

УДК 544.773.42 + 53.097 + 53.096

## ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА ЭЛЕКТРОРЕОЛОГИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ ЧАСТИЦ ПОРИСТОГО ХИТОЗАНА В ПОЛИДИМЕТИЛСИЛОКСАНЕ

© 2022 г. В. В. Ковалева<sup>1</sup>, Н. М. Кузнецов<sup>1,\*</sup>, А. Ю. Вдовиченко<sup>1,2</sup>, Ю. Д. Загоскин<sup>1</sup>, Т. Е. Григорьев<sup>1,3</sup>, член-корреспондент РАН С. Н. Чвалун<sup>1,2</sup>

Поступило 19.11.2021 г.

После доработки 18.01.2022 г.

Принято к публикации 21.01.2022 г.

Исследовано влияние температуры на реологическое поведение 1 мас. % суспензии высокопористых частиц хитозана в полидиметилсилоксане в электрическом поле высокой напряженности. Обнаружено слабое изменение статического и динамического пределов текучести в электрическом поле при изменении характера течения суспензии. Выявлено сокращение эффективного отклика электрореологической жидкости с увеличением температуры. Показана связь между электрофизическими характеристиками суспензии и ее реологическим поведением.

*Ключевые слова:* стимул-чувствительные материалы, электрореологические жидкости, коллоиды, хитозан, реология

DOI: 10.31857/S2686953522010071

### ВВЕДЕНИЕ

В последние годы значительно возрастает научный интерес к классу стимул-чувствительных материалов, которые способны обратимо изменять свои свойства под действием внешних факторов, таких как температура, изменение pH среды, электрическое или магнитное поля и др. [1]. К таким материалам относятся электрореологические жидкости (ЭРЖ) – обычно это суспензии твердых поляризуемых частиц наполнителя в жидкой диэлектрической среде. В качестве дисперсионной среды широко используют силиконовые масла, часто полидиметилсилоксан, ввиду его подходящих диэлектрических характеристик, низкой стоимости, коммерческой доступности и широкого диапазона вязкостей, определяемых молекулярной массой [2]. Стимулом для этих материалов является электрическое поле, а обратимое изменение реологического поведения жид-

костей с вязкого на упругое называют электро-реологическим (ЭР) эффектом. ЭРЖ могут быть использованы в различных устройствах: демпферах, сенсорах, робототехнике, микрофлюидике, медицинских изделиях и др. [3]. Для ЭРЖ характерны быстрый и стабильный отклик на внешний стимул, возможность регулирования свойств напряженностью поля; миниатюрность является достоинством реализуемых устройств, в которых они применяются. Современные исследования направлены на решение актуальных проблем ЭРЖ, таких как низкая седиментационная устойчивость, высокие значения тока утечки, высокая концентрация дисперсной фазы, а также повышение стабильности работы при различной температуре. Последней из указанных проблем посвящено удивительно малое число исследований [4–6].

Особое внимание привлекают низкоконцентрированные ЭРЖ, которые проявляют более контрастное изменение свойств в электрическом поле, кроме того, такие материалы интересны благодаря невысокой стоимости. Частицы с высоким характеристическим отношением или наполнители, формирующие протяженные фрактальные структуры в растворе, способны к образованию перколяционной сетки в суспензии при низких концентрациях (менее 5 мас. %), что позволяет использовать их в качестве наполнителя для создания высокоэффективных низкоконцентрированных ЭРЖ [7, 8]. Очень перспективными

<sup>1</sup>Национальный исследовательский центр “Курчатовский институт”, 123182 Москва, Россия

<sup>2</sup>Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова Российской академии наук, 117393 Москва, Россия

<sup>3</sup>Московский физико-технический институт (Национальный исследовательский университет), 141701 Долгопрудный, Россия

\*E-mail: kyz993@yandex.ru

в качестве наполнителей ЭРЖ являются полисахариды, например, хитин и хитозан. Хитин является вторым по распространенности полисахаридом на планете и представляет собой полимер, состоящий из мономеров *N*-ацетилглюкозамина, соединенных  $\beta$ -(1 $\rightarrow$ 4)-гликозидными связями. Нанокристаллы хитина зарекомендовали себя в качестве наполнителя полимерных материалов, в том числе биомедицинского назначения. При этом частицы могут быть ориентированы в структуре материала как под действием электрического поля, так и сдвиговыми напряжениями [9]. Было обнаружено, что высокоанизотропные наночастицы  $\alpha$ -хитина обладают высокой ЭР активностью при чрезвычайно низкой концентрации, менее 1 мас. %. Предел текучести при этом достигает 220 Па при максимальной напряженности 7 кВ мм<sup>-1</sup> [10], что сопоставимо с суспензиями других наполнителей при концентрациях на порядок больше (~10 мас. %).

Другим чрезвычайно перспективным наполнителем для ЭРЖ являются высокопористые частицы хитозана (пористость достигает 98%). Хитозан – деацетилированное производное хитина. Предел текучести 1 мас. % (0.62 об. %) суспензии пористого хитозана достигает порядка 600 Па при напряженности 7 кВ мм<sup>-1</sup>. Полученные характеристики являются рекордными для ЭРЖ при столь низкой концентрации наполнителя и достигаются за счет проникновения дисперсионной среды в пористую структуру частиц: полимерный каркас выполняет роль предварительно организованной перколяционной сетки в суспензии, что, в свою очередь, приводит к высокой седиментационной устойчивости жидкостей (равновесное седиментационное отношение высоты коллоидной фазы к высоте всей жидкости составляет >90%) [11]. Тем не менее влияние температуры на ЭР поведение суспензий высокопористого хитозана ранее не было исследовано. Таким образом, предметом настоящей работы стало исследование эффекта температуры на ЭР характеристики суспензий, наполненных высокопористыми частицами хитозана.

## МЕТОДЫ

**Получение образцов.** В качестве дисперсионной среды для ЭРЖ использовали полидиметилсилоксан (ПМС 100, ООО “Пента Юниор”, Россия). Среднемассовая молекулярная масса и степень полидисперсности по данным гель-проникающей хроматографии составляют 12 кДа и 2.0 соответственно. В качестве наполнителя использовали высокопористые частицы хитозана (ChitoClear 43000 – HQG 10, Primex, Исландия), полученные по ранее предложенной методике [12]. ЭРЖ с концентрацией наполнителя 1 мас. % получали путем механического смешения на маг-

нитной мешалке MR Hei-Tec (Heidolph, Германия) до однородных суспензий в течение двух суток. Перед началом измерений проводили дополнительную обработку образцов ультразвуком в течение 20 мин (ультразвуковая ванна марки УЗВ-4.0/1 ТТЦ (РМД), ООО “Сапфир”, Россия).

**Растровая электронная микроскопия.** Морфологию частиц наполнителя исследовали методом растровой электронной микроскопии с помощью микроскопа Versa 3D DualBeam (FEI, США) в режиме вторичных электронов при ускоряющем напряжении 1 кВ.

**Ротационная вискозиметрия.** Реологическое поведение образцов исследовали на ротационном вискозиметре Physica MCR 501 (Anton Paar, Германия) в измерительной ячейке, состоящей из двух соосных цилиндров (CC-27). Электрическое поле создавали в зазоре между цилиндрами от внешнего источника высокого напряжения НСР 14-12500 MOD (FuG Elektronik GmbH, Германия) в диапазоне напряженности поля до 5 кВ мм<sup>-1</sup>. Вектор напряженности электрического поля перпендикулярен направлению механического воздействия. Измерения проводили в диапазоне температур от 0 до 50°C в двух режимах: для определения статического предела текучести в режиме контролируемого напряжения сдвига и в режиме контролируемой скорости сдвига при определении кривых течения (динамический режим).

**Диэлектрическая спектроскопия.** Для получения изотермических спектров диэлектрических потерь в интервале температур 0–50°C использовали анализатор импеданса высокого разрешения Novocontrol Alpha-A с системой контроля температуры Quatro Cryosystem и измерительной вставкой ZGS Alpha-A, оснащенной жидкостной ячейкой для образцов Novocontrol BDS1308 (Novocontrol Technologies GmbH & Co. KG, Германия). Измерения проводили при напряжении возбуждения 1 V<sub>RMS</sub>.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Используемые в качестве наполнителя частицы хитозана имеют преимущественно сферическую форму с размером основной фракции  $55 \pm 5$  мкм и достаточно широким распределением по размерам (рис. 1). Поверхность частицы открытая, полимерные стенки толщиной ~1 мкм формируют систему взаимопроникающих макропор [11]. Уникальность полученных частиц заключается в их структуре, а именно в формировании связанного полимерного каркаса большого объема из фактически малого количества материала.

В широком интервале температур и скоростей сдвига были получены кривые течения для суспензии без и под действием электрического поля (рис. 2). Снижение вязкости полидиметилсилокс-

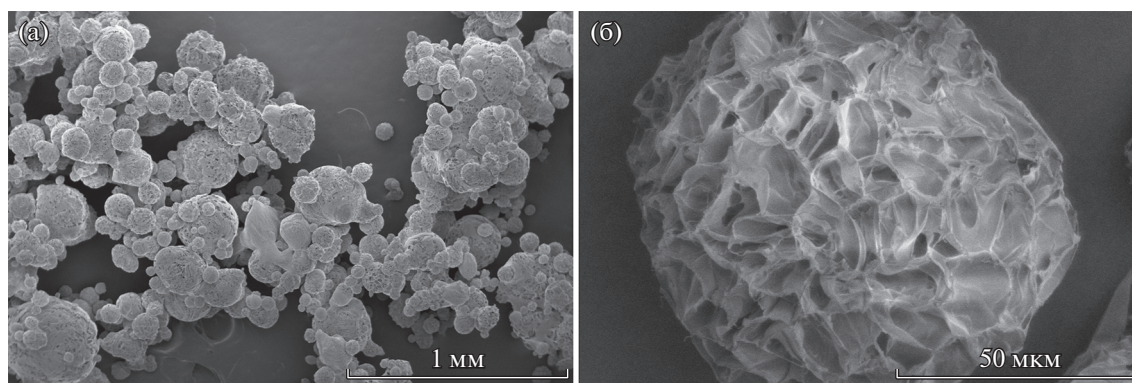


Рис. 1. Микрофотографии растровой электронной микроскопии пористых частиц хитозана при различном увеличении.

сана при увеличении температуры приводит к соответствующему снижению вязкости суспензий и наблюдается во всем исследованном диапазоне скоростей сдвига. Отмечено появление слабо выраженного максимума на кривых течения в области  $1 \text{ с}^{-1}$  (рис. 2а), которое, вероятно, связано с разрушением коллоидной структуры суспензии при течении и временем ее релаксации. С увеличением температуры интенсивность максимума увеличивается за счет возрастающей подвижности наполнителя и снижения вязкости дисперсионной среды. При приложении электрического поля происходит поляризация частиц наполнителя и их ориентация вдоль силовых линий с формированием колончатых структур [11]: на кривых течения появляется предел текучести (рис. 2б), значение которого немного увеличивается с ростом температуры (см. вставка рис. 2б). Отметим, что аналогичное влияние температуры наблюдали ранее для 30 об. % (~40 мас. %) суспензии микрочастиц хитозана [4]. Однако рост динамического предела текучести был более заметным (например, при  $1 \text{ кВ мм}^{-1}$  при увеличении температуры с 25 до  $80^\circ\text{C}$  значение предела текучести увеличилось практически в 2 раза). Вероятным объяснением наблюдаемых различий с литературными данными служит высокая пористость используемого в данной работе наполнителя. Так, частицы представляют собой прочный полимерный каркас и при течении происходит разрушение коллоидной структуры за счет нарушения контакта между частицами. Появление минимума на кривых течения свидетельствует о перестройке структуры. В динамическом режиме происходит разрушение образованной структуры за счет сдвиговых напряжений, вызывающих течение, с одновременным воздействием перпендикулярной возвращающей силы поляризации частиц электрическим полем. При высоких скоростях сдвига гидродинамические силы существенно превышают поляризационные: наблюдается снижение значений напряжения сдвига с ростом температуры, анало-

гично зависимостям вне электрического поля. С увеличением температуры положение минимума смещается в сторону более высоких скоростей сдвига и затем сглаживается при  $30^\circ\text{C}$  (рис. 2б): переход к ньютоновскому течению, связанный с разрушением коллоидной структуры из взаимодействующих частиц наполнителя, происходит при более высокой скорости сдвига.

Измерения в режиме контролируемого напряжения сдвига показывают, что статический предел текучести ЭРЖ возрастает с увеличением напряженности электрического поля и слабо зависит от температуры, как и динамический предел текучести (рис. 3). Тем не менее можно отметить небольшое увеличение значений при повышении температуры от 0 к  $10^\circ\text{C}$  (более заметно при высоких напряженностях поля). С ростом температуры наблюдается увеличение значений тока, протекающего через суспензию при приложении потенциала, что при  $50^\circ\text{C}$  приводит к электрическому пробую и сокращению рабочего диапазона напряженностей электрического поля до  $3 \text{ кВ мм}^{-1}$ . Значения статического предела текучести определяются прочностью структуры, сформированной в электрическом поле, которая в основном определяется силой поляризации и тепловым движением частиц. Так, в работе [13] была выдвинута гипотеза, что снижение вязкости дисперсионной среды повышает смачиваемость частиц наполнителя и приводит к более однородному распределению дисперсной фазы в структуре суспензии и, как следствие, повышению ЭР эффекта. Диаметр частиц пористого хитозана составляет  $55 \pm 5 \text{ мкм}$ , что ограничивает их броуновское движение в суспензии. Как было отмечено выше, прочность структуры в суспензии определяется контактами между отдельными полимерными частицами и в статическом случае эффект вязкости среды оказывает слабое влияние, т.к. не приводит к агломерации наполнителя. Таким образом, ЭР эффект определяется электростатическими взаимодействиями частиц,

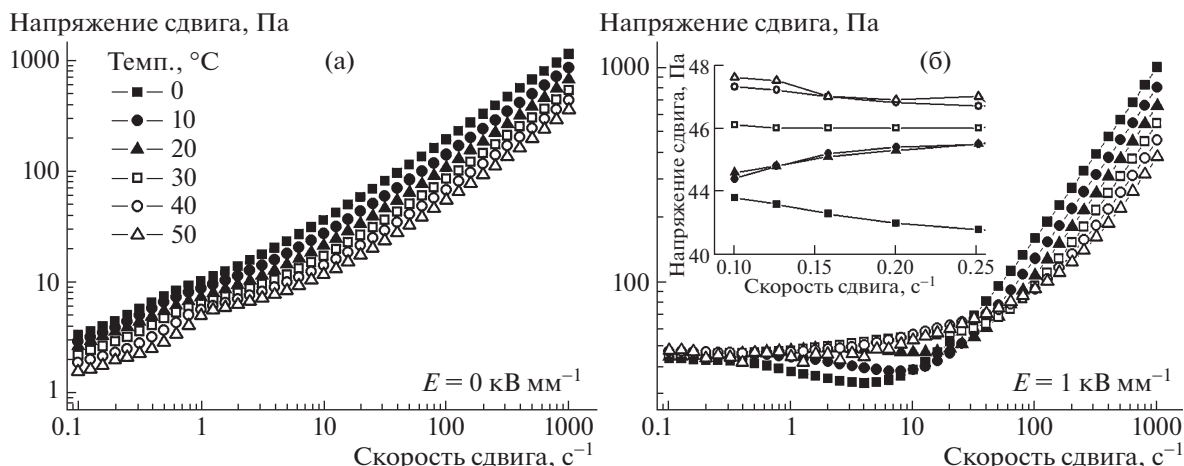


Рис. 2. Кривые течения 1 мас. % суспензии хитозана в полидиметилсилоксане без электрического поля (а) и при напряженности поля 1 кВ мм<sup>-1</sup> (б). Данные представлены в двойных логарифмических координатах. На вставке – кривые течения при низких скоростях сдвига в увеличенном масштабе, шкала линейная. Легенда одна для всех графиков.

которые характеризуются силой поляризации. Поэтому далее рассмотрим изменение электрофизических характеристик суспензии при различных температурах.

Частотная зависимость тангенса угла диэлектрических потерь tg(δ) проходит через максимум (рис. 4), положение которого смещается в область высоких частот при повышении температуры. Максимум связан с поляризацией частиц хитозана по механизму Максвелла–Вагнера [11]. При низких частотах на вид графика зависимости оказывает влияние сквозная проводимость, значительная при высоких температурах. Частотные зависимости исследуемой ЭРЖ при разных тем-

пературах были аппроксимированы уравнением Коула–Коула:

$$\epsilon^* = \epsilon_\infty + \Delta\epsilon / [1 + (i\omega\tau)^\beta] + i\sigma_0 / \epsilon_0 \omega^n,$$

где ω – частота, ε<sub>0</sub> – диэлектрическая постоянная, σ<sub>0</sub> – проводимость, τ – время релаксации, β и n – показатели, связанные с шириной распределения времен релаксации, и Δε = ε<sub>s</sub> – ε<sub>∞</sub> – дисперсия, разница между статической и оптической диэлектрической проницаемостью. Результаты аппроксимации и основные параметры приведены на рис. 4 и в табл. 1 соответственно. На вставке на рис. 4 приведена температурная зависимость проводимости и обратного времени релаксации в

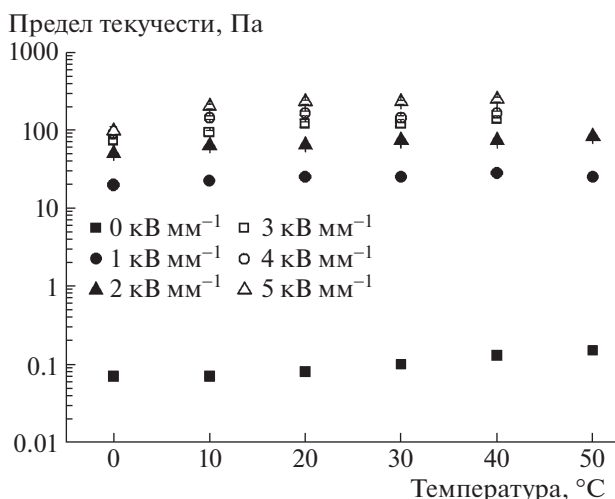


Рис. 3. Графики зависимости статического предела текучести при различных напряженностях электрического поля от температуры.

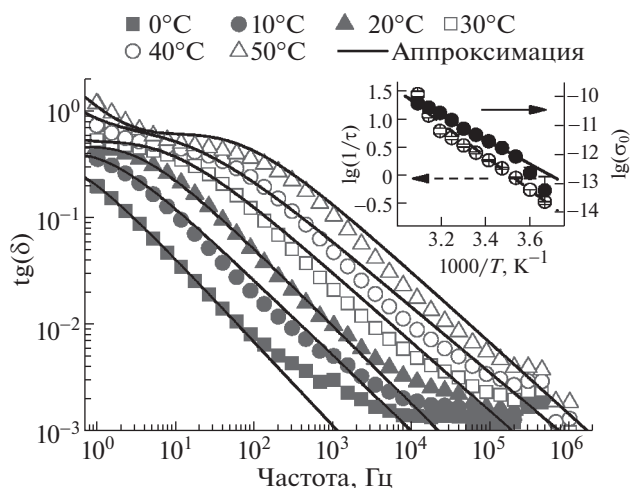


Рис. 4. Спектры тангенса угла диэлектрических потерь tg(δ). На вставке – графики зависимости времени релаксации τ и проводимости σ<sub>0</sub> в Аррениусовых координатах.

**Таблица 1.** Электрофизические характеристики 1 мас. % суспензии пористых частиц хитозана в полидиметилсилоксане при различной температуре

	Температура $T$ , °C					
	0	10	20	30	40	50
$\sigma_0$ , См см <sup>-1</sup>	$(5 \pm 11) \times 10^{-14}$	$(8 \pm 1) \times 10^{-13}$	$(2.8 \pm 0.2) \times 10^{-12}$	$(7.5 \pm 0.6) \times 10^{-12}$	$(2.6 \pm 0.3) \times 10^{-12}$	$(5.5 \pm 0.3) \times 10^{-11}$
$\tau$ , с	$2.98 \pm 0.02$	$1.12 \pm 0.03$	$0.55 \pm 0.02$	$0.30 \pm 0.02$	$0.16 \pm 0.02$	$0.036 \pm 0.004$
$\Delta\epsilon$	$6.7 \pm 0.3$	$7.7 \pm 0.3$	$9.5 \pm 0.3$	$12.0 \pm 0.7$	$12.7 \pm 0.8$	$13 \pm 1$

координатах Аррениуса. Полученные зависимости позволили рассчитать энергию активации соответствующих процессов, равную 0.36 эВ для проводимости и 0.26 эВ для диэлектрической релаксации. Различия в значениях обусловлены вкладом проводимости дисперсионной среды в энергию активации проводимости, в то время как энергия активации диэлектрической релаксации определяется лишь проводимостью частиц. Из данных, представленных на рис. 4 и в табл. 1, видно, что повышение температуры приводит к снижению времени релаксации  $\tau$  и увеличению  $\Delta\epsilon$ , что согласуется с соответствующим возрастанием значений предела текучести (рис. 26) вследствие более сильного электростатического взаимодействия между частицами и формирования более прочных колончатых структур. Короткое время релаксации при высоких температурах позволяет частицам быстрее восстанавливать протяженные структуры во время приложения сдвига (электростатические силы превосходят гидродинамические, с увеличением температуры увеличивается возвращающая сила), что приводит к исчезновению минимума на кривых течения. Отметим, что ЭР поведение суспензии исследовали в постоянном электрическом поле, поэтому в статическом случае (при отсутствии сдвигового течения) прочность структуры определяется поляризуемостью частиц наполнителя, которая слабо зависит от температуры. Увеличение проводимости суспензии с температурой в свою очередь приводит к возникновению пробоя при 50°C при напряженности поля 3 кВ мм<sup>-1</sup>.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Обнаруженное изменение реологического поведения суспензии при различных скоростях сдвига в электрическом поле с ростом температуры определяется балансом действия сдвиговых напряжений и поляризационных сил. Увеличение температуры приводит к возрастанию значений тока утечки и сокращает рабочий диапазон напряженностей поля при небольшом изменении значений статического предела текучести. Наблюдаемый эффект обусловлен слабой зависимостью поляризуемости частиц хитозана, лежащей в

основе ЭР отклика, от температуры и подтверждается электрофизическими характеристиками суспензий. Таким образом, исследования показали стабильный отклик ЭРЖ, наполненных пористыми частицами хитозана, в широком диапазоне температур, что открывает новые перспективы для возможного практического применения этого материала.

### БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают благодарность ресурсным центрам “Нанозонд”, “Электрофизика” и “Полимер” НИЦ “Курчатовский институт” за возможность проведения исследований. Авторы признательны к.ф.-м.н. Р.А. Камышинскому за проведение исследований электронной микроскопии.

### ИСТОЧНИКИ ФИНАНСИРОВАНИЯ

Исследование выполнено при частичной финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 20-73-00205). Работа в части определения молекулярно-массовых характеристик полидиметилсилоксана выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (тема № 0071-2021-0005).

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Dong Y.Z., Choi K., Kwon S.H., Nam J.D., Choi H.J. // *Polymers*. 2020. V. 12. № 1. Article no. 204. <https://doi.org/10.3390/polym12010204>
2. Davydova O.I., Kraev A.S., Redozubov A.A., Trusova T.A., Agafonov A.V. // *Russ. J. Phys. Chem. A*. 2016. V. 90. № 6. P. 1269–1273. <https://doi.org/10.1134/S0036024416060054>
3. Dong Y.Z., Seo Y., Choi H.J. // *Soft Matter*. 2019. V. 15. № 17. P. 3473–3486. <https://doi.org/10.1039/c9sm00210c>
4. Choi U. // *Colloids Surf., A*. 1999. V. 157, № 1–3. P. 193–202. [https://doi.org/10.1016/S0927-7757\(99\)00051-5](https://doi.org/10.1016/S0927-7757(99)00051-5)
5. Tilki T., Yavuz M., Karabacak C., Cabuk M., Ulutürk M. // *Carbohydr. Res.* 2010. V. 345. № 5. P. 672–679. <https://doi.org/10.1016/j.carres.2009.12.025>
6. Semenov N., Danilin A., Karnet Y., Kelbysheva E. // *Polymers*. 2020. V. 12. № 5. Article no. 1015. <https://doi.org/10.3390/polym12051015>

7. Kuznetsov N.M., Bakirov A.V., Banin E.P., Belousov S.I., Chvalun S.N. // *Colloids Surf., A*. 2021. V. 622. P. 126663.  
<https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2021.126663>
8. Kuznetsov N.M., Belousov S.I., Kamyshinsky R.A., Vasiliev A.L., Chvalun S.N., Yudina E.B., Vul A.Y. // *Carbon*. 2021. V. 174. P. 138–147.  
<https://doi.org/10.1016/j.carbon.2020.12.014>
9. Dobrovolskaya I.P., Yudin V.E., Popryadukhin P.V., Ivan'kova E.M., Shabunin A.S., Kasatkin I.A., Morgantse P. // *Carbohydr. Polym.* 2018. V. 194. P. 260–266.  
<https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2018.03.074>
10. Kovaleva V.V., Kuznetsov N.M., Istomina A.P., Bogdanova O.I., Vdovichenko A.Yu., Streltsov D.R., Malakhov S.N., Kamyshinsky R.A., Chvalun S.N. // *Carbohydr. Polym.* 2022. V. 277. P. 118792.  
<https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2021.118792>
11. Kuznetsov N.M., Zagoskin Y.D., Vdovichenko A.Yu., Bakirov A.V., Kamyshinsky R.A., Istomina A.P., Grigoriev T.E., Chvalun S.N. // *Carbohydr. Polym.* 2020. V. 256. P. 117530.  
<https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2020.117530>
12. Vasiliev A.V., Bukharova T.B., Kuznetsova V.S., Zagoskin Yu.D., Minaeva S.A., Grigoriev T.E., Antonov E.N., Osidak E.O., Galitsyna E.V., Babichenko I.I., Domogatsky S.P., Popov V.K., Chvalun S.N., Goldshtein D.V., Kulakov A.A. // *Inorg. Mater.: Appl. Res.* 2019. V. 10. № 5. P. 1093–1100.  
<https://doi.org/10.1134/S2075113319050332>
13. Ma N., Dong X. // *J. Wuhan Univ. Technol.-Mat. Sci. Ed.* 2017. V. 32. № 4. P. 854–861.  
<https://doi.org/10.1007/s11595-017-1679-6>

## EFFECT OF TEMPERATURE ON THE ELECTORHEOLOGICAL BEHAVIOR OF POROUS CHITOSAN PARTICLES IN POLYDIMETHYLSILOXANE

V. V. Kovaleva<sup>a</sup>, N. M. Kuznetsov<sup>a,#</sup>, A. Yu. Vdovichenko<sup>a,b</sup>, Y. D. Zagoskin<sup>a</sup>,  
T. E. Grigoriev<sup>a,c</sup>, and Corresponding Member of the RAS S. N. Chvalun<sup>a,b</sup>

<sup>a</sup>National Research Center “Kurchatov Institute”, 123182 Moscow, Russian Federation

<sup>b</sup>Enikolopov Institute of Synthetic Polymeric Materials, Russian Academy of Sciences, 117393 Moscow, Russian Federation

<sup>c</sup>Moscow Institute of Physics and Technology (National Research University), 141701 Dolgoprudny, Moscow Region, Russian Federation

#E-mail: kyz993@yandex.ru

The effect of temperature on the rheological behavior of a 1 wt. % suspension filled by highly porous chitosan particles in polydimethylsiloxane under high electric field has been studied. A slight change in the static and dynamic yield stress under electric field with corresponding changes in the shape of the flow curves were found. A decrease in the effective response of the electrorheological fluid with increasing temperature was revealed. The correlation between the electrophysical properties of the suspension and its rheological behavior was shown.

**Keywords:** stimuli-responsive materials, electrorheological fluids, colloids, chitosan, rheology