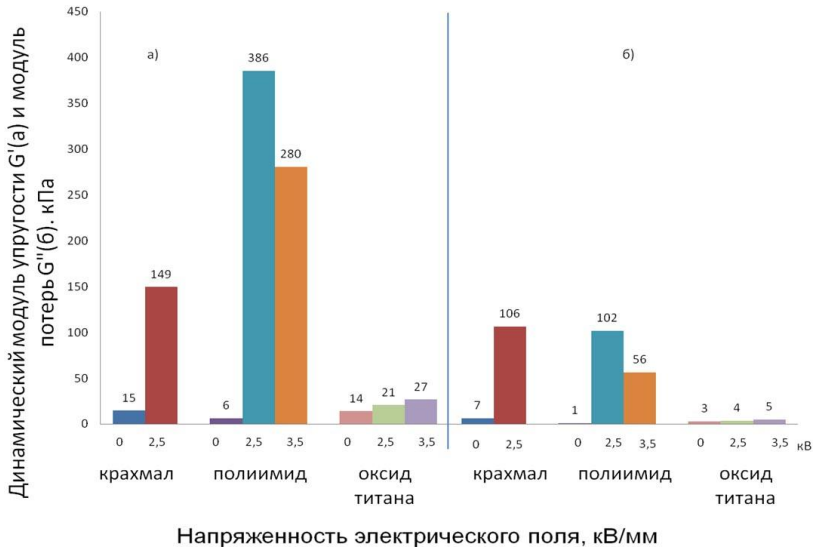


Рис. 4.14. Сопоставление значений модулей упругости G' (а) и модулей потерь G'' (б) для ЭРС с различными дисперсными фазами на основе крахмала, полиимида и оксида титана при температуре 298К

4.4. Анализ структуры ЭР суспензии, сформированной под действием электрического поля

Значительный интерес представляет анализ структуры ЭРС, в частности, сформированной в электрических полях. Подобные оценки были проведены с использованием оптической микроскопии (см. рис. 4.15).

Из рис. 4.15 видно, что образец СП-20 в отсутствие электрического поля представляет собой равномерно диспергированную суспензию с достаточно мелкими частицами твердой фазы. ЭРС СП-27 имеет более грубую структуру с крупными агрегатами.

После приложения электрического поля частицы полиимида выстраиваются вдоль линий электрического поля, образуя нитеподобные структуры. Число таких структур на миллиметр анализируемого масштаба длины в поперечном направлении к электрическому полю для образца СП-20 равно 3, а для образца СП-27 – 6. Стоит отметить, что подобные структуры формируются уже при напряжении 2.5 кВ и их количество не изменяется с увеличением напряжения до 3.5 кВ.

Для анализируемых серий ЭРС на основе полиимидов сравнивали между собой также величины тангенса угла механических потерь. Эта величина характеризует диссипативные потери в среде ЭРС, которые идут на её разогрев.

На рис. 4.16 дано сравнение этих величин для ЭРС серий СП-20 и СП-27 при напряжении поля 2.5 кВ и 3.5 кВ.

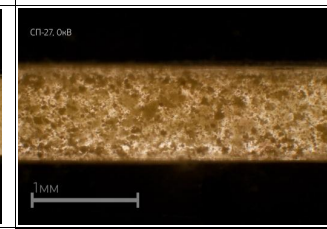
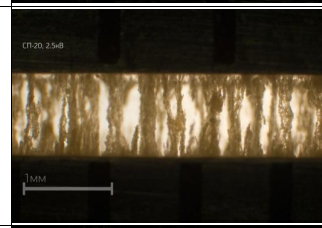
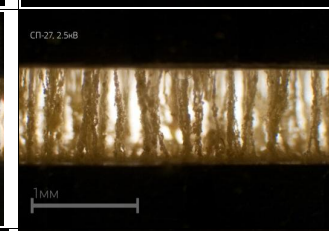
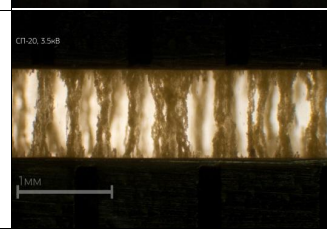
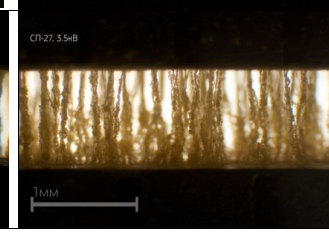
Напряженность поля	СП-20	СП-27
0 кВ		
2.5 кВ		
3.5 кВ		

Рис. 4.15. Микрофотографии полиимидов СП-20 и СП-27 при различных напряжённостях электрического поля

Из рис. 4.16 видно, что значения тангенса угла механических потерь для ЭРС полиимида СП-20 примерно на 35 % выше, чем для ЭРС СП-27. Это свидетельствует о более высоких тепловых потерях в образцах серии СП-20. При повышении напряжения поля до 3.5 кВ разница значений тангенса угла механических потерь для разных серий увеличивается до 50%. Если исходить из практических соображений, то меньший разогрев среды в процессе её деформирования является предпочтительнее.

4.5. Электрореологические свойства при различных температурах

Исследования влияния температуры на электрореологический эффект проводилось при 25, 45, 60 и 80ºС для образцов ЭРС серии СП-27 10 масс.% при электрическом напряжении 2.5 кВ деформирования фазы.

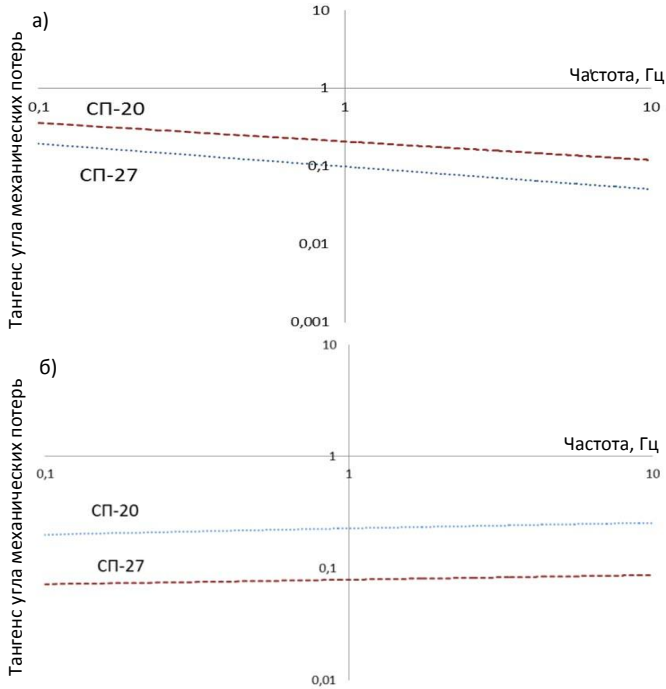


Рис. 4.16. Зависимости тангенса угла механических потерь от частоты для 10 масс.% суспензий полиимидов СП-20 и СП-27 при напряженности электрического поля 2.5 кВ (а) и 3.5 кВ (б), и температуре ~298К

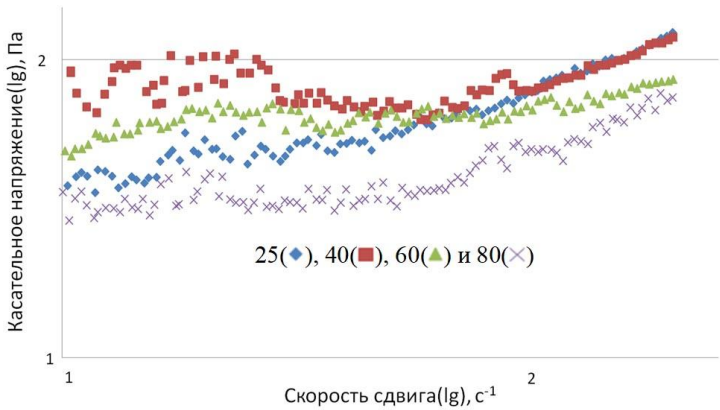


Рис. 4.17. Кривые течения для 10% суспензии полиимида СП-27 для разных температур (25, 45, 60 и 80ºС) при напряжённости электрического поля 2.5 кВ

Первая серия экспериментов была проведена в режиме установившегося сдвигового деформирования при варьировании скорости сдвига от 1 до 200 $с^{-1}$. По результатам этих измерений были построены зависимости касательных напряжений от скорости сдвига (рис. 4.17). Из графиков видно, что максимальные значения касательных напряжений наблюдаются при температуре 45ºС, а самые низкие значения при 80ºС.

Другая серия экспериментов проводилась при постоянной скорости сдвига 12 $с^{-1}$ и 27 $с^{-1}$ и длительности деформирования в течение 300 секунд. Зазор между плоскостью и ротором при испытаниях составлял 1 мм. Полученные усредненные значения напряжений сдвига при различных температурах представлены на рис. 4.18.

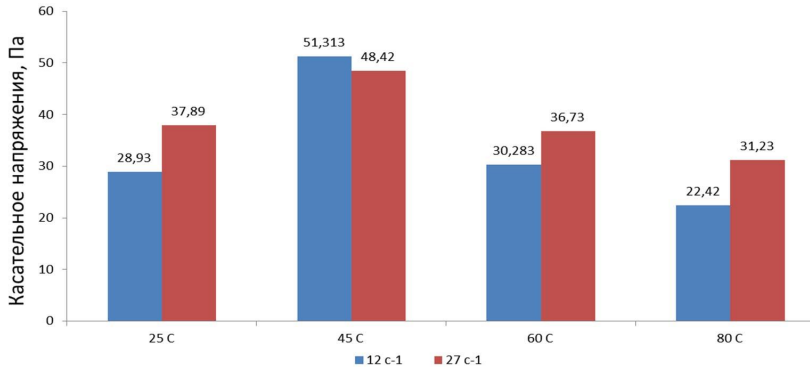


Рис. 4.18. Сравнительная диаграмма значений касательных напряжений (Па) для 10 масс.% концентраций полиимида СП-27 при постоянных скоростях сдвига и различных температурах

Для определения влияния состава среды на изменение реологических свойств ЭР суспензий было проведено сопоставление касательных напряжений суспензии СП-27 и суспензии крахмала в полиметилсилоксане (ПМС-400) при темпераутрурах 25, 45, 60 и 80ºС. Результаты сведены в табл. 4.4, где в 3 и 4 колонках даются значения отношений касательных напряжений к значениям, полученным при комнатной температуре (25ºС).

Таблица 4.4

Сравнительные данные для суспензий СП-27 и РМС-400

Температура	Экспериментальные значения τ (Па) для СП-27	Значения τ/τ_{25} для СП-27	Экспериментальные значения τ (Па) для ПМС-400	Значения τ/τ_{25} для ПМС-400
Скорость сдвига 12 $с^{-1}$				
23ºС	28,93	1	4,38	1
45ºС	51,31	1,773695	2,96	0,676325
60ºС	30,28	1,046768	2,19	0,499349
8 ºС	22,42	0,774974	1,66	0,378354

Скорость сдвига 27 c^{-1}				
23ºC	37,89	1	10,16	1
45ºC	48,42	1,27791	6,65	0,654391
60ºC	36,73	0,969385	4,87	0,479057
80ºC	31,23	0,824228	3,71	0,3654

На рис. 4.19 показаны графики зависимостей приведенных значений касательных напряжений от температуры для скоростей сдвига $12\,c^{-1}$ (а) и $27\,c^{-1}$ (б).

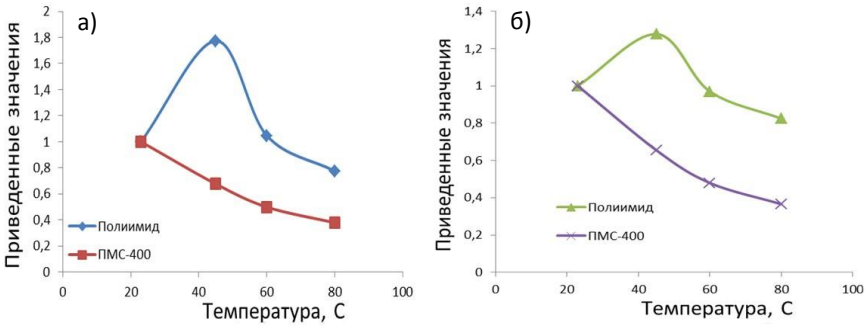


Рис. 4.19. Сопоставление приведенных касательных напряжений для ПМС-400 и суспензии СП-27 в электрическом поле 2.5 кВ/мм при различных температурах и скорости сига $12\,c^{-1}$ и $27\,c^{-1}$

Из представленных данных видно, что реологические свойства суспензии на основе полиимида СП-27 и ПМС-400 под действием температуры меняются различно. Это свидетельсвует о том, что увеличение касательного напряжения при 45°С вызвано не свойствами среды, а характеристиками ЭРС в электричеком поле.

На рис. 4.20 показаны результаты динамических испытаний СП-27 – зависимости модулей G' (а) и G'' (б) от частоты при различных температурах и постоянной относительной амплитуде деформирования, равной 1.0. Из графиков видно, что динамические модули упругости G' имеют самые низкие значения при температуре 80°С и самые высокие значения при 60°С и 45°С. При этом динамические модули потерь практически не изменяются при всех изученных температурах.

Наконец, на рис. 4.21 и 4.22 представлены сравнительные диаграммы для значений G', G'', $|G^*|$ и $\mathrm{tg}\,\delta$ при постоянной частоте (1 Гц).

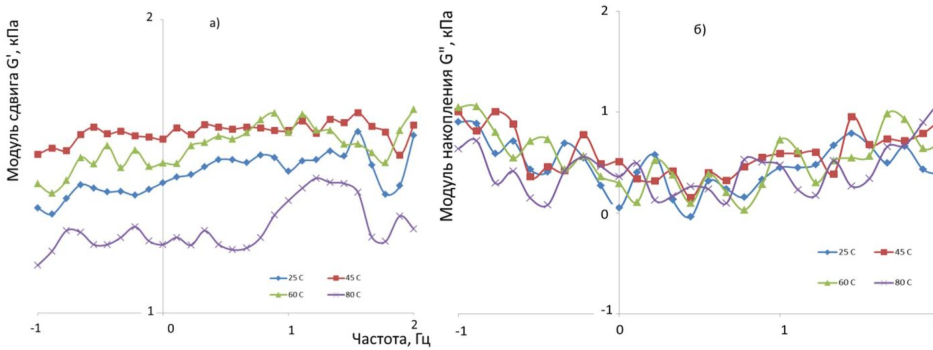


Рис. 4.20. Зависимости G' (а) и G'' (б) от частоты при различных температурах

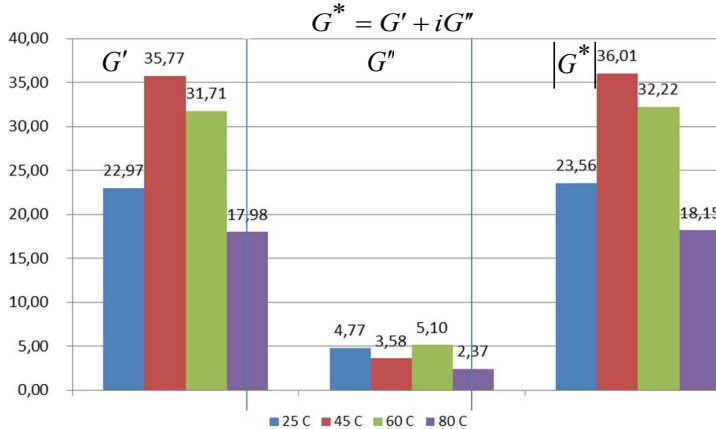


Рис. 4.21. Значения G', G'', $|G^*|$ (Па) для ЭРС СП-27 с 10 масс.% полиимида при различных постоянных температурах и частоте 1 Гц

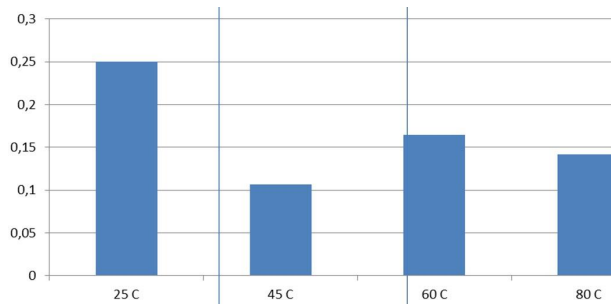


Рис. 4.22. Значения тангенса угла механических потерь для ЭРС СП-27 с 10 масс.% полиимида при различных постоянных температурах и частоте 1 Гц

ГЛАВА 5

КИНЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ РЕОЛОГИЧЕСКОГО ПОВЕДЕНИЯ ЭЛЕКТРОРЕОЛОГИЧЕСКИХ ЖИДКОСТЕЙ В УСЛОВИЯХ НЕСТАЦИОНАРНОГО ЦИКЛИЧЕСКОГО НАГРУЖЕНИЯ

Математическое моделирование реологического поведения вязких сред, в том числе, суспензий с нано- и микроразмерной дисперсной фазой, представляет фундаментальный научный интерес. Прежде всего, это связано с перспективами их применения в различных технических устройствах, какими являются демпферы, амортизаторы, механизмы стабилизации и управления движением подвижных аппаратов и т.п.

Исследование реологических свойств вязких сред предполагают установление зависимостей напряжений сдвига (τ), вязкости (η) и иных параметров от скорости сдвига ($\dot{\gamma}$) или времени. Для этого, в экспериментах используют различные методы и устройства вискозиметрии, ограничиваясь лишь измерениями параметров в предписанном диапазоне изменения $\dot{\gamma}$. Как правило, этот диапазон соответствует максимально возможным значениям степеней свободы устройства, где предполагается использовать вязкие среды.

В реальных устройствах, где используются вязкие жидкости в качестве рабочего тела, условия эксплуатации являются циклическими и нестационарными. В этом случае в экспериментах необходимо получить серию функциональных зависимостей (например, кривых течения $\tau(\dot{\gamma})$) в результате циклического изменения $\dot{\gamma}$. Каждому циклу соответствует пара кривых, одна из которых описывает процесс «нагрузки» при возрастании $\dot{\gamma}$, другая – процесс «разгрузки» при уменьшении $\dot{\gamma}$. Для жидкостей со свойствами тиксотропии первая кривая, расположена над второй, и они формируют петлю гистерезиса по часовой стрелке, площадь которой пропорциональна энергии для разрушения структуры вязкой среды. Однако для жидких сред, физические или химические свойства которых меняются под воздействие внешних условий, первая кривая «нагрузки» может располагаться под второй кривой «разгрузки», т.е. петля гистерезиса формируется против часовой стрелки. Такой характер течения является результатом аккумуляции теплоты, выделяющейся при сдвиге [109]. К таким жидкостям относятся ЭРЖ.

5.1. Феноменологические модели гистерезиса

Гистерезисные петли соседних циклов различаются из-за необратимости процессов, сопровождающихся рассеянием энергии. Аналитическое согласование гистерезисных кривых соседних циклов представляет собой непростую задачу. Такие математические модели часто оказываются не только сложными, но и весьма ограниченными для описания реальных процессов.

Особенности гистерезиса (форма петлеобразных траекторий, асимптотическое подобие или симметрия прямого и обратного процессов, и др.) определяются природой процесса [111-122]. Поэтому для математического описания гистерезиса авторы, как правило, предлагают модели, опираясь на конкретные представления о физическом явлении. Однако, несмотря на специфику моделей, ряд

из них может претендовать на определённую общность, выходящую за область специализированного исследования.

Феноменологический подход является весьма эффективным инструментом к созданию обобщенных математических моделей сложных процессов. В современной литературе имеется достаточно большое число примеров, демонстрирующих «миграцию» идеи метода из одной области исследования в другую. Это свидетельствует не только о «глубине» математических моделей, но и, в большей степени, об общих чертах различных по природе гистерезисных процессов. Поэтому представляется целесообразным кратко остановиться на нескольких известных феноменологических моделях, которые успешно применяются для описания гистерезиса в различных областях науки и техники.

В динамике сложных систем, составные элементы которых взаимодействуют друг с другом силами различной природы, построение теоретических моделей с идентификацией их параметров представляет собой непростую задачу. В таких случаях механическую систему можно рассматривать как «черный ящик» с известными из эксперимента значениями входных и выходных параметров. Взаимосвязи между этими параметрами устанавливаются на основе феноменологических моделей, параметры которых идентифицируются с использованием экспериментальных данных [122-124].

В этом направлении особое место занимают модели, которые строятся с использованием спектральных разложений по релейным нелинейностям. Такой подход был предложен в 1935 г. немецким физиком Ф. Прейзахом (Ferenc Preisach) в работах по магнетизму [125-127], в которых процесс намагничивания рассматривается как статистический результат перемагничивания отдельных элементарных областей (доменов). Считается, что каждая такая область может находиться только в состоянии насыщения с направлением намагниченности вдоль или против действия внешнего поля. Соответственно этому намагниченность каждой области описывается с помощью функций-переключателей, определяющих петлю гистерезиса в виде прямоугольника. Важной составляющей модели Ф. Прейзаха является функция распределения ориентаций доменов, с помощью которой определяются значения намагниченности в произвольном поле.

В настоящее время идеи Ф. Прейзаха превращены в строгий математический аппарат и существенно развиты в работах М.А. Красносельского, А.В. Покровского и их последователей [128]. Схожие феноменологические представления предложены и развиваются в различных областях механики и физики [129-132]. Однако для идентификации параметров таких моделей часто требуются сложные экспериментальные исследования и интерпретации полученных данных.

В 1967 г. Бук (R. Bouc) предложил способ решения задачи о вынужденных колебаниях механической системы с гистерезисом зависимости восстанавливающей силы от перемещения [133]. Траектория гистерезиса описывалась с помощью нелинейного обыкновенного дифференциального уравнения первого порядка, для которого идентификация коэффициентов осуществлялась с использованием опорных экспериментальных данных. В 1971 г. Бук представил модель гистерезиса уже для абстрактной физической системы, рассматривая её как «чёрный ящик» с известными данными на её входе и выходе [134]. В 1976 г.

и далее модель была обобщена в работах Вена (Y.-K. Wen) [135, 136], и с тех пор она известна как модель Бук-Вена [122].

В настоящее время дифференциальная модель Бук-Вена привлекает повышенный интерес благодаря возможности аналитического описания разнообразных по форме гистерезисных петель, возникающих в различных системах с демпфированием [137]. В частности, модель успешно была использована для моделирования гистерезиса пьезоэлектрических элементов [138], магнитореологических амортизаторов [139], деревянных соединений [140], изоляции фундаментов зданий и сооружений [141] и пр. В современной литературе, модель Бук-Вэна используется, как правило, в рамках подхода "черного ящика" [122, 142].

Рассмотрим систему с гистерезисом, преобразующую входной сигнал q, зависящий от времени t, в сигнал f на выходе. В соответствии с моделью Бук-Вена отображение $q(t) \to f\left(q(t)\right)$ устанавливается с использованием нелинейного обыкновенного дифференциального уравнения, в состав которого входят функции-переключатели направления процесса. Общей формой записи модели Бук-Вена является дифференциальная связь между входным и выходным сигналами в виде [142]:

$$\frac{df}{dt} = g\left(q, f, \operatorname{sgn}\left(\frac{dq}{dt}\right)\right) \cdot \frac{dq}{dt}, \tag{5.1}$$

где g – выбранная кусочно-гладкая функция, идентификация которой осуществляется по экспериментальным данным опорного сигнала.

Уравнение (5.1) включается в общую систему уравнений динамики системы, содержащие $q(t)$ и $f\left(q(t)\right)$ в качестве неизвестных функций. Классическим примером использования (1) является уравнение Бук-Вена [135, 136], описывающие динамику механической системы с гистерезисом диссипации энергии. Для одномерного осциллятора эти уравнения имеют вид [143, 144]:

$$\begin{aligned} &\ddot{x}(t) + c\dot{x} + kx + \alpha z - f_0 = p\left(t\right), \\ &\dot{z} = \delta\dot{x} - \beta\dot{x}\left|z\right|^n - \gamma z\left|\dot{x}\right|\left|z\right|^{n-1}. \end{aligned} \tag{5.2}$$

Здесь сумма $c\dot{x} + kx + \alpha z - f_0$ – представляет собой силу демпфирования $f\left(x(t)\right)$, где c – коэффициент вязкого демпфирования, k – коэффициент жесткости, z – переменная, описывающая гистерезисную траекторию, f_0 – постоянная составляющая f. Значения c, k, α, f_0, β, γ, δ и n идентифицируются по экспериментальным данным. В литературе описаны различные модификации и усложнения (5.2), позволяющие описывать с определённой точностью гистерезис разнообразных по природе физических процессов [122, 137-147].

В результате интегрирования уравнений динамики и (5.1) строится зависимость $f\left(q(t)\right)$, определяющая кусочно-гладкую непрерывную траекторию гистерезиса. Значения q, когда $dq/dt = 0$, формируют последовательность точек q_k, где k – порядковый номер при возрастании t от начала развития процесса. При переходе через эти точки производная dq/dt последовательно меняет знак и происходит смена ветви гистерезисного процесса, как это показано на рис. 5.1. Жирные стрелки во 2-ом и 4-ом квадрантах показывают соответственно прямое

и обратное направления гистерезисного процесса, соответствующие росту или убыванию $q(t)$, когда $dq/dt > 0$ или $dq/dt < 0$.

Применение методов идентификации позволяет определить параметры модели так, чтобы ошибка (расхождение) между выходными данными, полученными из эксперимента и вычислениями по алгоритмам модели, было достаточно мала. Расчёты осуществляют для заданного (опорного) входного сигнала. После этого модель используется для моделирования гистерезиса при других входных сигналах. Однако известны примеры, когда найденные параметры модели Бук-Вена не обеспечивают соответствие результатов вычислений данным, полученных из экспериментов для иных входных сигналов. Такие примеры говорят о неоднозначности идентификации, которая может приводить к неустойчивости модели относительно входного сигнала.

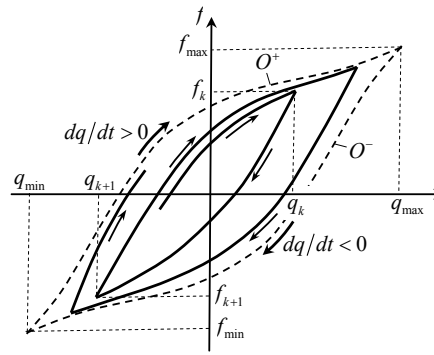


Рис. 5.1. Гистерезисная траектория внутри объемлющего цикла

В литературе сформулированы условия, которым должна удовлетворять модель Бук-Вена [122, 142-144]. Основными являются адекватность математической модели физическому процессу и её устойчивость. Модель считается устойчивой по входу, если из ограниченности сигнала на входе системы следует ограниченность сигнала на её выходе при любых начальных условиях (bounded input, bounded output (BIBO) stability). Условия устойчивости накладывают ограничения на диапазоны изменения параметров модели. Однако выбор параметров из области устойчивости не всегда обеспечивает адекватность модели Бук-Вена реальному физическому процессу. Математические конструкции модели, подобные (5.2), также не всегда гарантирует такую адекватность.

Ниже описывается математическая модель [121, 145-147], названная кинематической, которая позволяет строить (моделировать) непрерывную гистерезисную траекторию, составленную из кривых течения «нагрузки-разгрузки» в условиях нестационарного циклического нагружения.

Эксперименты показывают, что в результате совершения определенного числа циклов траектория гистерезисных кривых может приближаться к некоторой гипотетической петле, характеризующей установление (стабилизацию) процесса.

Начальная точка (точка «старта») каждого локального цикла определяется предысторией нестационарного процесса. Она может находиться в любой точке

пространства изменений исследуемых параметров. Однако опыты показывают, что кривые течения подобны друг другу в асимптотическом смысле, т.е. асимптотически приближаются с изменением $\dot{\gamma}$ к кривым некоторого опорного цикла, которые строятся, например, по экспериментальным данным для максимально возможных или допустимых интервалов изменения параметров процесса. Скорость асимптотического сближения зависит от природы реологической среды или устройства, где происходит процесс или производятся измерения.

Предлагаемая модель заключается в использовании обыкновенного дифференциального уравнения первого порядка в виде (5.1), устанавливающего зависимость $\tau\left(\dot{\gamma}(t)\right)$ для каждой ветви гистерезисной траектории. Правая часть уравнения $g(\dot{\gamma},\tau)$ подбирается из класса функций, обеспечивающих асимптотическое приближение решения к кривым опорного цикла. Ниже в качестве $g(\dot{\gamma},\tau)$ предлагается использовать полином от двух переменных $\dot{\gamma}$ и τ, коэффициенты которого определяются по экспериментальным данным для кривых опорного цикла. В этом случае удаётся описать бесконечное множество ветвей прямого и обратного процессов, имеющих разные точки «старта», но приближающиеся к соответствующим опорным кривым течения в зависимости от направления процесса.

Для многих задач механики и физики область опорного цикла содержит любую возможную траекторию гистерезиса, как показано на рис. 5.1. В этом случае этот цикл называется «объемлющим». На рис. 5.1 объемлющий цикл показан двумя пунктирными кривыми O^- и O^+, соответствующими прямому и обратному процессам. Однако следует отметить, что при нестационарном нагружении сложных реологических сред локальные кривые течения могут пересекать кривые опорного цикла, т.е. выходить за границы его внутренней области. Тем не менее, вычислительные эксперименты показали, что предложенная модель обладает асимптотической устойчивостью и позволяет описывать сложные гистерезисные траектории адекватно реальному процессу: с изменением параметра нагружения $\dot{\gamma}$ локальные кривые стремятся к соответствующим кривым опорного цикла.

5.2. Кинематическая модель для описания реологии ЭРЖ

Для описания кривой течения при нестационарном и цикличном воздействии на среду предлагается обыкновенное дифференциальное уравнение первого порядка вида:

$$\frac{d\tau}{d\dot{\gamma}} = \sum_{i=1}^{k}\sum_{j=1}^{m} C_{ij}\dot{\gamma}^{i-1}\tau^{j-1}, \tag{5.3}$$

где $\dot{\gamma}$ – скорость сдвига, τ – напряжение сдвига; коэффициенты C_{ij} определяются методами приближения, минимизируя невязку аналитического представления $d\tau/d\dot{\gamma}$ в виде правой части (5.3) к множеству значений $d\tau/d\dot{\gamma}$, полученных из экспериментов для предельного цикла. Числа k и m подбираются в результате простых численных экспериментов. Значения этих параметров определяют характер (скорость) асимптотического приближения решения с начальной точкой

$\left(\dot{\gamma}_0, \tau_0\right)$ во внутренней или внешней окрестностях гистерезиса к кривой предельного цикла.

Будем считать, что в результате экспериментальных измерений получена последовательность m точек $(\dot{\gamma}_i, \tau_i)$, где i – текущий номер точки. Для построения последовательности точек $(\dot{\gamma}_i, (d\tau/d\dot{\gamma})_i)$, по которой будет строиться аналитическое представление в форме правой части (5.3), можно воспользоваться конечно-разностным выражением $(\tau_i - \tau_{i-1})/(\dot{\gamma}_i - \dot{\gamma}_{i-1})$. Однако таким способом пользоваться нельзя, если экспериментальных точек мало, или если измеряемые величины имеют сильный разброс своих значений. Эту трудность можно преодолеть, если предварительно получить аналитическую аппроксимацию $\tau(\dot{\gamma})$ по измеренным значениям, например, методом наименьших квадратов.

Действительно, построим функцию невязки:

$$F = \sum_{i=1}^{m} \left(y_i - \tau_i\right)^2 = \sum_{i=1}^{m} \left(\sum_{j=1}^{n} C_j \dot{\gamma}_i^{j-1} - \tau_i \right)^2, \tag{5.4}$$

где $y_i = y(\dot{\gamma}_i)$ – значения полиномиальной аппроксимации зависимости $\tau = \tau(\dot{\gamma})$ в виде:

$$y = \sum_{j=1}^{n} C_j \dot{\gamma}^{j-1}. \tag{5.5}$$

Здесь: индекс i – номер экспериментальной точки со значениями $(\dot{\gamma}_i, \tau_i)$; m – число экспериментальных точек; n – число членов полиномиального ряда.

Минимизация функции (5.4) приводит к системе n уравнений для определения C_j:

$$\sum_{j=1}^{n} C_j a_{jp} = b_p, \quad p = 1, ..., n, \tag{5.6}$$

где:

$$a_{jp} = \sum_{i=1}^{m} \dot{\gamma}_i^{j+p-2}, \quad b_p = \sum_{i=1}^{m} \tau_i \dot{\gamma}_i^{p-1},$$

причём если $j > p$, то $a_{j,p} = a_{j-1,p+1} = ... = a_{p+1,j-1} = a_{p,j}$.

Из (5.5) следует:

$$d\tau/d\dot{\gamma} = \sum_{j=2}^{n} (j-1) C_j \dot{\gamma}^{j-2}, \tag{5.7}$$

где C_j определяются из решения системы (5.6). Отсюда, полагая $\dot{\gamma} = \dot{\gamma}_i$, где $i = 1, ..., m$, приходим к искомому множеству точек $(\dot{\gamma}_i, (d\tau/d\dot{\gamma})_i)$.

Далее символом τ_i' будем обозначать величину $(d\tau/d\dot{\gamma})_i$.

В соответствии с методом наименьших квадратов построим функцию невязки в виде:

$$F = \sum_{l=1}^{n} \left(y_l - \tau_l'\right)^2, \tag{5.8}$$

где:

$$y_l = \sum_{i=1}^{k}\sum_{j=1}^{m} C_{ij}\dot{\gamma}_l^{i-1}\tau_l^{j-1};$$

n – число экспериментальных точек.

Минимизация (5.8) приводит к системе алгебраических уравнений относительно величин C_{ij}:

$$\sum_{i=1}^{k}\sum_{j=1}^{m} C_{ij}a_{ijpq} = b_{pq}, \tag{5.9}$$

где:

$$a_{ijpq} = \sum_{l=1}^{n}\dot{\gamma}_l^{i+p-2}\tau_l^{j+q-2}, \quad b_{pq} = \sum_{l=1}^{n}\dot{\gamma}_l^{p-1}\tau_l^{q-1}\tau_l'; \quad p = 1,...,k; \quad q = 1,...,m.$$

Для выяснения структуры системы (5.9) рассмотрим частный случай, когда $k = m = 3$. Тогда (5.9) можно записать в развёрнутом матричном виде:

$$\begin{pmatrix} B_{11} & B_{12} & B_{13} \\ B_{12} & B_{13} & B_{23} \\ B_{13} & B_{23} & B_{33} \end{pmatrix} \boldsymbol{C} = \begin{pmatrix} b_1 \\ b_2 \\ b_3 \end{pmatrix}, \tag{5.10}$$

где $\boldsymbol{C} = \left(C_{11}\ C_{21}\ C_{31}\ C_{12}\ C_{22}\ C_{32}\ C_{13}\ C_{23}\ C_{33}\right)^T$ – вектор-столбец искомых констант, а матричные блоки:

$$B_{11} = \begin{pmatrix} S_{00} & S_{01} & S_{02} \\ S_{01} & S_{02} & S_{03} \\ S_{02} & S_{03} & S_{04} \end{pmatrix}, \ B_{12} = \begin{pmatrix} S_{10} & S_{11} & S_{12} \\ S_{11} & S_{12} & S_{13} \\ S_{12} & S_{13} & S_{14} \end{pmatrix}, \ B_{13} = \begin{pmatrix} S_{20} & S_{21} & S_{22} \\ S_{21} & S_{22} & S_{23} \\ S_{22} & S_{23} & S_{24} \end{pmatrix},$$

$$B_{23} = \begin{pmatrix} S_{30} & S_{31} & S_{32} \\ S_{31} & S_{32} & S_{33} \\ S_{32} & S_{33} & S_{34} \end{pmatrix}, \ B_{33} = \begin{pmatrix} S_{40} & S_{41} & S_{42} \\ S_{41} & S_{42} & S_{43} \\ S_{42} & S_{43} & S_{44} \end{pmatrix}; \tag{5.11}$$

$$b_1 = \left(S_{00}'\ S_{01}'\ S_{02}'\right)^T, \ b_2 = \left(S_{10}'\ S_{11}'\ S_{12}'\right)^T, \ b_3 = \left(S_{20}'\ S_{21}'\ S_{22}'\right)^T.$$

Здесь:

$$S_{00} = n, \quad S_{01} = \sum_{l=1}^{n}\dot{\gamma}_l, \quad S_{02} = \sum_{l=1}^{n}\dot{\gamma}_l^2, \quad S_{03} = \sum_{l=1}^{n}\dot{\gamma}_l^3, \quad S_{04} = \sum_{l=1}^{n}\dot{\gamma}_l^4;$$

$$S_{10} = \sum_{l=1}^{n}\tau_l, \quad S_{11} = \sum_{l=1}^{n}\tau_l\dot{\gamma}_l, \quad S_{12} = \sum_{l=1}^{n}\tau_l\dot{\gamma}_l^2, \quad S_{13} = \sum_{l=1}^{n}\tau_l\dot{\gamma}_l^3, \quad S_{14} = \sum_{l=1}^{n}\tau_l\dot{\gamma}_l^4;$$

$$S_{20} = \sum_{l=1}^{n}\tau_l^2, \quad S_{21} = \sum_{l=1}^{n}\tau_l^2\dot{\gamma}_l, \quad S_{22} = \sum_{l=1}^{n}\tau_l^2\dot{\gamma}_l^2, \quad S_{23} = \sum_{l=1}^{n}\tau_l^2\dot{\gamma}_l^3, \quad S_{24} = \sum_{l=1}^{n}\tau_l^2\dot{\gamma}_l^4;$$

$$S_{30} = \sum_{l=1}^{n}\tau_l^3, \quad S_{31} = \sum_{l=1}^{n}\tau_l^3\dot{\gamma}_l, \quad S_{32} = \sum_{l=1}^{n}\tau_l^3\dot{\gamma}_l^2, \quad S_{33} = \sum_{l=1}^{n}\tau_l^3\dot{\gamma}_l^3, \quad S_{34} = \sum_{l=1}^{n}\tau_l^3\dot{\gamma}_l^4;$$

$$S_{40} = \sum_{l=1}^{n}\tau_l^4, \quad S_{41} = \sum_{l=1}^{n}\tau_l^4\dot{\gamma}_l, \quad S_{42} = \sum_{l=1}^{n}\tau_l^4\dot{\gamma}_l^2, \quad S_{43} = \sum_{l=1}^{n}\tau_l^4\dot{\gamma}_l^3, \quad S_{44} = \sum_{l=1}^{n}\tau_l^4\dot{\gamma}_l^4;$$

$$S'_{00} = \sum_{l=1}^{n} \tau'_l, \quad S'_{01} = \sum_{l=1}^{n} \tau'_l \dot{\gamma}_l, \quad S'_{02} = \sum_{l=1}^{n} \tau'_l \dot{\gamma}_l^2;$$

$$S'_{10} = \sum_{l=1}^{n} \tau'_l \tau_l, \; S_{11} = \sum_{l=1}^{n} \tau'_l \tau_l \dot{\gamma}_l, \; S_{11} = \sum_{l=1}^{n} \tau'_l \tau_l \dot{\gamma}_l^2;$$

$$S'_{20} = \sum_{l=1}^{n} \tau'_l \tau_l^2, \; S_{21} = \sum_{l=1}^{n} \tau'_l \tau_l^2 \dot{\gamma}_l, \; S_{21} = \sum_{l=1}^{n} \tau'_l \tau_l^2 \dot{\gamma}_l^2$$

Из формул (5.10), (5.11) видна симметричная структура матриц, позволяющая эффективно построить вычислительные алгоритмы.

Систему (5.9) можно также свести к обычной форме записи системы линейных алгебраических уравнений. Для этого введем вектор неизвестных $\boldsymbol{x}$ с элементами:

$$x_{k(i-1)+p} = C_{pi}, \tag{5.12}$$

и вектор правых частей $\boldsymbol{r}$ с элементами:

$$r_{k(i-1)+p} = b_{pi} = \sum_{l=1}^{n} \dot{\gamma}_l^{p-1} \tau_l^{i-1} \tau'_l. \tag{5.13}$$

Тогда вместо (5.9) получим

$$D\boldsymbol{x} = \boldsymbol{r}, \tag{5.14}$$

где элементы квадратной матрицы D имеют вид:

$$d_{k(i-1)+p,k(j-1)+q} = \sum_{l=1}^{n} \dot{\gamma}_l^{p+q-2} \tau_l^{i+j-2}; \;\; i,j \le m, \;\; p,q \le k. \tag{5.15}$$

После определения C_{ij} из (5.14) с учетом обозначений (5.12), (5.13) и (5.15), правая часть дифференциального уравнения (5.3) сформирована и его можно интегрировать любым численным методом с начальной точкой $\left(\dot{\gamma}_0^{(s)}, \tau_0^{(s)}\right)$ в окрестности области гистерезисной петли. Индекс s – порядковый номер кривой течения при «нагрузке» или «разгрузке». В итоге приходим к функции, аппроксимирующей кривую течения с началом в области опорного цикла. Конечная точка каждой кривой является начальной точкой для построения кривой «разгрузки» текущего цикла с номером s или для $s+1$ – кривой «нагрузки» следующего цикла.

5.3. Эксперименты с электрореологической суспензией

В экспериментах использовались электрореологические суспензии (ЭРС) с дисперсной фазой на основе наноразмерных частиц полиимида. Их синтез осуществлялся методом одностадийной высокотемпературной полициклизации в растворе, используя м-крезол (или нитробензол) в качестве растворителя, при подъеме температуры и последующем термостатировании. В качестве дисперсионной среды использовался полиметилсилоксан (ПМС-400) с плотностью 0.95 г/см^3. ЭРС готовили весовым методом, с различной концентрацией твердой фазы. Для приготовления ЭРС необходимые количества твердой фазы полиимида предварительно тщательно растирали в небольшом количестве ПМС, а затем смешивали с ПМС и выдерживали в течение часа для удаления пузырьков воздуха.

Реологические испытания проводились на одном реоспектрометре RS-150 (HAAKE, Германия) с электрореологическим (ЭР) узлом, который позволяет создавать электрические поля в рабочих зазорах. Электрореологические испытания проводили с использованием рабочего узла «плоскость-плоскость».

Электрореологические эксперименты проводили в режимах установившихся сдвиговых деформаций при плавном изменении скоростей сдвига от 10 до 250 $с^{-1}$ при напряжении электрического поля в диапазоне от 0 до 3.5 кВ.

5.4. Моделирование течения ЭРС при циклическом нестационарном нагружении

В опытах было выполнено около 11 циклов «нагрузки» и «разгрузки» и были получены 22 массива экспериментальных данных, каждый из которых состоял примерно из 200 пар значений $(\dot{\gamma}_i, \tau_i)$. Сравнительный анализ данных показал, что кривые течения циклов, начиная с 9, близки к соответствующим кривым 8 цикла. Это свидетельствовало о стабилизации процесса и позволило ограничиться первыми 8 циклами для моделирования реологического процесса.

По данным каждой группы была построена аналитическая аппроксимация в соответствии с уравнением (5.3) и начальным приближением (5.5). Результаты экспериментальных исследований и аналитической аппроксимации показаны на рис. 5.2, 5.3 и 5.4, где левая колонка графиков соответствует процессу «нагрузки», вторая – обратному процессу «разгрузки». Здесь и далее на графиках по оси ординат откладывается $\tau[\text{Па}]$, по оси абсцисс – $\dot{\gamma}[1/\text{с}]$.

На рис. 5.5 собраны вместе кривые «нагрузки» и «разгрузки» для всех циклов. На левом рисунке (а) показаны результаты экспериментальных исследований, на правом (б) – результаты аналитического моделирования. Кривые «нагрузки» и «разгрузки» изображены соответственно сплошными и пунктирными линиями.

В табл. 5.1 представлены параметры модели. Первая колонка – порядковый номер цикла, вторая колонка – порядковый номер кривой течения (КТ), третья колонка – степень полинома предварительной аппроксимации (5.5), четвёртая и пятая колонки – значения параметров m и k в соответствии с представлением (5.1).

Из графиков рис. 5.2-5.5 видна нестыковка кривых «нагрузки» и «разгрузки» для каждого и соседних циклов. Это свидетельствует об инструментальных погрешностях и несовершенстве экспериментальной технологии. Однако предложенная аналитическая технология позволяет построить модель непрерывного процесса. Для этого достаточно определить интервалы изменений скорости сдвига в соответствии с опытными данными и воспользоваться предложенной методологией на основе интегрирования уравнения (5.3). Результаты представлены на рис. 5.6, где кривые «нагрузки» показаны сплошными линиями, кривые «разгрузки» – пунктирными. Интервалы изменения $\dot{\gamma}$ даны в табл. 5.2. Интегрирование осуществлялось при начальном условии $\tau_0 = 75\,Па$.

Первая кривая «нагрузки» строилась на отрезке $[10\ 199.5]$, вторая кривая «разгрузки» – на отрезке $[199.5\ 9.9]$. Остальные – аналогично в соответствии с табл. 5.2.

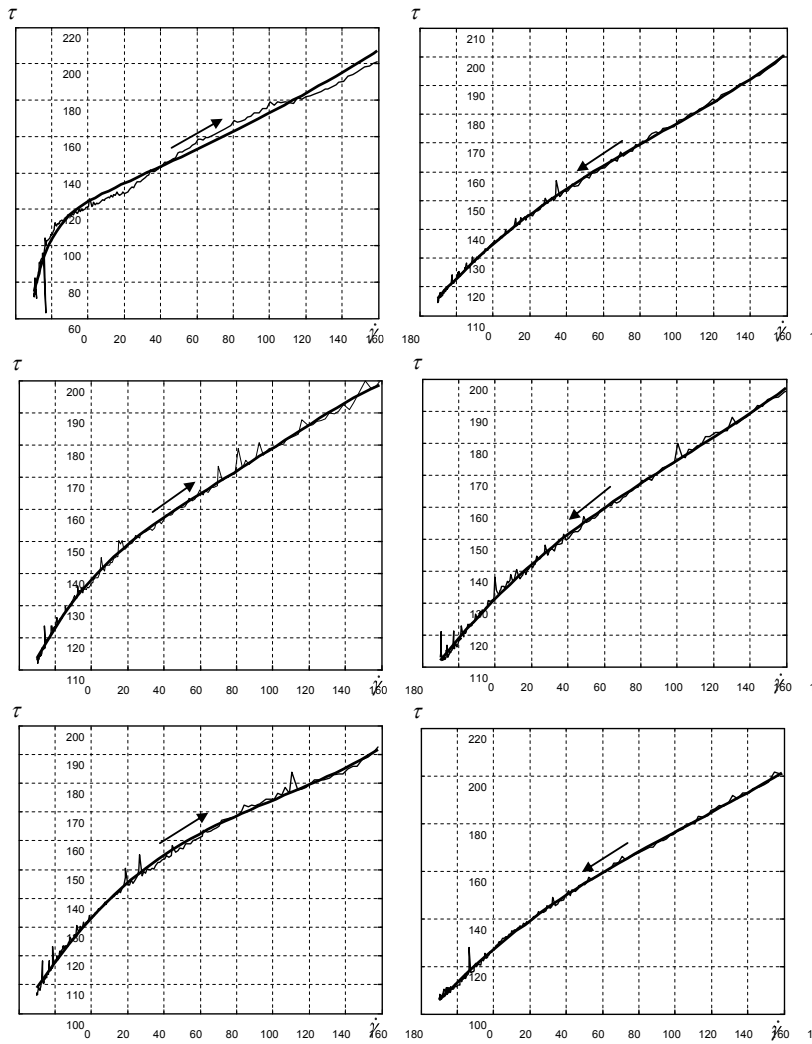


Рис. 5.2. Кривые первых трех циклов «нагрузки» и «разгрузки». Волнистые тонкие линии – результат обработки экспериментальных данных. Гладкие толстые линии получены теоретически в результате аппроксимации экспериментальных данных

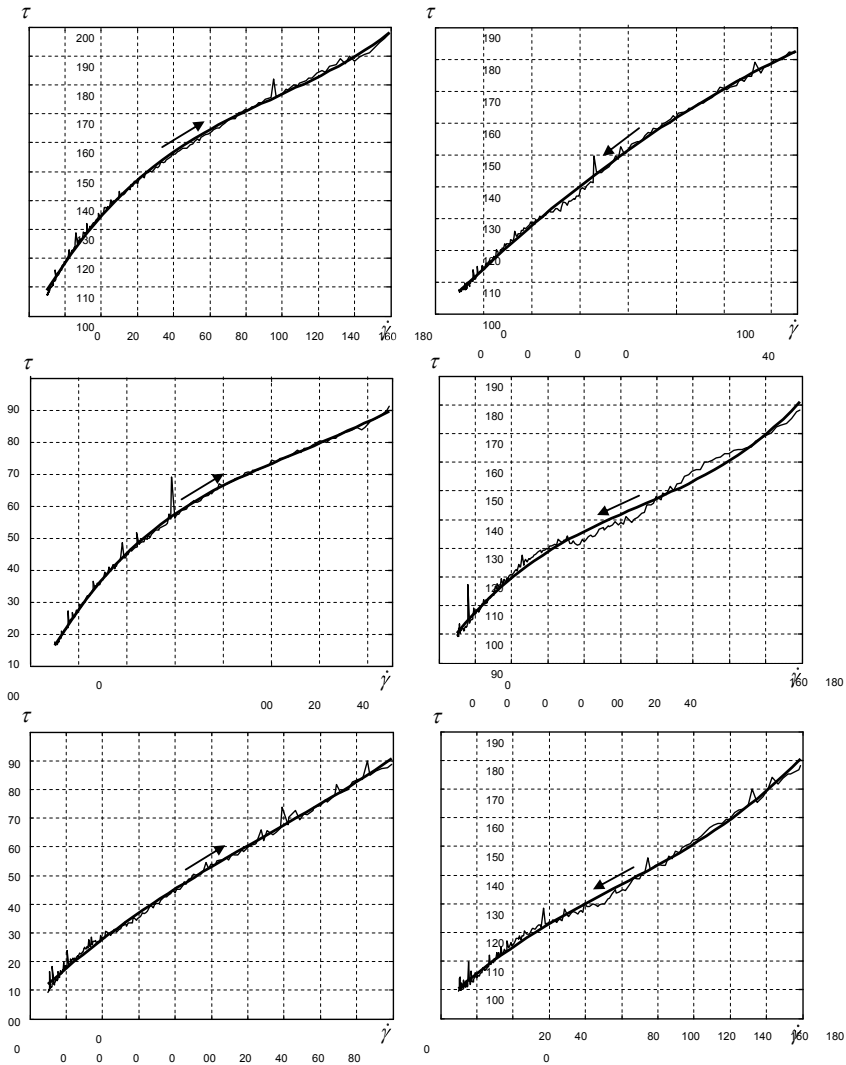


Рис. 5.3. Кривые 4,5 и 6 циклов «нагрузки» и «разгрузки».
Волнистые тонкие линии – результат обработки экспериментальных данных.
Гладкие толстые линии получены теоретически в результате
аппроксимации экспериментальных данных

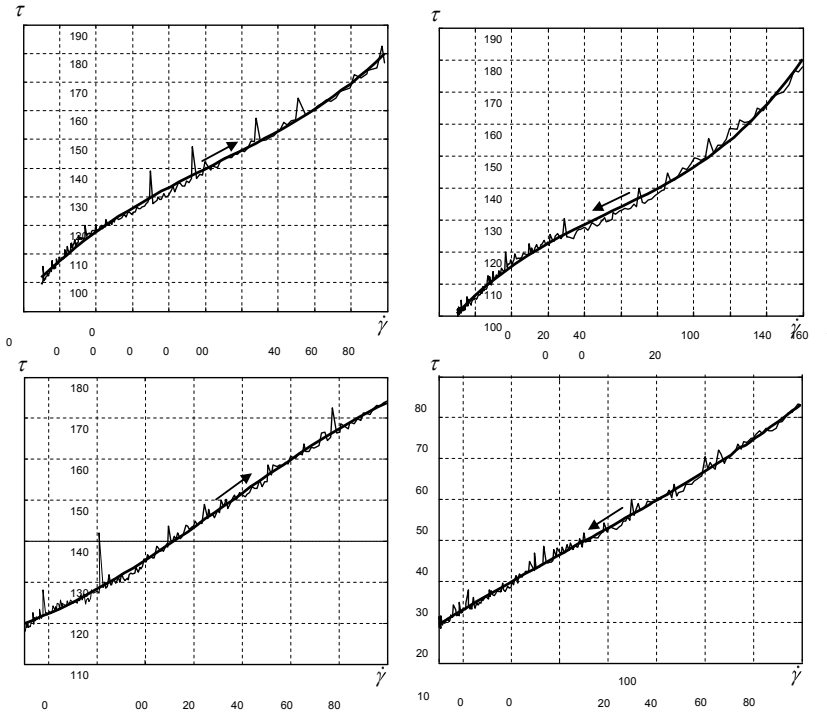


Рис. 5.4. Кривые 7 и 8 циклов «нагрузки» и «разгрузки».
Волнистые тонкие линии – результат обработки экспериментальных данных.
Гладкие толстые линии получены теоретически в результате
аппроксимации экспериментальных данных

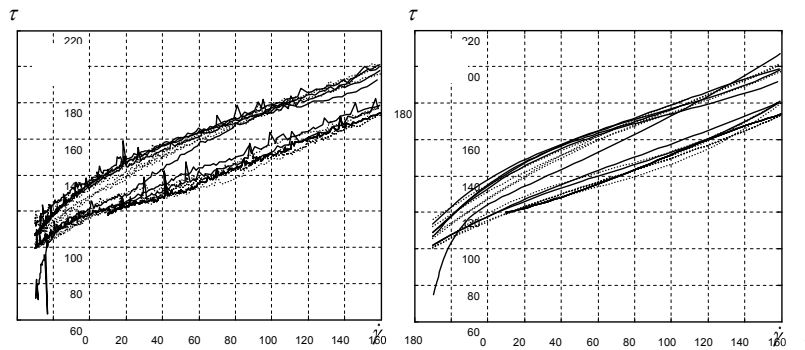


Рис. 5.5. «Траектория» зависимостей $\tau(\dot{\gamma})$ для серии циклов
«нагрузка-разгрузка»: а) – экспериментальные кривые;
б) – кривые аналитической аппроксимации

Таблица 5.2

Интервалы изменения скорости сдвига $\dot{\gamma}\left[1/c\right]$

№ п/п	Минимальные значения	Максимальные значения
1	10	199.5
2	9.9	198.7
3	10.08	198
4	10.07	199.5
5	10.02	148.9
6	10	199.4
7	10	198.6
8	10.4	199.4
9	50.02	199.8
10	50.02	199.8
11	50.02	199.8
12	50.02	199.8

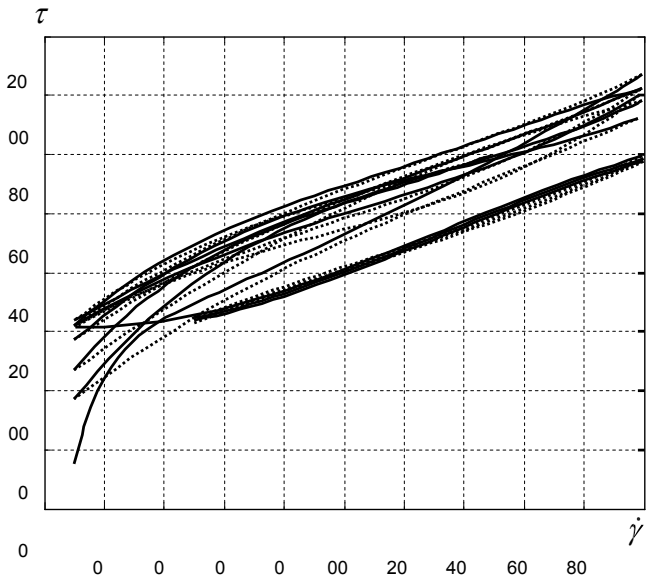


Рис. 5.6. Моделирование процесса течения при циклическом нагружении в соответствии с табл. 5.2

В табл. 5.3 указаны иные интервалы изменений $\dot{\gamma}$. Соответствующая аналитическая аппроксимация представлена на рис. 5.7. Интегрирование осуществлялось при начальном условии $\tau_0 = 80\,Па$.

Таблица 5.3

Интервалы изменения скорости сдвига $\dot{\gamma}\left[1/c\right]$

№ п/п	Минимальные значения	Максимальные значения
1	10	170
2	10	160
3	15	190
4	5	140
5	9	160
6	10	140
7	14	170
8	40	160
9	50	170
10	40	130
11	30	120
12	30	120

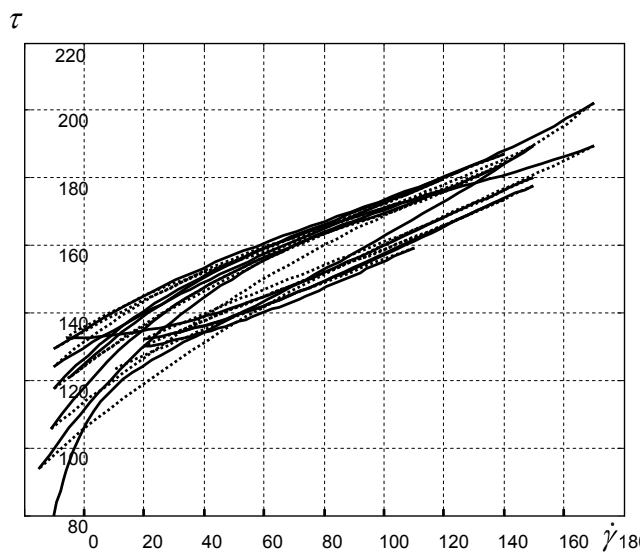


Рис. 5.7. Моделирование процесса течения при циклическом нагружении в соответствии с табл. 5.3

Уравнение (5.3) имеет феноменологический смысл и описывает процесс физической связи между напряжением и скоростью сдвига. Поэтому оно определяет множества решений, зависящих от начальной точки и внешнего воздействия на систему. Коэффициенты этого уравнения определяются по характерным кривым «разгрузки-нагрузки», полученным в результате типовых экспериментов. Такими кривыми, например, могут быть петли опорных циклов, смысл которых был определен выше.

Уравнение (5.3) может быть введено в общую систему уравнений, описывающих динамику механической системы с жидкими средами со сложными реологическими свойствами. Составление таких уравнений представляет собой непростую задачу. Записываются они в дифференциальных или интегральных формулировках Эйлера или Лагранжа относительно переменных, зависящих от пространственных координат и времени.

В этой связи, использование кинематического уравнения в виде (5.3), где в левой части имеется производная по скорости сдвига вряд ли удобно. Более рациональной формой будет запись с учётом связи:

$$\frac{d\tau(\dot{\gamma})}{d\dot{\gamma}} = \frac{d\tau(\dot{\gamma})}{dt} \cdot \frac{dt}{d\dot{\gamma}},$$

которая позволяет переписать (5.3) в виде:

$$\frac{d\tau}{dt} - \frac{d^2\gamma}{dt^2} \cdot \sum_{i=1}^{k} \sum_{j=1}^{m} C_{ij} \dot{\gamma}^{i-1} \tau^{j-1} = 0. \qquad (5.16)$$

Это уравнение определяет физическую связь между скоростью изменения напряжения сдвига и ускорением сдвига.

Полная система разрешающих уравнений, включающей (5.16), является существенно нелинейной. Она может быть решена лишь с использованием различных методов дискретизации по пространственным координатам и времени.

Следует также отметить, что коэффициенты C_{ij} в (5.3) определяются методами приближения с использованием экспериментальных данных для двух кривых (ветвей) опорного цикла. Поэтому матрица $\|C_{ij}\|$ имеет два набора значений. Будем обозначать их соответственно, как $\|C_{ij}^{+}\|$ и $\|C_{ij}^{-}\|$. Выбор между ними осуществляется по правилу:

$$C_{ij} = \begin{cases} C_{ij}^{+}, & dq/dt \geq 0, \\ C_{ij}^{-}, & dq/dt < 0. \end{cases} \qquad (5.17)$$

Уравнения прямого и обратного процессов можно объединить, если воспользоваться функцией-переключателем $\operatorname{sgn}\ddot{\gamma}$, где $\ddot{\gamma} = d\dot{\gamma}/dt$. Тогда вместо (5.3) с условием и (5.17) можно записать одно уравнение:

$$\frac{d\tau}{dt} = \frac{\ddot{\gamma}}{2} \cdot \sum_{i=1}^{k} \sum_{j=1}^{m} \left[\left(1 + \operatorname{sgn}\ddot{\gamma}\right) C_{ij}^{+} + \left(1 - \operatorname{sgn}\ddot{\gamma}\right) C_{ij}^{-} \right] \dot{\gamma}^{i-1} \tau^{j-1}, \qquad (5.18)$$

которым моделируются как прямой, так и обратный процессы. Уравнение (5.18) является частной формой записи уравнения (5.1).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Block H., Kelly J.P., Qin A., Watson T. Materials and mechanisms in electrorheology // Langmuir. 1990. V.6. P.6-14.
2. Hao T. Electrorheological fluids // Adv. Mater. 2001. V.13. P.1847-1852.
3. Lu K., Lan Y., Men Sh., Xu X., Zhao X., Xu S. The dependence of particle permittivity on the shear stress of electrorheological fluids // Intern. J. Modern Phys. B. 2001. V.15. P.938.
4. Lengálová A., Pavlinek V., Sáha P., Stejskal J., Kitano T., Quadrat O. The effect of dielectric properties on the electrorheology of suspensions of silica particles coated with polyaniline // Physica A. 2003. V.321. P.411.
5. Нефедова Т.А., Агафонов А.В., Давыдова О.И., Краев А.С. // Механика композиционных материалов и конструкций. 2006. Т.12. С.391.
6. Parthasarathy M., Klingenberg D.J. Transient behavior of electrorheological fluids in shear flow // Mater. Sci. Eng. 1996. R17. P.57.
7. Choi H.J., Cho M.S., Kang K.-K., Ahn W.-S. Electrorheological properties of a suspension of a mesoporous molecular sieve (MCM-41) // Microporous and Mesoporous Materials. 2000. V.39. P.19.
8. Kresge C.T., Leonowicz M.E., Roth W.J., Vartuli J.C., Beck J.S. Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by a liquid-crystal template mechanism // Nature. 1992. V.359. P.710.
9. Tanev P.T., Pinnavaia T.J. A Neutral Templating Route to Mesoporous Molecular Sieves // Science. 1995. V.267. P.865.
10. Bagshaw S.A., Prouzet E., Pinnavaia T.J. Templating of Mesoporous Molecular Sieves by Nonionic Polyethylene Oxide Surfactants // Science. 1995. V. 269. P.1242.
11. Prouzet E., Pinnavaia T.J. Assembly of Mesoporous Molecular Sieves Containing Wormhole Motifs by a Nonionic Surfactant Pathway: Control of Pore Size by Synthesis Temperature // Angewandte Chemie International Edition in English, 1997. V.36. P.516.
12. Нефедова Т.А., Агафонов А.В. // Коллоид. журн. 2008. Т.70. С.54.
13. Краев А.С., Агафонов А.В., Нефедова Т.А. и др. // Изв. ВУЗов. Хим. и хим. технол. 2007. Т.50. С.35.
14. Tian Y., Wen S. Compressions of electrorheological fluids under different initial gap distances // Phys. Rev. E. 2003. V.67.
15. Шульман З.П. Коробко Е.В., Левин М.Л. // Электрореологические жидкости, состав и основные свойства. Препринт №4 ИТМО НАНБ. Минск: ИТМО НАНБ, 2001. С.75.
16. Weiss, Keith D., Carlson, J. David, Material aspects of electrorheological systems // Journal of Intelligent Material Systems and Structures. 1993. V.4. P.13-35.
17. Petrzhik G.G., Chertkova O.A., Trapeznikov A.A., Dokl. Akad. Nauk USSR. 253. 1980. P.173.
18. Winslow W.M., U.S. Patent 2661596, 1953.
19. Winslow W.M., U.S. Patent 3047507, 1962.
20. Uejima H. // Jpn. J. Appl. Phys. 11. 1972. 319.
21. Pialet J.W. Electrorheological fluids with hydrocarbyl aromatic hydroxy compounds, US Patent 5558811, 1996.

22. Gow C.J., Zukoski C.F. // J. Colloid Interface Sci. 126. Ž1990. 175.
23. Pialet J.W., Bryant C.P., Lal K., European Patent 0562067, 1997.
24. Stangroom J.E., GB Patent 1570234, 1980.
25. Winslow W.M. Methods and means for transmitting electrical impulses into mechanical force. U.S. Pat. 2, 417, 850, (1947).
26. Gillies D., Sutcliffe L., Bailey P., GB Patent 2219598, 1989.
27. Filisko F.E., Armstrong W.F., European Patent 0313351, 1989.
28. Filisko F.E., Armstrong W.F., European Patent 0265252, 1988.
29. Bytt D.G., GB Patent 2189803, 1987.
30. Prick D., Grasshoff H.-D., Kohnz H., et al. Homogeneous electroviscous fluids using aluminum compounds, US Patent 5800731, 1998.
31. Haji K., Sasaki M., Matsuno M., European Patent 0798368, 1997.
32. Yang I.K., Shine A.D. // J. Rheol. 36 (1992). 1079.
33. Pan X., McKinley G.H. // J. Colloid Interface Sci. 195 1997. 101.
34. Block H., Kelly J.P., Electrorheology // J. Phys. D. 21, 1661-1677 (1988).
35. Rejon, L., Ponce, M. A., De la Luz, C, Nava, R. Effect of dielectric constant of the liquid phase of electrorheological fluids // Journal of Intelligent Material Systems and Structures. 1995. V.6. P.840-845.
36. Gamotaa D.R., Schubringa A.W., Muellera B.L., Filiskoa F.E. Amorphous ceramics as the particulate phase in electrorheological materials systems. // Journal of Materials Research. V.11. I. 01. 1996, P.144-155.
37. Kai Di, Yihua Zhu, Xiaoling Yang, Chunzhong Li. Electrorheological behavior of copper phthalocyanine-doped mesoporous TiO2 suspensions // Journal of Colloid and Interface Science. 2006. V.294. P.499-503.
38. Zhao X.P., Duan X. In situ sol-gel preparation of polysaccharide. Titanium oxide hybrid colloids and their electrorheological effect // J. Colloid. Interface Sci. 2002. V.251. P.376-383.
39. Wu C.W., Chen Y., Conrad H. Electrorheology of a zeolite/silicone oil suspension with dc and ac fields // Journal of Physics D: Applied Physics. 2002. V.31. № 8. P.332.
40. Choa M.S., Choia H.J., China I.-J.,. Ahnb W.-S, Electrorheological characterization of zeolite suspensions // Microporous and Mesoporous Materials. 1999. V.32. P.233-239.
41. Shina K., Kima D., Choa J.-C., Lima H.-S. J. Woong Kim, Suha K.-D., Monodisperse conducting colloidal dipoles with symmetric dimer structure for enhancing electrorheology properties // Journal of Colloid and Interface Science. 2012. V.374. P.18-24.
42. Choi H.J., Kim T.W., Cho M.S., et. al. Electrorheological characterization of polyaniline dispersions // Eur. Polym. J. 1997. V.33. P.699-703.
43. Lu J., Zhao X.P. Electrorheological properties of suspensions based on polyaniline montmorillonite clay nanocomposite // J. Mater. Res. 2002. V.17. P. 1513-1517.
44. Cho M.S., Choi H.J., To K. Synthesis and electrorheological properties of polyaniline -Na+-montmorillonite suspensions // Macromol. Rapid. Commun. 1998. V.19. P.271-278.
45. Wu S., Shen J. Electrorheological properties of chitin suspensions // J. Appl. Polym. Sci. 1996. Vol. 60. № 12. P.2159-2164.

46. Sung J.H., Choi H.J. Electrorheological response of biocompatible chitosan particles in com oil // Materials chemistry and physics. 2003. V. 77. № 3. P.778-783.
47. Kim S.G., Kim J.W., Jang W.H., et. al. Electrorheological characteristics of phosphate cellulose based suspensions // Polymer. 2001. V.42. P.5005-5012.
48. Wang B.X., Zhao X.P. Electrorheological effect coordinatet by caolinite carboxymethyle starch hybride materials // J. Mater. Chem. 2002. V.12. P.2869-2875.
49. Park D.P., Hwang J.Y., Choi H.J., Kim C.A., Jhon M.S. Synthesis and characterization of polysaccharide phosphates based electrorheological fluids // Mat. Res. Innovat. 2003. V.7. P.161-166.
50. Ciszewska M., Płocharski J. Electrorheological effect in hybrid fluids with liquid crystalline additives // Polym. Adv. Technol. 2006. V.17. P.41-44.
51. Duan X., Luo W., Wu W. New theory for improving performance of electrorheological fluids by additives // Journal of Physics D: Applied Physics. 1998. V.33. № 23.
52. Tomizawa H., Kanbara M., Yoshimura N., Mitsui J., Hirano H., European Patent 0342041, 1989.
53. Jacobson B.O. Rheology and elastohydrodynamic lubrication // Elsevier science publishers B.V., Amsterdam, the Netherlands. 1991. P.382. ISBN 0-444-881146-8.
54. Outinen H., Vulli P. Lujuusopin perusteet (In Finnish) // Kustannusyhtyma. 1981. P.372. ISBN 951-9316-18-3.
55. Bauer H., Cypra A., Dinkier F., Kiinne P., Roder J. Bosch. Autoteknillinen taskukirja. (Translated from the original book: Bosch Kraftfarttechnische Taschenbuch, Robert Bosch Gmbh 1991) // Gummerus Oy, Jyvaskyla, Finland, 1993. V.797. ISBN 951-9155-12-0.
56. Newton I. Philosophiae naturales principia mathematica // Imprimature S. Pepys, Reg. Soc. Praeses, 5 July 1686, London, England.
57. Chong J.S., Christiansen E.B., Baer A.D. Rheology of Concentrated Suspensions // Journal of Applied Polymer Science. 1971. V.15. P.2007-2021.
58. Harris J. Rheology and non-Newtonian flow // Longman Inc., New York, USA, 1977. P.28-33.
59. Bosch R. Autoteknillinen taskukirja (In Finnish). Gummerus Oy 1986. 684 p. ISBN 951-9155-09-0.
60. Duff A.W. The Viscosity of Polarized Dielectrics // Physical Review (Series I) 4, 23-38 (1896).
61. Winslow W.M. Induced vibration of suspensions // J. Appl. Phys. 1949. V.20. P.1137-1140.
62. Filisko F.E., Radzilowski L.H. Intrinsic mechanism for activity of aluminosilicate based electrorheological fluids // J. Rheol. 1990. V.34(4). P.539-552.
63. Xu Y.-Z., Liang R., Hao T., Zhang Q.-Z., Xu Z.-M., Chen Y.-H. Design of high performance dry electrorheological fluid // Proceedings of the International Conference on Electrorheological Fluids.
64. Winslow W.M., Methods and means for transmitting electrical impulses into mechanical force. U.S. Pat. 1947. 2, 417, 850.
65. Шульман З.П. Электрореологический эффект и его возможные приложения. Минск. 1975. С.117.

66. Yatsuzaka K., Miura K., Kuramoto N., Asano K. Observation of the electrorheological effect of silicone oil/polymer particles suspension // IEEE Transactions on Industry Applications. 1995. V.31. № 3. P.457-463.
67. Shih Y.-H., Sprecher A.F., Conrad H. Electrostatic interactions for particle arrays in electrorheological fluids: 1. Calculations. // International Journal of Modern Physics B.1994. V.8. No 20 & 21. P. 2877-2894.
68. Coulson C.A. Electricity // New York: Interscience. 1961. P.42-43.
69. Яновский Ю.Г., Згаевский В.Э., Карнет Ю.Н., Образцов И.Ф. электрореологические жидкости. Теоретические и экспериментальные подходы к их описанию // Физическая мезомеханика. 2003. Т.6. № 6. С.61-69.
70. Weiss K.D., Nixon D.A., Carlson J.D., Margida A.J. Patent PCT WO 94/10693. Thixotropic magnetorheological materials. Published 11.05.1994. 42 p.
71. Conrad H., Sprecher A.F., Choi Y., Chen Y. The temperature dependence of the electrical properties and strength of lectrorheological fluids // Journal of Rheology. 1991. V.35. No 7. P.1393-1409. ISSN 0148-6055.
72. Randall R.J., Tsang W.F. Use of electro-rheological fluids for adaptive vibration isolation // 1-st European Conference on Smart Structures and Materials, 1992. Session 12. P.399-402.
73. Rauhala V.T. Voitelu ja voiteluaineet. (In Finnish) // In: Tekniikan kasikirja 2. Gummerus Oy, 1975. P.508-540. ISBN 951-20-1075-5.
74. Gamota D.R., Filisko F.E., Dynamic mechanical studies of electrorheological materials: Moderate frequencies // J. Rheol. 35 (3), 399-426 (1991).
75. Conrad H., Li Y., Chen Y. The temperature dependence of the electrorheology and related electrical properties of corn starch/corn oil suspensions // Journal of Rheology. 1995. V.39. No 5. P.1041-1059.
76. Yanovsky Yu.G., Nikitina E.A., Karnet Yu.N., Nikitin S.M. Smart Materials with Electrically Controlled Properties. Electrorheological Suspensions with a Nanosized Polymeric Disperse Phase. Part 1. Quantum Mechanical Modeling of the ElectrorheologicalEffect // Nanomechanical Science and Technology: Au International Journal. 2011. V.2. № 2. P.145-166.
77. Conrad H., Chen Y., Sprecher A.F. The strenght of electrorheological (ER) fluids. // In: Tao, R. (ed.) Proceedings of the International Conference on Electrorheological Fluids, Carbondale 15-16 October 1991, Carbondale, Illinois, USA. Pp. 195-218. ISBN 981-02-0902-9.
78. Vinogradov G.V., Malkin, A.Y. Rheology of Polymers // Mir publishers. 1980.
79. Halsey T.C. The structure and dynamics of electrorheological fluids // In: Tao R. (ed.). Proceedings of the International Conference on Electrorheological Fluids, Carbondale 15-16 October 1991. Carbondale, Illinois, USA. P.37-52. ISBN 981-02-0902-9 57.
80. Sprecher, A. F., Chen, Y., Conrad, H. Measurements of forces between particles in a model ER fluid // Proceedings of the 2nd International Conference on Electrorheological Fluids. Technomic, Lancaster-Basel, 1990. P.82-89.
81. Bullough W.A., Foxon M.B., A proportionate Coulomb and viscously damped isolation system // J. Sound Vibr. 1978. V.56 (1). P.35-44.
82. Shulman Z.P., Khusid B.M., Korobkov E.V., Khizhinsky E.P. Damping of mechanical-system oscillations by a non- Newtonian fluid with electric-field dependent parameters // J. Non-Newtonian Fluid Mech. 1987. V.25 P.329-346.

83. Gamota D.R., Filisko F.E., Dynamic mechanical studies of electrorheological materials: Moderate frequencies // J. Rheol. 1991. V.35 (3). P.399-426.
84. Bullough W.A., Johnson A.R., Hosseini-Sianaki A., Makin J., The Electro-Rheological Clutch: Design, Performance Characteristics and Operation // Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part I: Journal of Systems and Control Engineering. 1993. V.207. P.87.
85. Krivenkov K., Ulrich S., Bruns R. Extending the operation range of electrorheological actuators for vibration control through novel designs // Journal of Intelligent Material Systems and Structures. V.23 (12). P.1323-1330.
86. Chen S. M., Bullough W.A. CFD Study of the Flow in a Radial Electrorheological Fluid Clutch // Journal of Intelligent Material Systems and Structures. 2010. V.21. P.1569.
87. Choi S.-B., Yook Ji-Y., Choi M.-K., Nguyen Q.H., Lee Y.-S., M.-S. Han, Speed Control of DC Motor using Electrorheological Brake System // Journal of Intelligent Material Systems and Structures. 2007. V.18. P.1191.
88. Gavin H. P., Multi-Duct ER Dampers // Journal of Intelligent Material Systems and Structures. 2001. V.12. P.353.
89. Tian Y., Yu H., Meng Y., Wen S., A Prototype of an Exercising Bicycle based on Electrorheological Fluids // Journal of Intelligent Material Systems and Structures. 2006. V.17. P.807.
90. Choi S. B. and Lee D. Y., Rotational Motion Control of a Washing Machine Using Electrorheological Clutches and Brakes // Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part C: Journal of Mechanical Engineering Science. 2005. V.219. P.627.
91. Bose H., Berkemeier H.-J. Haptic device working with an electrorheological fluid // Journal of Intelligent Material Systems and Structures. 1999. V.10. P.714.
92. Masrit S.F., Kumart R., Ehrgottj R.C. Modeling and control of an electrorheological device for structural control applications // Smart Mater. Struct. 1995. V.4. P.121.
93. Мацепуро А.Д. Электрореология: исследования и приложения. // Минск: ИТМО АН БССР. 1981. С.27-51.
94. Lou Z., Winkler C.B., Ervin R.D., Filisko F.E., Filisko F.E., Venhovens P.J., Johnson G.E. Electrorheology for smart automotive suspensions // Final Technical Report.
95. Gavin H.P. Design method for high-force electrorheological dampers // Smart Mater. Struct. 1998. V.7. P.664.
96. Bullough W.A., Foxon M.B. A proportionate coulomb and viscously damped isolation system // Journal of Sound and Vibration. 1978. V.56. Is.1. P.35-44.
97. Виноградов А.А., Данилин А.Н., Рабинский Л.Н. Деформирование многослойных проволочных конструкций спирального типа. Математическое моделирование, примеры использования. – М.: Изд-во МАИ, 2014. – 168 с.
98. Данилин А.Н., Карнет Ю.Н., Галимов Р.А. О способе моделирования гистерезиса энергорассеяния в устройствах с управляемыми жидкими средами в качестве рабочего тела / Труды Всероссийской конференции «Механика и наномеханика структурно-сложных и гетерогенных сред. Успехи, проблемы, перспективы. Москва, 23 декабря 2014 г. - 31 января 2015 г. М.: ИПРИМ РАН, 2015. – С.41-47.

99. Данилин А.Н., Карнет Ю.Н., Семёнов Н.А., Шклярчук Ф.Н., Юмашев О.Б., Яновский Ю.Г. Моделирование гистерезиса энергорассеяния гасителя пляски проводов ЛЭП // МКМК. 2014. Т. 20. № 3. – С.423-433.
100. Данилин А.Н., Карнет Ю.Н., Семёнов Н.А., Шклярчук Ф.Н., Юмашев О.Б., Яновский Ю.Г. Гаситель низкочастотных колебаний проводов воздушных линий электропередачи (варианты). Патент № 2570347. Приоритет 27.11.2014.
101. Carlson J. D., Duclos T. G. Patent number: 4896754. Filing date: 25 Aug 1988. Issue date: 30 Jan 1990.
102. Simmonds A.J. Electro-rheological valves in a hydraulic circuit // Control Theory and Applications, IEE Proceedings D. V.138. Issue: 4. P.400-404.
103. Nikitina E.A., Computational simulation of surface and interphase zones of nano-objects // Mekhanica Kompozition Materials and Konstraction. 1997. V.7. № 3. P.324-330.
104. Program component of NDDO/sp-spd of highly precise semiempirical calculation in the SP- and SPD-bases including a set programs for obtaining structural, electronic, energetic, deformation and spectroscopic characteristic of atomic-molecular systems up to 1000 atoms / Institute of Applied Mechanics, Russian Academy of Sciences / Cetificate of state Registration of the Computer Program / №209614949. 2009.
105. Кузнецов А.А., Яблокова М.Ю., Цегельская А.Ю., Акименко С.Н., Семенова Г.К., Бузин П.В. Абрамов И.Г. Каталитический процесс получения линейных и сверхразветвленных полиимидов в активной среде // Тезисы докладов XVIII Менделеевского съезда по общей и прикладной химии, Москва. 2007. Т.2. С.347.
106. Кузнецов А.А., Цегельская А.Ю. Бузин П.В. Одностадийный высокотемпературный синтез полиимидов в расплаве в бензойной кислоте: кинетика реакций, моделирующих стадии поликонденсации и циклизации // Высокомолек. соед. 2007. Т.49. № 11. С.1895.
107. Яновский Ю.Г., Валиев Х.К., Корнев Ю.В., Карнет Ю.Н., Бойко О.В., Косичкиина К.П., Юмашев О.Б. Роль масштабного фактора при изучении механических свойств композиционных материалов с нанонаполнителями. // Механика композиционных материалов и конструкций. 2010. Т.16. № 2. С.291-304.
108. Schramm G. A practical approach to rheology and rheometry // 2nd Edition, Gebrueder HAAKE GmbH, Karlsruhe, 1998.
109. Шрамм Г. Основы практической реологии и реометрии /Пер. с англ. Под ред. Куличихина В.Г. – М.: Колосс, 2003. 312 с.
110. Рейнер М. Реология. – М.: Наука, 1965. – 224 с.
111. Mayergoyz I.D. Mathematical models of hysteresis and their applications: 2nd edn. (Electromagnetism). – Amsterdam: Elsevier, Academic Press, 2003. – 498 p.
112. Bertotti G. Hysteresis in magnetism: for physicists, materials scientists, and engineers, Ch. 2. – Boston: Elsevier, Academic Press, 1998. – 558 p.
113. Rieger M.O. Young measure solutions for nonconvex elastodynamics // SIAM Journal on Mathematical Analysis. 2003. V.34. № 6. P.1380-1398.

114. Rieger M.O. A model for hysteresis in mechanics using local minimizers of Young measures // Progress in Nonlinear Differential Equations and Their Applications. 2005. V.63. P.403-414.
115. Mielke A. Analysis of energetic models for rate-independent materials // Proceedings of the International Congress of Mathematicians, Beijing, China. 2002. V.3. P.817-828.
116. Mielke A., Roubícek T. A rate-independent model for inelastic behavior of shape-memory alloys // Multiscale Modeling and Simulation. 2003. V.1. № 4. P.571-597.
117. Мишустин И.В., Мовчан А.А. Моделирование фазовых и структурных превращений в сплавах с памятью формы, происходящих под действием немонотонно меняющихся напряжений // Известия РАН. МТТ. 2014. № 1. С.37-53.
118. Мишустин И.В., Мовчан А.А. Аналог теории пластического течения для описания деформации мартенситной неупругости в сплавах с памятью формы // Известия РАН. МТТ. 2015. № 2. С.78-95.
119. Gong X., Xu Ya., Xuan S., Guo C., Zong L. The investigation on the nonlinearity of plasticine-like magnetorheological material under oscillatory shear rheometry // Journal of Rheology. 2012. V.56. № 6. P.1375-1391.
120. Tong Z., Sun W.X., Yang Y.R., Wang T., Liu X.X., Wang C.Y. Large amplitude oscillatory shear rheology for nonlinear viscoelasticity in hectorite suspensions containing poly(ethylene glycol) // Polymer. 2011. V.52. № 6. P.1402–1409.
121. Danilin A.N., Yanovsky Yu.G., Semenov N.A., Shalashilin A.D. Kinematic model of the rheological behavior of non-Newtonian fluids in conditions of nonstationary cyclic loading // Composites: Mechanics, Computations, Applications: An International Journal. 2012. V.3. № 4. P.1-15.
122. Visintin A. Differential Models of hysteresis (Applied Mathematical Sciences). – Berlin: Springer, 1994. – 418 p.
123. Nová I., Zemánek I. Analytical model with flexible parameters for dynamic hysteresis loops modeling // Journal of Electrical Engineering. 2010. V.61. № 7. P.46-49.
124. Danilin A.N., Shalashilin V.I. A method to identify hysteresis by an example of an antigalloping device // International Applied Mechanics. 2010. V.46. № 5. P.588-595.
125. Preisach F. Über die magnetische Nachwirkung // Zeitschrift für Physik. 1935. P.277-302.
126. Parker S.F.H., Faunce C.A., Grundy P.J., Maylin M.G., Ludlow J.L.C., Lane R. Preisach modeling of magnetization changes in steel // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. 1995. V.145. P.51-56.
127. Torre E.D. A Preisach model for accommodation // IEEE Transactions on Magnetics. 1994. V.30. № 5. P.2701-2707.
128. Красносельский М.А., Покровский А.В. Системы с гистерезисом. – М.: Наука, 1983. – 271 с.
129. Smith R. Smart material systems: model development. – Philadelphia: SIAM, 2005. – 525 p.

130. Leenen R. The modeling and identification of an hysteretic system. The wire-rope as a nonlinear shock vibration isolator. – Eindhoven University of Technology: Dept. Mechanical Engineering, DCT 2002.72, 2002.
131. Rosensweig R.E. Ferrohydrodynamics. – New York: Dover Publications, Inc., 2014. – 348 p.
132. Berkovski B., Bashtovoy V. Magnetic Fluids and Applications. – New York: Begell House Inc. Publishers, 1996. – 350 p.
133. Bouc R. Forced vibrations of a mechanical system with hysteresis // Proceedings of the Fourth Conference on Nonlinear Oscillations, Prague, Czechoslovakia, 1967. P.315-321.
134. Bouc R. Modèle mathématique d'hystérésis (A mathematical model for hysteresis) // Acustica. 1971. V.21. P.16-25.
135. Wen Y.K. Method for random vibration of hysteretic systems // Journal of the Engineering Mechanics Division. 1976. V.102 (EM2). P.246-263.
136. Wen Y.K. Equivalent linearization for hysteretic systems under random excitation // Journal of Applied Mechanics. 1980. V.47. P.150-154.
137. Smyth A.W., Masri S.F., Kosmatopoulos E.B., Chassiakos A.G., Caughey T.K. Development of adaptive modeling techniques for non-linear hysteretic systems // International Journal of Non-Linear Mechanics. 2002. V.37. P.1435-1451.
138. Low T., Guo W. Modelling of a three-layer piezoelectric bimorph beam with hysteresis // IEEE Journal of Microelectromechanical Systems. 1995. V.4. № 4. P.230-237.
139. Yoshioka H., Ramallo J.C., Spencer Jr. B.F. "Smart" base isolation strategies employing magnetorheological dampers // Journal of Engineering Mechanics. 2002. V.128. № 5. P.540–551.
140. Foliente G.C. Hysteresis modelling of wood joints and structural systems // ASCE Journal of Structural Engineering. 1995. V.121. № 6. P.1013-1022.
141. Nagarajaiah S., Xiaohong S. Response of base-isolated USC hospital building in Northridge earthquake // ASCE Journal of Structural Engineering. 2000. V.126. № 10. P.1177-1186.
142. Ismail M., Ikhouane F., Rodellar J. The hysteresis Bouc-Wen model, a survey // Archives of Computational Methods in Engineering. 2009. V.16. P.161-188.
143. Ikhouane F., Mañosa V., Rodellar J. Dynamic properties of the hysteretic Bouc-Wen model // Systems & Control Letters. 2007. V.56. P.197-205.
144. Ikhouane F., Rodellar J. On the hysteretic Bouc-Wen model // Nonlinear Dynamics. 2005. V.42. P.63-78.
145. Данилин А.Н., Кузнецова Е.Л., Рабинский Л.Н. Модель гистерезиса энергорассеяния при колебаниях механических систем // Вестник ПНИПУ. Механика. 2014. № 4. С.45-67.
146. Danilin A.N., Vinogradov A.A., Lilien J.-L. Kinematic model for hysteretic dissipation of vibration energy for Torsional Damper and Detuner // Proceedings of 7th International Symposium on Cable Dynamics. Vienna (Austria), 10-13 December 2007. 2007. P.247-253.
147. Данилин А.Н. О колебаниях механических систем с гистерезисом диссипации энергии // Изв. РАН. МТТ. 2017. № 3. С.31-44.

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ…….…….. 3

ГЛАВА 1. ЭЛЕКТРОРЕОЛОГИЧЕСКИЕ СРЕДЫ, ИХ СВОЙСТВА И ТЕХНИЧЕСКОЕ ПРИМЕНЕНИЕ……..... 5

1.1. Электрореологические среды и материалы…… 5

1.1.1. Дисперсная фаза – твердые частицы ЭР материалов……. 6

1.1.2. Однородные жидкие ЭР материалы…….... 9

1.1.3. Поверхностно-активные добавки…….. 10

1.2. Электрореологические эффекты……..…… 10

1.2.1. Реологические характеристики…….…… 10

1.2.2. Электрореологические характеристики…….…… 12

1.2.3. Некоторые феноменологические модели электрореологического эффекта…….…. 15

1.3. Применение электрореологических материалов в технических устройствах……..…….…… 17

1.3.1. Демпфирующие устройства…….…..…. 17

1.3.2. Устройства передачи крутящего момента……..…. 20

1.3.3. Управление давлением в гидравлических систем……..…. 21

ГЛАВА 2. ПОЛИИМИДЫ. КВАНТОВО-МЕХАНИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ЭЛЕКТРОРЕОЛОГИЧЕСКОГО ЭФФЕКТА……..… 23

2.1. Полиимиды – перспективная дисперсная фаза - электрореологических суспензий…….……..... 23

2.2. Обоснования выбора химического состава полиимидов для дисперсной фазы электрореологической среды…….……. 23

2.2.1. Компьютерный подбор компонентов ЭР суспензий……... 23

2.2.2. Квантово-механическое моделирование ЭР эффекта в суспензиях на основе полиимидов……. 26

ГЛАВА 3. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИИМИДОВ…... 31

3.1. Методы синтеза полиимидов…… 31

3.2. Результаты реологических испытаний образцов суспензий с оптимальным электрореологическим эффектом……..…..……. 34

3.3. Физико-химические характеристики частиц полиимидов…… 35

3.3.1. Электронная микроскопия……... 35

3.3.2. Метод динамического рассеяния света…… 38

3.3.3. ИК спектроскопия…… 40

3.4. Технология подготовки объектов для электрореологических исследований…….……. 41

3.5. Методика исследований реологических свойств ЭР суспензий на реоспектрометре с электрореологической приставкой…….…… 41

ГЛАВА 4. РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИИМИДОВ……... 49

4.1. Статическое деформирование…….. 49

4.1.1. Кривые течения ЭРС полиимидов…….. 49

4.1.2. Сравнительные диаграммы электрореологических параметров при постоянных скоростях сдвига для образцов СП-20……..... 51

4.1.3. Сопоставление результатов экспериментов с прогнозами квантово-механических расчетов для СП-20…….…… 52

4.1.4. Кривые течения для образцов ЭРС СП-27 с микроразмерной дисперсной фазой и неоптимальными электрореологическими свойствами……. 53

4.1.5. Сопоставление экспериментальных результатов с прогнозами квантово-механических расчетов для СП-27…….... 55

4.2. Электрореологические эксперименты при малоамплитудном периодическом сдвиговом деформировании (динамические испытания)……..……..……..… 57

4.2.1. Исследования характеристик комплексного динамического модуля сдвига для образцов ЭРС СП-20…… 57

4.2.2. Исследование характеристик комплексного динамического модуля сдвига для образцов ЭРС СП-27…… 58

4.3. Сравнительные оценки электрореологических свойств ЭРС на основе наноразмерной и микроразмерной дисперсных фаз…...…. 61

4.4. Анализ структуры ЭР суспензии, сформированной под действием электрического поля……..……..…….. 62

4.5. Электрореологические свойства при различных температурах……... 63

ГЛАВА 5. КИНЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ РЕОЛОГИЧЕСКОГО ПОВЕДЕНИЯ ЭЛЕКТРОРЕОЛОГИЧЕСКИХ ЖИДКОСТЕЙ В УСЛОВИЯХ НЕСТАЦИОНАРНОГО ЦИКЛИЧЕСКОГО НАГРУЖЕНИЯ……..……... 68

5.1. Феноменологические модели гистерезиса…….. 68

5.2. Кинематическая модель для описания реологии ЭРЖ…….. 72

5.3. Эксперименты с электрореологической суспензией…….. 75

5.4. Моделирование течения ЭРС при циклическом нестационарном нагружении……. 76

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ…… 83

Д Л Я З А М Е Т О К

Д Л Я З А М Е Т О К

Д Л Я З А М Е Т О К

Семёнов Н.А., Келбышева Е.С., Карнет Ю.Н., Данилин А.Н.

СУСПЕНЗИИ ПОЛИИМИДОВ
КАК ПЕРСПЕКТИВНЫЕ РАБОЧИЕ СРЕДЫ
ЭЛЕКТРОРЕОЛОГИЧЕСКИХ УСТРОЙСТВ

Под ред. Данилина А.Н. и Карнет Ю.Н.

Подписано в печать 30.11.2016.
Формат 60 x 90/16. Бумага офсетная.
Печать цифровая. Тираж 300 экз.
Заказ № 64041

Отпечатано в типографии «OneBook.ru»
ООО «Сам Полиграфист».
109316, г. Москва, Волгоградский проспект,
дом 42, корп. 5, «Технополис Москва».
www.onebook.ru