

**О.И.ДАВЫДОВА, Д.А.АГАФОНОВ, В.А.ПАДОХИН, А.В.АГАФОНОВ.  
ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДИСПЕРСИЙ  
ПОЛИСАХАРИДОВ В ПОЛИДИМЕТИЛСИЛОКСАНЕ В УСЛОВИЯХ  
НАЛОЖЕНИЯ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ПОЛЕЙ.**

*Институт химии растворов РАН, г.Иваново, Россия, , [ava@isc-ras.ru](mailto:ava@isc-ras.ru)*

Электрореологическим эффектом (ЭРЭ) называется обратимое изменение реологических свойств суспензий слабо проводящих частиц при наложении внешнего электрического поля. Дисперсная фаза играет определяющую роль в свойствах электрореологических жидкостей (ЭРЖ). Однако не существует теоретически обоснованного подхода к выбору материала, обладающего наибольшей электрореологической активностью. Это связано с многофакторностью рассматриваемого явления и отсутствием систематических исследований, направленных на анализ физико-химических аспектов проявления ЭРЭ. Причины появления ЭРЭ связывают с формированием в электрическом поле частицами дисперсной фазы упорядоченных структур, направленных вдоль силовых линий приложенного электрического поля [1,2]. Таким образом, наличие локальных зарядов на поверхности частиц, обуславливающих их проводимость, а также присутствие активных структурных групп в молекуле частиц дисперсной фазы, приводящие к сильным поляризационным эффектам, обеспечивают появление ЭРЭ в дисперсиях в электрических полях. Однако отмечено, что в электрическом поле происходит структурирование практически всех дисперсных систем, в то время как обратимо изменяют вязкость только некоторые из них. В связи с данным фактом теоретическое обоснование ЭРЭ требует учета специфичности структуры и поляризационных свойств компонентов дисперсной фазы. Целью данной работы явилось изучение влияния типа заместителей в эфирах целлюлозы на электрореологическую активность данного дисперсного материала. Экспериментально с применением электровискозиметра и установки для тестирования механических свойств суспензий изучен электрореологический эффект дисперсий эфиров целлюлозы и крахмала в полидиметилсилоксане при различных скоростях сдвига и напряженностях электрического поля. Проведено исследование влияния влажности и структурных особенностей биополимеров на величину ЭРЭ.

## **ВВЕДЕНИЕ.**

Целлюлоза и ряд других полисахаридов (крахмал, мука и др.) являются перспективными порошками для использования в качестве дисперсной фазы для ЭРЖ. С одной, это связано с их доступностью, низкой стоимостью, с другой - благодаря их низкой плотности близкой к плотности дисперсионной среды удастся получить относительно устойчивые дисперсные системы. С теоретической точки зрения возникновение ЭРЭ в дисперсиях полисахаридов связывают с влиянием полярности биополимеров и высокой ролью адсорбированной воды, выступающей в роли активатора ЭРЭ. В качестве синтетических производных целлюлозы нами были выбраны следующие материалы: метилцеллюлоза(МЦ), этилцеллюлоза(ЭЦ), натриевая соль карбоксиметилцеллюлозы(NaКМЦ), гидроксипропилцеллюлоза(ГПЦ), гидроксипропилцеллюлоза(ГЭЦ), ацетатцеллюлозы(АцЦ), ацетилпропионатцеллюлозы(АцППЦ). Общая химическая формула выбранных полимеров может быть представлена выражением:

$[C_6H_7O_2(OH)_{3-x}(OR)_x]_n$ , где n- степень полимеризации, R – метил(-CH<sub>3</sub>), - этил(-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>), - гидроксипропил(-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-OH), - гидроксипропил(-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-OH), -

натрийкарбоксиметил(-CH<sub>2</sub>COONa), -ацетат(-COCH<sub>3</sub>), -ацетилпропионат(-COC<sub>3</sub>H<sub>7</sub>) группы.

В качестве природного полисахарида был выбран крахмал. Данные объекты исследования различались поверхностной активностью, электропроводностью, энергией межфазного натяжения, способностью к адсорбции воды. Дисперсионной средой суспензий служило силиконовое масло – полидиметилсилоксан (ПМС20).

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Уже в ранних работах Винслоу [3], впервые наблюдавшем значительный электрореологический эффект, указано на существенное влияние влажности частиц дисперсной фазы на вязкость суспензий в электрическом поле. Для большинства исследованных ЭРС вода выступает в качестве активатора поверхности частиц. В связи с этим нами был проведен термогравиметрический анализ порошков полимеров с целью определения количества влаги, содержащейся в исходных образцах.

Результаты анализов влажности следующие: NaКМЦ - 13%, МЦ -4,8%, ЭЦ-3,9%, ГЭЦ-11,2%, ГПЦ-10%, АцПЦ – 2,9%, крахмал-12,3%, АцЦ – 3,2%.

Определение распределения частиц по их размерам проводили на лазерном микроанализаторе "analysette22". Все порошки имеют достаточно однородный состав по размерам. Основная масса частиц (более 80%) имеют размер, не превышающий 50мкм.

Электрореологические жидкости готовились весовым методом, с содержанием дисперсной фазы 30масс%. Дисперсии готовились растиранием порошков заданного веса и ПМС20 в агатовой ступке до получения однородной устойчивой суспензии. После приготовления жидкости выдерживались в течение одного часа для удаления пузырьков воздуха.

Величина электрореологического эффекта в суспензиях оценивалась по значениям вязкости ( $\eta$ ) и напряжения сдвига ( $\tau$ ), полученным при различных напряженностях постоянного электрического поля и переменных скоростях деформации ( $D_r$ ). В качестве измерительной системы нами был выбран принцип течения жидкости в зазоре между плоскопараллельными пластинами. Схема прибора представляет собой две пластины одинаковой площади, одна из которых при измерении вращается с заданной угловой скоростью, а другая неподвижна. Исследуемый образец находится между пластинами и, упруго деформируясь, создает определенной напряжение сдвига, которое связано с крутящим моментом выражением:

$$\tau = \frac{M}{2\pi R^3}, \quad (1)$$

где  $M$  – крутящий момент пружины измерительного прибора ( $\text{Н}\cdot\text{м}^2$ ),  $R$  – радиус пластины (м).

Вязкость определялась из соотношения:

$$\eta = \frac{\tau}{D_r}, \quad (2)$$

где  $D_r$  – скорость деформации ( $\text{сек}^{-1}$ ).

Градиент напряжения на сдвиг (скорость деформации  $D_r$ ) определялся угловой скоростью вращения пластины ( $\Omega$ , рад/сек), ее радиусом ( $R$ ) и расстоянием между пластинами ( $h$ ):

$$D_r = \frac{\Omega R}{h}, \quad (3)$$

Для своих исследований мы выбрали за основу ротационный вискозиметр типа РН (Германия), в котором измерительная головка соосных цилиндров была заменена системой плоскопараллельных пластин. Схема установки и методика работы на электровискозиметре представлены в работе [4].

Измерения физико-механических свойств ЭРЖ при растяжении и сжатии проводили с применением системы для тестирования механических свойств электрореологических жидкостей. Подробно конструкция и принцип действия данной установки изложены в работе [4]. Установка позволила получить значения нормальных напряжений растяжения/сжатия ЭРЖ в присутствии электрического поля переменной напряженности.

### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ.

На величину электрореологического эффекта влияет ряд факторов: сила электрического поля, диэлектрические свойства компонентов дисперсии, поверхностные и структурные особенности дисперсной фазы. При рассмотрении электрореологической активности наших полисахаридов мы исключили фактор диэлектрического многообразия тем, что выбрали системы примерно одинаковой диэлектрической проницаемости равной 3. Наличие активных структурных групп у выбранных полимеров приводит к неоднозначным выводам относительно их определяющей роли в обеспечении ЭРЭ. Так было установлено, что для систем на основе ацетата целлюлозы и ацетилпропионата целлюлозы, обладающих определенным дипольным моментом и наличием активных электроотрицательных кислотных групп ЭРЭ не обнаружено во всем интервале прикладываемых напряжений электрического поля.

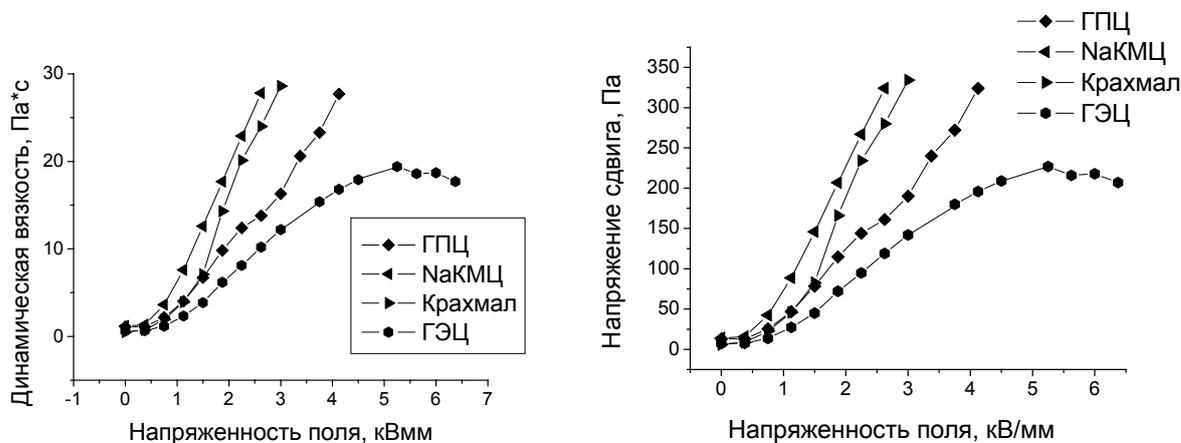


Рисунок 3. Зависимость динамической вязкости и напряжения сдвига суспензий ряда полисахаридов в ПМС20 (30масс.%) от напряженности электрического поля (кВ/мм) при скорости сдвига  $50\text{с}^{-1}$ .

С другой стороны, присутствие гидроксильных групп в молекуле гидроксиэтилцеллюлозы, гидроксипропилцеллюлозы приводит к существенным изменениям вязкости дисперсий на их основе в электрическом поле. Существенные ЭРЭ наблюдались в дисперсиях соли натрия карбоксиметилцеллюлозы и крахмала.

На рисунке 3 приведены зависимости вязкости и напряжения сдвига ЭРЖ некоторых полисахаридов от напряженности электрического поля. Как следует из рисунка 3, наибольшую электрореологическую активность имеет система на основе NaКМЦ, проявляющего свойства соединения с ионным типом связи. Кроме того, если рассматривать влияние содержания активирующего компонента воды на величину эффекта, то содержание её в данном полисахариде максимально по сравнению с другими рассмотренными системами. На рисунке 4 показано поведение ЭРЖ при течении при

различных скоростях сдвига в присутствии электрического поля напряженностью 1,9кВ/мм.

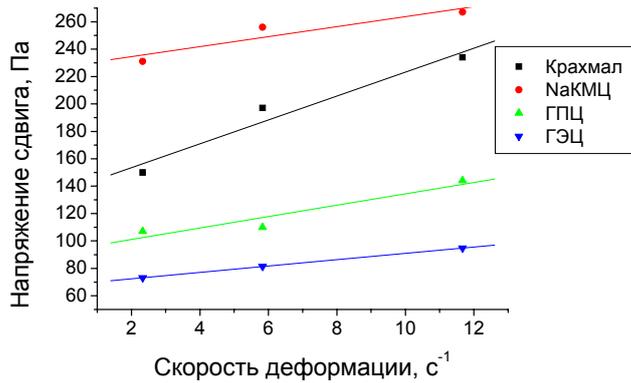


Рис.4 Зависимость напряжения сдвига от скорости сдвига в 30% дисперсиях эфиров целлюлозы при напряженности электрического поля 1.9 кВ/мм.

Данный тип сдвигового течения хорошо описывается моделью Бингама-Шведова для вязкопластичных жидкостей [5].

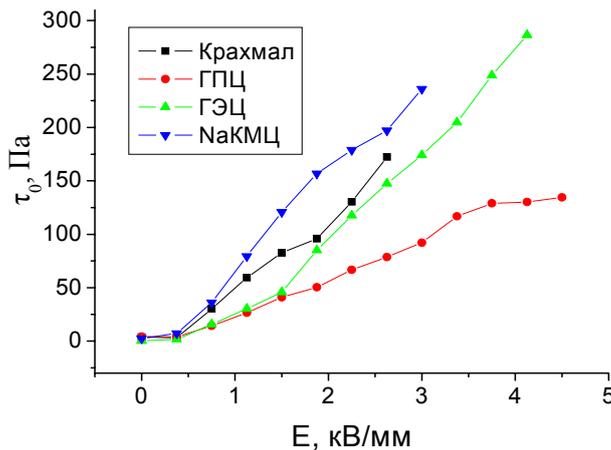


Рисунок 5. Зависимость предельного напряжения сдвига дисперсий полисахаридов в ПМС20 от напряженности электрического поля.

Зависимости, представленные на рис.4, описываются уравнением Бингама:  $\tau = \tau_0 + D\dot{\gamma} \eta$ . Здесь  $\tau_0$  - предел текучести,  $D\dot{\gamma}$  - скорость сдвига,  $\eta$  – пластическая вязкость.

Предел текучести  $\tau_0$  зависит от напряженности поля, увеличиваясь с её ростом (рис.5). Это указывает на то, что с ростом напряженности электрического поля структура ЭРЖ становится достаточно жесткой, что позволяет материалу выдерживать определенный уровень деформирующих нагрузок без течения.

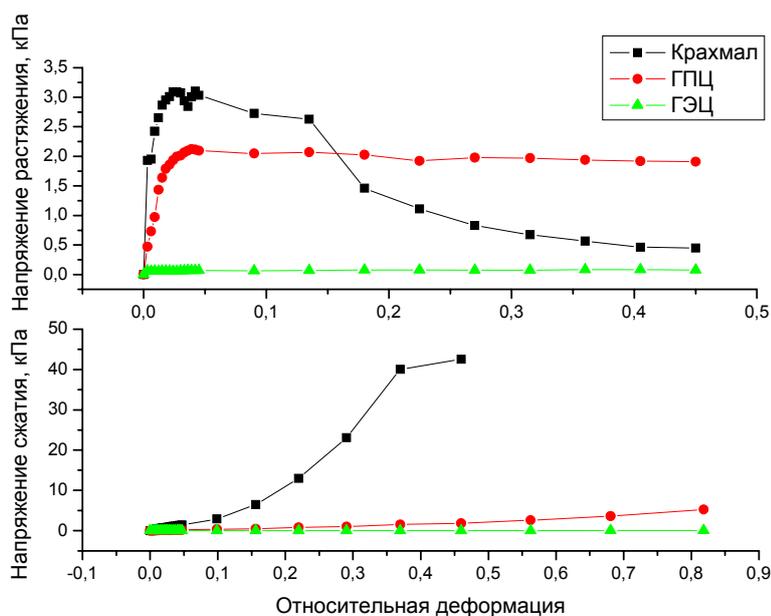


Рисунок 6. Напряжения растяжения и сжатия ЭРЖ на основе крахмала, ГПЦ и ГЭЦ в ПМС20 (масс.30%) в зависимости от относительной деформации образца при напряженности электрического поля 3кВ/мм.

На рисунке 6 приведены результаты испытания ЭРЖ на растяжение и сжатие в электрическом поле. Напряжения растяжения и сжатия приведены для суспензий в зависимости от относительной деформации (растяжения/сжатия) при напряженности поля 3кВ/мм. На кривых растяжения можно выделить два участка. Первый участок, присущий всем кривым растяжения, соответствует процессу растягивания ЭРЖ, максимум кривой соответствует моменту разрыва, за которым следует второй участок кривой, который несколько отличается для рассмотренных систем. Если для дисперсии крахмала этот участок описывает процесс дальнейшего разрыва ЭРЖ при постоянно уменьшающемся сечении, то для систем на основе ГПЦ и ГЭЦ кривые растяжения ЭРЖ подобны кривым растяжения некоторых полимеров, с ярко выраженным участком течения после достижения предела прочности. Необходимо отметить, что комплексное исследование электрореологической активности ЭРЖ на основе NaКМЦ, ГПЦ, ГЭЦ, крахмала однозначно выводит на первое место натриевую соль гидроксипропилцеллюлозы, обладающей наибольшей поляризационной активностью и содержащей наибольшее количество влаги. На второй позиции находится крахмал, полимер с высоко развитой структурной организацией и хорошей адсорбцией воды.

Интересные результаты получены при исследовании ЭРЖ на основе метил- и этилцеллюлозы. Дисперсии на основе обоих полисахаридов не показывают электрореологической активности. Однако, поскольку МЦ в отличие от ЭЦ является водорастворимым полимером, мы выдержали её над водяными парами в течение четырех часов и после этого приготовили суспензию на "увлажненном" материале. Содержание влаги в метилцеллюлозе после выдержки во влажной атмосфере изменилось незначительно до 7%, однако значительно уменьшилась температура максимальной скорости испарения воды из образца по данным термогравиметрии с 66°C на 59°C, то есть вода стала более активной в энергетическом смысле, вышла из структуры материала на его поверхность. Наличие небольших количеств влаги на поверхности частиц дисперсной фазы способствует образованию цепочечных структур из частиц полимеров [6]. На рисунке 7 представлены результаты изменения вязкости и напряжения сдвига дисперсии "увлажненной" метилцеллюлозы от напряженности электрического поля при различных

скоростях деформации. Как следует из рисунка, для дисперсий наблюдаются существенные ЭРЭ при напряженности поля выше 3кВ/мм. Для ЭЦ после многочасовой выдержки в водяных парах ЭРЭ не обнаружен. Таким образом, можно предположить, что ЭРЭ возможен прежде всего для водорастворимых полимеров или полимеров, способных адсорбировать влагу на своей поверхности в достаточных количествах. Подтверждением данного заключения является отсутствие электрореологической активности в дисперсиях АцЦ, АцПЦ и ЭЦ, не растворимых в воде (содержание остаточной влаги в материалах не превышает 3%) и не способных адсорбировать влагу больше указанной величины.

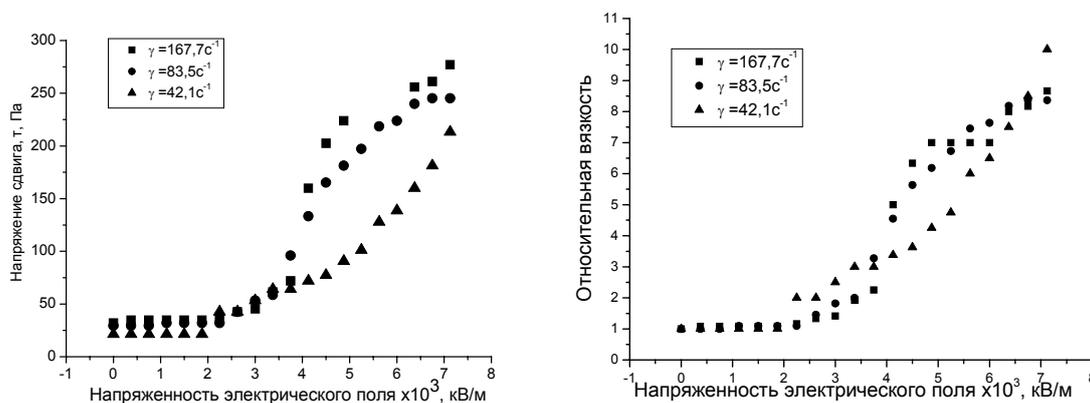


Рисунок 7 Зависимость относительной вязкости и напряжения сдвига ЭРЖ "увлажненной" метилцеллюлозы в ПМС20 (16масс.%) от напряженности электрического поля при различных скоростях сдвига.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке РФФИ, грант N07-03-00300-а.

#### Список литературы.

1. Klass D.L., Martinek T.W. J. Appl. Phys. 1967, V 38, №1, pp.67- 71.
2. Klass D.L., Martinek T.W. J. Appl. Phys. 1967, V.38, №1, pp.75-79.
3. Winslow N.M. J. App. Phys. 1949, V.20, №12, pp.1137-1143.
4. Известия Вузов. "Химия и хим технол." 2007, Т.50. вып.6, с.35-39.
5. J.M. Dealy, K.F. Wissbrum, Melt Rheology and its Role in Plastics Processing: Theory and Applications, Van Nostrand Reinhold, New York, 1990. P. 18.
6. M. Parthasarathy, D.J. Klingenberg, Mater. Sci. Eng. 1996. R 17. pp. 57-61.