

УДК 544.773.42+544.77.022.54+53.097

## НАТУРАЛЬНЫЕ ЭЛЕКТРОРЕОЛОГИЧЕСКИЕ ЖИДКОСТИ НА ОСНОВЕ ЧАСТИЦ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ В ОЛИВКОВОМ МАСЛЕ: РАЗМЕРНЫЙ ЭФФЕКТ НАПОЛНИТЕЛЯ

© 2023 г. Н. М. Кузнецов<sup>1</sup>, \*, В. В. Ковалева<sup>1</sup>, А. Ю. Вдовиченко<sup>1, 2</sup>, С. Н. Чвалун<sup>1, 2</sup>

<sup>1</sup>Национальный исследовательский центр “Курчатовский институт”,  
пл. Академика Курчатова, д. 1, Москва, 123182 Россия

<sup>2</sup>Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова  
Российской академии наук, Профсоюзная ул., д. 70, Москва, 117393 Россия

\*e-mail: kuz993@yandex.ru

Поступила в редакцию 16.03.2023 г.

После доработки 11.04.2023 г.

Принята к публикации 11.04.2023 г.

Исследовано реологическое поведение 1 мас. % суспензий микро- и наноцеллюлозы в оливковом масле при различной напряженности электрического поля до 7 кВ/мм. Морфология частиц была подтверждена методами оптической и электронной микроскопии. Под действием электрического поля наблюдается контрастный переход от чисто вязкого поведения жидкостей к твердоподобному, при этом у суспензий появляется предел текучести и модуль накоплений. Обнаружен более высокий электрореологический отклик суспензий, наполненных наноцеллюлозой по сравнению с микроцеллюлозой. На основании зависимостей статического предела текучести от напряженности электрического поля проведен анализ механизма электрореологического эффекта. Исследования диэлектрической спектроскопии позволили выявить связь между электрофизическими характеристиками суспензий и их реологическим поведением. Использование полностью природных компонентов показало перспективность создания новых, экологически безопасных “умных” материалов.

DOI: 10.31857/S0023291223600153, EDN: ZPTGYG

### ВВЕДЕНИЕ

Бесконтрольное потребление природных ресурсов и механизация человеческой жизни от производства до бытового потребления (автомобили, бытовая техника и др.) привели к нарушению баланса между техно- и биосферой, что, в конечном счете, приведет к сокращению срока и снижению уровня жизни людей. Понимание стремительно возрастающей проблемы привело к появлению парадигм зеленой химии [1, 2] и природоподобных технологий [3, 4], которые подразумевают под собой разработку новых подходов к синтезу химических соединений и созданию технологических устройств, которые будут функционировать на фундаментально других принципах. В связи с этим “умные” или стимул-чувствительные материалы привлекают большой интерес [5]. Уникальной особенностью этого класса материалов является обратимое изменение свойств при внешнем воздействии различной природы, например, температурном, световом, электрическом, магнитном и др. [6, 7].

К “умным” коллоидным материалам относятся магнито- и электрореологические жидкости, обладающие способностью изменять реологиче-

ский отклик с вязкого на упругий под действием магнитного [8, 9] или электрического поля [10, 11], соответственно. Такие материалы обычно представляют собой суспензии твердых частиц наполнителя в жидкой среде (часто масла), а механизм эффекта заключается в ориентации частиц наполнителя с формированием колончатых структур под действием соответствующего поля за счет намагничивания или поляризации [12]. Следует отметить, что существуют жидкости чувствительные к действию обоих полей (как электрического, так и магнитного) [13, 14]. К недостаткам магнитных жидкостей типично относят ограниченность наполнителей, проявляющих магнитореологическую активность, и, как следствие, меньшую вариативность реологических характеристик. Тем не менее, это не помешало созданию коммерческих продуктов на основе магнитореологических жидкостей, например, жидкостного тормоза (Akebono Brake Industry Co., Ltd., Япония) [15]. В случае электрореологических жидкостей вариативность компонентов существенно больше, что открывает перспективы для создания большого количества устройств в различных областях, как научно-прикладных, так и бытового пользования [16]. Ключ-

чевыми факторами, определяющими эффективность электрореологических жидкостей, являются природа и форма частиц наполнителя [17, 18], рабочий диапазон напряженности электрического поля [19], вязкость дисперсионной среды [20, 21], а также температура [22–24]. К недостаткам относят относительно высокую напряженность электрического поля при эксплуатации (единицы кВ/мм) и недостаточно высокие эксплуатационные характеристики по сравнению с магнитными жидкостями. Последняя проблема была частично решена с открытием жидкостей, проявляющих так называемый гигантский электрореологический эффект [25], тем не менее, концентрация дисперсной фазы в таких материалах остается высокой, а число таких составов ограничено [26–28]. Общей проблемой всех вышеописанных жидкостей является седиментация дисперсной фазы.

Интерес научных исследований в области электрореологических жидкостей в последние годы сместился в сторону низкоконтрированных суспензий, проявляющих более контрастное изменение реологических свойств под действием электрического поля [29–31]. Также достигнуты существенные успехи в повышении седиментационной устойчивости за счет использования нано- или высокопористых наполнителей [32–34].

Природные структурные полисахариды, такие как целлюлоза и хитин, являются перспективными наполнителями для электрореологических жидкостей в виду их доступности, биodeградируемости, наноразмерности частиц и хорошей поляризуемости [35, 36]. Кроме того, целлюлоза и хитин являются самыми распространенными биополимерами на земле, и могут быть получены из отходов производства, например, панцирей ракообразных или растительного сырья [37, 38]. Следующий шаг к получению полностью природных жидкостей состоит в замене часто используемого силиконового масла в качестве дисперсионной среды на природные масла [39]. Так, известны жидкости на основе кукурузного и соевого масел, наполненных частицами хитозана [40, 41], а также кукурузного крахмала в кукурузном масле [42]. Ранее был обнаружен существенный и контрастный электрореологический отклик высокопористых частиц хитозана в оливковом масле при концентрации частиц менее 1 мас. %. Предел текучести суспензии достигает ~100 Па при напряженности поля всего 1 кВ/мм. При этом седиментационная устойчивость жидкости оказалась крайне высокой [43]. Также были получены суспензии наночастиц целлюлозы в касторовом масле и проведено сравнение их электрореологических свойств с жидкостями, наполненными частицами алюмосиликатов, при концентрациях от 2 до 6 мас. % [44]. Суспензии с целлюлозой показывают более высокие значения

предела текучести, которые достигают ~300–400 Па при напряженности электрического поля 4 кВ/мм.

Краткий обзор современного состояния исследований показывает высокий научный интерес к природным материалам для электрореологических жидкостей, что позволило разработать несколько эффективных составов. Тем не менее, исследования влияния формы и размера частиц целлюлозы на свойства суспензий в природном масле не проводили. Таким образом, объектом предстоящего исследования стали суспензии микро- и наночастиц целлюлозы в оливковом масле.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве наполнителей для электрореологических жидкостей были выбраны частицы наночеллюлозы CNF (Nanografi Co. Ltd., Германия) (НЦ) и микроцеллюлозы (Sigma-Aldrich S3504, Ирландия) (МКЦ). В качестве дисперсионной среды использовали нерафинированное оливковое масло высшего качества (F.lli De Cecco di Filippo Fara San Martino, Италия). Состав масла был ранее проанализирован и подтвержден методом ИК-спектроскопии [43]. Дополнительно масло было охарактеризовано методом масс-спектрометрии (Приложение, рис. 4).

Морфологию порошков целлюлозы исследовали методами оптической и растровой электронной микроскопии с помощью Axio50 Imager.M2m (Carl Zeiss AB, Швеция) и Versa 3D DualBeam (FEI, США) при ускоряющем напряжении 1 кВ и токе 21 пА соответственно. Дополнительно частицы НЦ исследовали методом просвечивающей электронной микроскопии на ПЭМ Titan 80–300 (ThermoFisher Scientific, США) при ускоряющем напряжении 300 кВ. Для исследования 1 мас. % гидрозолей НЦ наносили на медную сетку с углеродной подложкой и сушили на воздухе до полного удаления водной фазы.

Суспензии выбранного типа частиц целлюлозы с концентрацией дисперсной фазы 1 мас. % готовили путем механического смешения с оливковым маслом на магнитной мешалке MR Hei-Тес (Heidolph, Германия) до однородного состояния. Перед измерениями образцы подвергали дополнительной ультразвуковой обработке в ванне УЗВ-4,0/1 ТТЦ (РМД) (150 Вт, 35 кГц) (ООО “Сапфир”, Россия) в течение 30 мин. Седиментационную устойчивость суспензий оценивали, фиксируя высоту столба коллоидной фазы к общей высоте образца в статическом режиме по времени достижения равновесного отношения.

Реологическое поведение суспензий в различных режимах без и под действием электрического поля исследовали методом ротационной вискозиметрии на реометре Physica MCR501 (Anton Paar, Германия) в измерительной ячейке коаксиаль-

ных цилиндров (СС-27). Объем образца составляет 19 мл, зазор 1 мм. Электрическое поле напряженностью до 7 кВ/мм создавали в зазоре между цилиндрами с помощью источника высокого напряжения НСР 14-12500 MOD (FuG Elektronik GmbH, Германия) с различным шагом. Температура измерений – 20°C. Измерения проводили в режимах простого сдвига при нахождении кривых течения и определении предела текучести, а также динамическом режиме при определении модулей накопления ( $G'$ ) и потерь ( $G''$ ). Кривые течения получали в режиме контролируемой скорости сдвига (CSR) в диапазоне от 0.1 до 1000 с<sup>-1</sup>. Статический предел текучести при различной напряженности электрического поля определяли в режиме контролируемого напряжения сдвига (CSS) по характерному значению начала течения. Динамические тесты проводили в области линейной вязкоупругости при амплитуде деформации 0.1% (Приложение, рис. 5). Ток утечки детектировали источником высокого напряжения в процессе реологических измерений и нормировали на площадь измерительной геометрии.

Диэлектрические спектры суспензий в диапазоне частот от 0.1 до 10<sup>6</sup> Гц получали с помощью импеданс анализатора Novocontrol Alpha-A с системой контроля температуры Quatro Cryosystem, измерительной геометрией ZGS Alpha-A (Novocontrol Technologies GmbH & Co. KG, Германия) при ускоряющем напряжении 1 В. Образцы суспензий помещали в жидкостную ячейку Novocontrol BDS1308 и исследовали в диапазоне температур от 0 до 50°C.

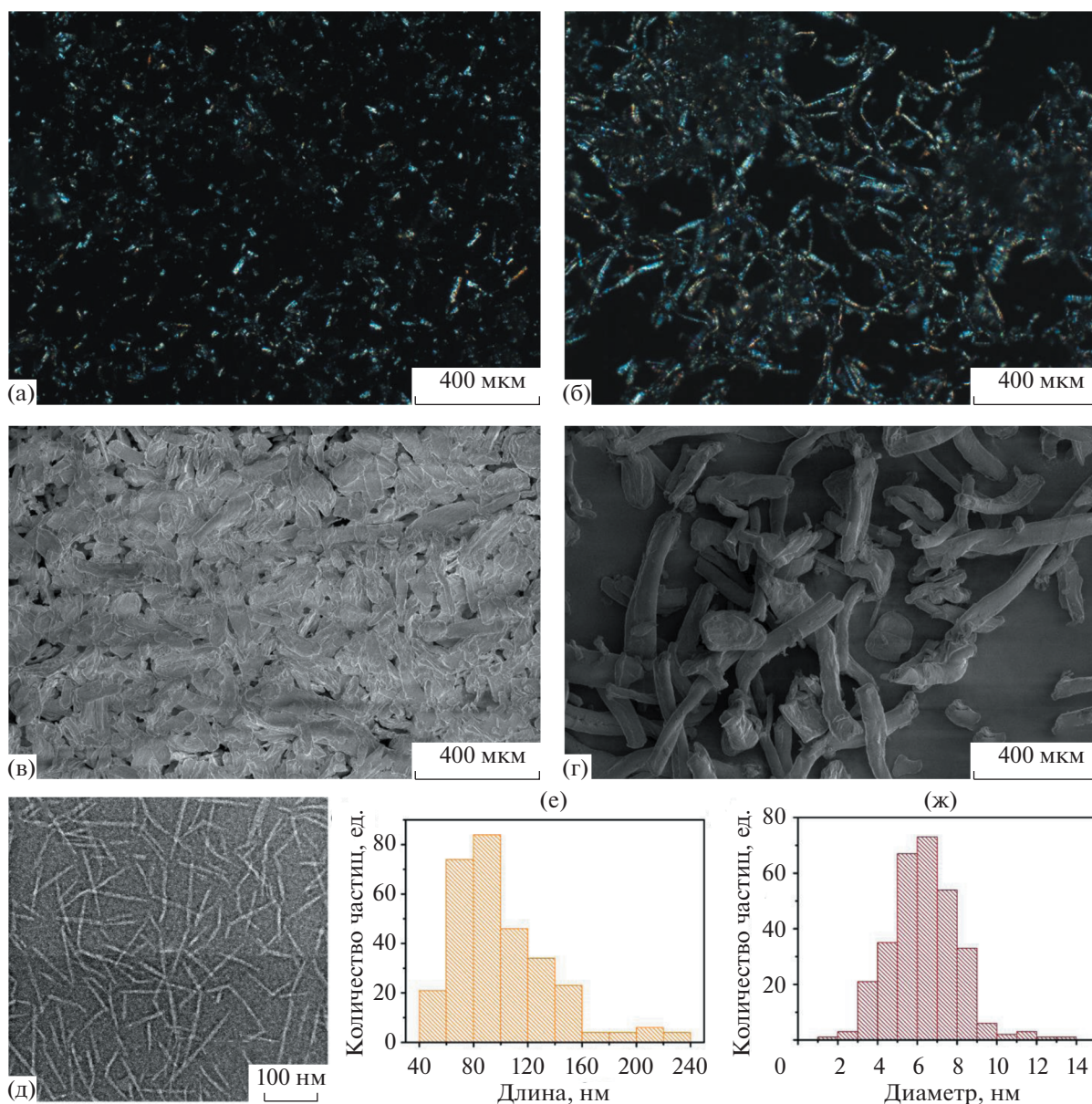
## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Целлюлоза существует в природе в виде высокоупорядоченных волокнистых структур, обладающих высокой кристалличностью, что обуславливает невероятную прочность клеточных стенок высших растений [45]. Надмолекулярная структура целлюлозы состоит из чередующихся кристаллических и аморфных областей. Последние могут быть селективно разрушены, что позволяет выделить целлюлозу в виде высокоанизотропных частиц. На изображениях оптической микроскопии порошков как МКЦ, так и НЦ в поляризованном свете наблюдается двулучепреломление: оба наполнителя обладают кристаллической структурой (рис. 1а, 1б). Следует отметить, что для обоих типов частиц характерны микронные размеры и высокая степень полидисперсности. Наблюдаемая в оптический микроскоп морфология наполнителя также подтверждается данными растровой электронной микроскопии (рис. 1в, 1г). Однако при диспергировании порошков, например, в воду, для НЦ наблюдается формирование дисперсии, содержащей наноразмерные стержнеобразные частицы (рис. 1д), в отличие от

МКЦ, которая сохраняет свои исходные размеры. Распределения наночастиц по длинам и диаметрам, определенные по данным просвечивающей электронной микроскопии, приведены на рис. 1е, 1ж соответственно. Наиболее вероятное характеристическое отношение составляет ~14. В свою очередь, типичные размеры частиц МКЦ составляют 34 ± 12 мкм в длину и 11 ± 4 мкм в диаметре, т.е. вероятное характеристическое отношение составляет ~3 (соответствующие гистограммы приведены в Приложении, рис. 6).

Оливковое масло проявляет ньютоновское поведение: касательные напряжения линейно возрастают с увеличением скорости сдвига, вязкость постоянна во всем исследованном диапазоне скоростей сдвига и составляет 0.08 Па·с. Введение 1 мас. % наполнителя не оказывает существенного влияния на реологическое поведение суспензий по сравнению с маслом, кривые течения совпадают (рис. 2а, 2б). При приложении к образцам суспензий электрического поля наблюдается резкое изменение реологического поведения. Так, напряжение сдвига при малых скоростях возрастает и остается постоянным в широком диапазоне: появляется предел текучести, суспензии ведут себя как твердое тело и являются электрореологическими жидкостями. Изменение поведения образцов от вязкого к твердоподобному связано с упорядочением частиц наполнителя и образованием колончатых структур. При увеличении скорости сдвига >100 с<sup>-1</sup> на кривых течения наблюдается переход к линейному росту значений — сформированная под действием электрического поля структура разрушается сдвиговыми деформациями и не успевает восстановиться, при дальнейшем увеличении скорости сдвига суспензии текут как ньютоновские жидкости. Для обоих типов наполнителя наблюдается рост значений напряжения сдвига с увеличением напряженности электрического поля, однако можно отметить более существенное возрастание напряжения сдвига для суспензий, наполненных НЦ при одинаковом значении поля (см. рис. 2а, 2б). При этом суспензия НЦ, в отличие от МКЦ, проявляет нестабильный отклик при напряженности поля 7 кВ/мм — происходит электрический пробой.

Исследование жидкостей в динамическом режиме при различной напряженности электрического поля относится к неразрушающему методу анализа и позволяет исследовать реологические характеристики суспензий с ориентированной структурой частиц наполнителя. Частотные зависимости модулей накопления и потерь подтверждают результаты, полученные в сдвиговых экспериментах, а именно формирование перколяционной структуры и появления предела текучести. В качестве примера на рис. 2в приведены зависимости для суспензии МКЦ. Без электрического поля суспензии проявляют вязкое поведение (ньюто-

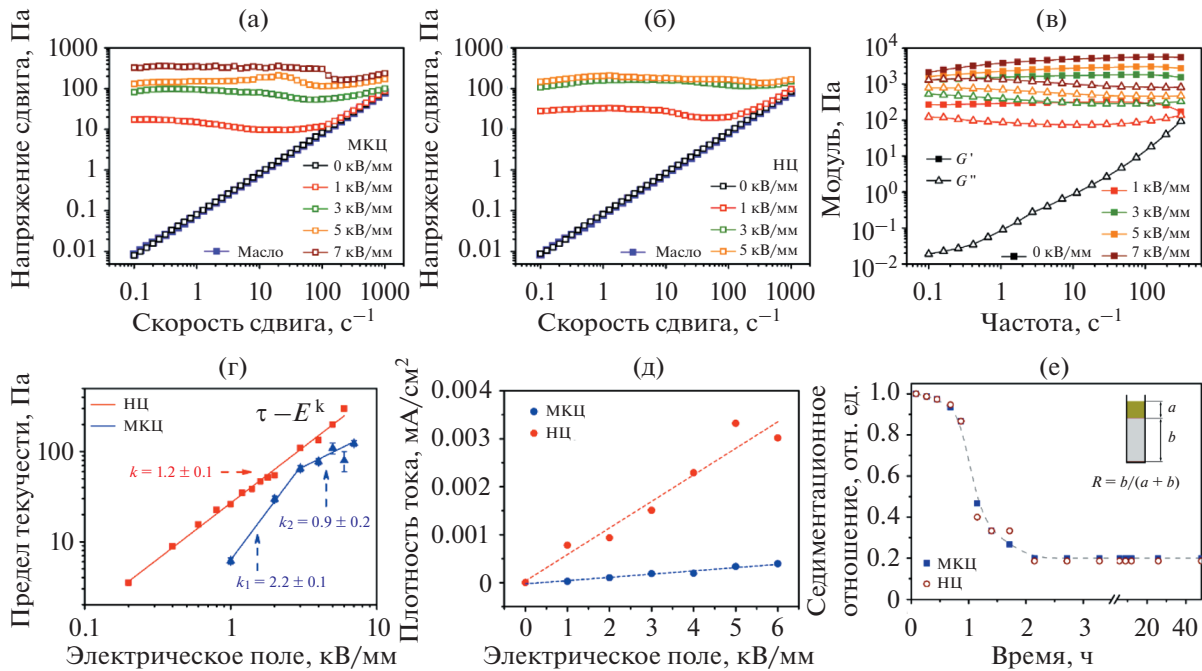


**Рис. 1.** Изображения оптической (а, б) и растровой электронной (в, г) микроскопии порошков МКЦ (а, в) и НЦ (б, г), а также изображение просвечивающей электронной микроскопии НЦ, полученной из гидрозоля (д), и соответствующие распределения по длинам и диаметрам для наночастиц (е, ж).

новские жидкости): для образцов детектируется только модуль потерь, значения которого возрастают с частотой. При приложении электрического поля на частотной зависимости появляется модуль накоплений, значения которого возрастают с увеличением напряженности электрического поля и практически не зависят от частоты в исследуемом диапазоне. Таким образом, образцы проявляют упругую реакцию за счет формируемой перколяционной сетки и дальнейшего ее упрочнения в электрическом поле. Значения модуля потерь в поле также возрастают. Отметим, что прочность структуры выше в суспензии НЦ (не показано на рис. 2).

Более наглядно различия в электрореологическом поведении суспензий МКЦ и НЦ в оливковом масле показывает зависимость статического предела текучести от напряженности электрического поля (рис. 2г). Для обеих жидкостей наблюдается рост значений предела текучести с ростом напряженности электрического поля, при этом значения для образца с НЦ выше по сравнению с МКЦ. Обычно наклон зависимости ( $k$ ) в двойных логарифмических координатах свидетельствует о механизме электрореологического эффекта и может изменяться от 2 (поляризационный) до 1 (насыщение поляризации). Значение 1.5 типично для





**Рис. 2.** Кривые течения 1 мас. % суспензий МКЦ (а) и НЦ (б) в оливковом масле при различной напряженности электрического поля, данные получены в режиме контролируемой скорости сдвига (CSR). Частотные зависимости модулей накопления и потерь для 1 мас. % суспензии МКЦ при нескольких значениях напряженности электрического поля (в). Зависимость статического предела текучести (г) и плотности тока утечки (д) от напряженности электрического поля в двойных логарифмических координатах, данные получены в режиме контролируемого напряжения сдвига (CSS). Наклон зависимостей  $k$  свидетельствует о механизме электрореологического эффекта (г). Изменение седиментационного отношения  $R$  во времени для 1 мас. % суспензий МКЦ и НЦ в оливковом масле (е).

проводящего механизма, а промежуточные значения свидетельствуют о более сложных процессах и вовлечении дополнительных факторов в механизм эффекта, связанных, например, с формированием водородных связей [16]. Отметим нелинейный рост значений для электрореологической жидкости, наполненной МКЦ. Для исследуемых суспензий  $k$  принимает значение 1.2 для суспензии НЦ и изменяется от 2.2 до 0.9 (близко к 1) в случае МКЦ. Аналогичный переход от поляризационного механизма к проводящему или насыщенной поляризации с ростом напряженности поля наблюдали ранее в ряде экспериментальных работ [19, 46]. При этом вклад проводимости в электрореологическое поведение суспензий НЦ также является существенным, о чем свидетельствуют значения плотности тока утечки, протекающего через суспензию при воздействии электрического поля (рис. 2д). Значения плотности тока возрастают с ростом напряженности электрического поля. Отметим более быстрый рост значений для суспензии НЦ по сравнению с МКЦ. Однако абсолютные значения остаются крайне низкими и не превышают 4 мкА/см<sup>2</sup>. Обнаруженные различия в механизме электрореологического эффекта суспензий МКЦ и НЦ указывают на разную структурную организацию частиц в дисперсии.

Для оценки контрастности изменения реологического отклика под действием электрического поля используют понятие относительной эффективности [47]:

$$Ef_{\text{отн}} = \frac{\tau_E - \tau_0}{\tau_0}, \quad (1)$$

где  $\tau_0$  – предел текучести жидкости,  $\tau_E$  – предел текучести жидкости при заданной напряженности электрического поля.

Очевидно, что используемое уравнение является крайне приближенным, не учитывает концентрацию дисперсной фазы и напряженность электрического поля, и поэтому не позволяет корректно сравнить эффективность жидкостей различных составов. Так, более корректным видится оценка эффективности с учетом вышеуказанных параметров согласно уравнению [16]:

$$K_{\text{эфф}} = \frac{\tau_E - \tau_0}{\tau_0 E_{\text{отн}} \omega_{\text{ч}}}, \quad (2)$$

где  $E_{\text{отн}}$  – нормированная напряженность электрического поля, отн. ед.;  $\omega_{\text{ч}}$  – доля наполнителя, отн. ед.

Оценка по уравнению (2) все равно остается относительной ввиду неопределенности параметра  $\tau_0$ :

**Таблица 1.** Относительная эффективность 1 мас. % электрореологических жидкостей на основе оливкового масла, наполненного МКЦ и НЦ

Напряженность электрического поля, кВ/мм	МКЦ		НЦ	
	$Ef_{\text{отн}}$ , отн. ед.	$K_{\text{эфф}}$ , отн. ед.	$Ef_{\text{отн}}$ , отн. ед.	$K_{\text{эфф}}$ , отн. ед.
1	60	6040	260	26010
2	300	14850	540	27190
3	650	21630	1100	36550
4	770	19350	1340	33490
5	1090	21860	2000	39980
6	800	13270	3000	49980
7	1230	17590	—	—

для жидкостей без предела текучести обычно используют значение напряжения сдвига 0.1 Па. Рассчитанные значения относительной эффективности жидкостей, наполненных МКЦ и НЦ, по уравнениям (1) и (2) приведены в табл. 1. Видно, что эффективность обеих жидкостей возрастает с увеличением напряженности электрического поля, а значения для суспензий НЦ до 4 раз больше по сравнению с образцом МКЦ. Порядок величины относительной эффективности  $K_{\text{эфф}}$  достигает  $10^4$  (10<sup>6</sup>%). Таким образом, наблюдается контрастное изменение отклика электрореологических жидкостей.

Седиментационная устойчивость суспензий независимо от типа целлюлозных частиц оказывается невысокой, что свидетельствует о плохом средстве наполнителя и дисперсионной среды, и агрегации частиц. Так, равновесное седиментационное отношение достигается за 2.5 ч и составляет ~20%. Вероятно, поверхностная модификация частиц может повысить стабильность жидкостей, и является предметом дальнейших исследований. Далее рассмотрим различия в электрореологическом поведении суспензий МКЦ и НЦ в оливковом масле с позиций электрофизических характеристик.

Диэлектрические спектры суспензий МКЦ, НЦ, а также чистого оливкового масла представлены на рис. 3. Спектры диэлектрической проницаемости ( $\epsilon'$ ) и потерь ( $\epsilon''$ ) свидетельствуют о наличии релаксационных процессов в исследуемых электрореологических жидкостях. Первый из них – высокочастотный, расположен в мегагерцовой области спектра, присутствует также в чистом оливковом масле, и, ввиду своего малого времени релаксации, не оказывает влияния на электрореологический эффект и не представляет интереса для анализа в данной работе. Наблюдаемый на более низких частотах исследованных зависимостей  $\epsilon'(f)$  и  $\epsilon''(f)$  пик диэлектрической релаксации обусловлен процессом поляризации наполнителя и связан с поляризацией

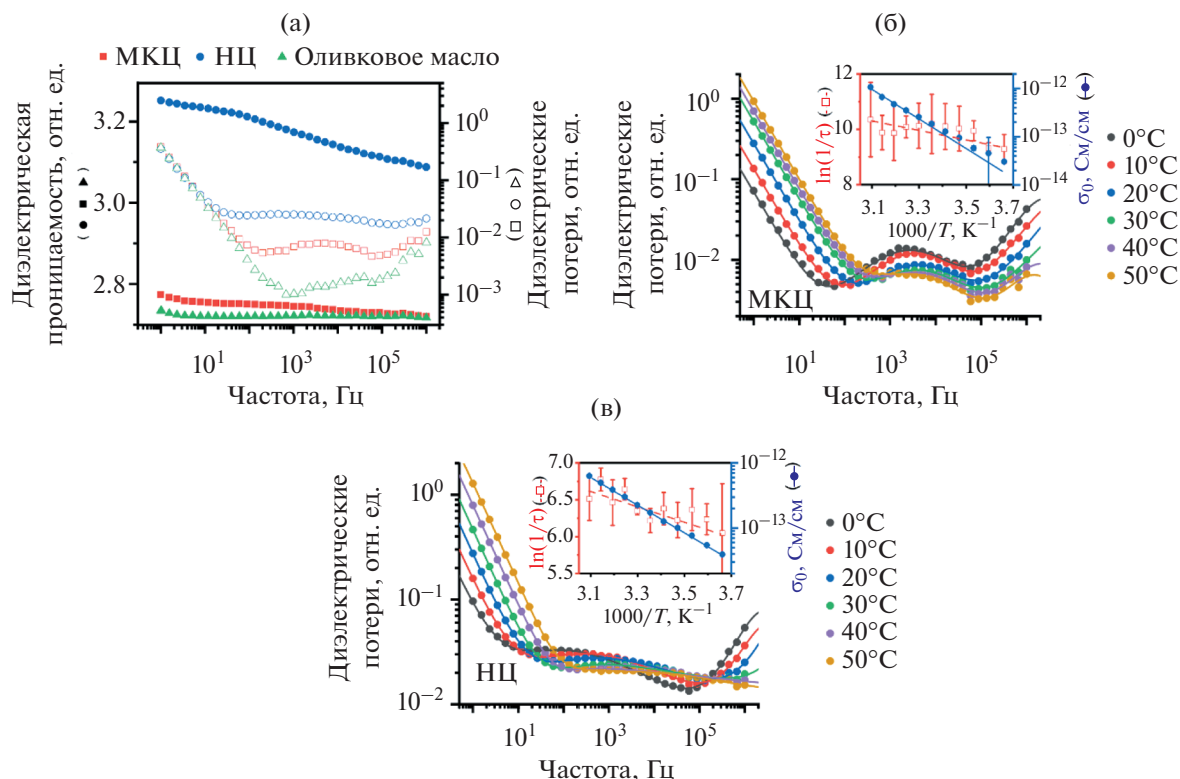
Максвелла–Вагнера–Силларса на границе раздела фаз единичных частиц целлюлозы, окруженных жидкой диэлектрической фазой, так как относительная диэлектрическая проницаемость оливкового масла практически не зависит от частоты, а коэффициент потерь на порядок меньше, чем в суспензиях МКЦ и НЦ. Рост диэлектрических потерь в низких частотах обусловлен проводимостью через диэлектрическую среду и связан с крупными агломератами контактирующих между собой частиц целлюлозы.

Как видно из представленных на рис. 3 спектров, диэлектрическая проницаемость суспензий НЦ на 14–17% выше, чем МКЦ. Наблюдаемые различия могут быть связаны с ростом доли межфазных границ и поверхностных состояний при уменьшении размеров частиц. Для количественного анализа диэлектрические спектры аппроксимировали уравнением Гавриляка–Негами:

$$\epsilon^* = \epsilon_{\infty} + \frac{\Delta\epsilon_1}{(1 + (i\omega\tau_1)^{\alpha_1})^{\beta_1}} + \frac{\Delta\epsilon_2}{(1 + (i\omega\tau_2)^{\alpha_2})^{\beta_2}} + i \frac{\sigma_0}{\epsilon_0\omega}, \quad (3)$$

где  $\omega = 2\pi f$  – циклическая частота,  $\tau_i$  – время релаксации поляризационного процесса,  $\alpha$  и  $\beta$  – показатели, связанные с распределением времен релаксации,  $\epsilon_{\infty}$  – диэлектрическая проницаемость в высокочастотном пределе,  $\Delta\epsilon = \epsilon_s - \epsilon_{\infty}$  – интенсивность релаксационного процесса, также называемая силой релаксации,  $\epsilon_s$  – диэлектрическая проницаемость при низкой частоте. Индексы 1 и 2 обозначают соответствующий релаксационный процесс. Последний член в уравнении (3) описывает вклад проводимости в спектр диэлектрических потерь, где  $\epsilon_0$  – электрическая постоянная,  $\sigma_0$  – проводимость на постоянном токе. Результаты аппроксимации приведены на рис. 3б, 3в.

Для получения высокого электрореологического отклика релаксация должна находиться в диапазоне  $10^2$ – $10^5$  Гц, а интенсивность релаксационного процесса  $\Delta\epsilon$  должна быть как можно более высо-



**Рис. 3.** Спектры диэлектрической проницаемости (закрашенные точки) и потерь (пустые точки) оливкового масла (треугольники) и суспензий МКЦ (квадраты) и НЦ (круги) при комнатной температуре (а) и температурные зависимости спектров диэлектрических потерь суспензий МКЦ (б) и НЦ (в). Линии – аппроксимация данных согласно уравнению (3). На вставках (б, в) представлены зависимости проводимости на постоянном токе ( $\sigma_0$ ) и обратного времени релаксации ( $1/\tau$ ) в координатах Аррениуса, линии – линейная аппроксимация.

кой [48]. Аппроксимированные частотные зависимости действительной и мнимой частей диэлектрической проницаемости дают значения силы релаксации  $0.03 \pm 0.01$  и  $0.22 \pm 0.02$  для суспензий МКЦ и НЦ, соответственно, и частоту релаксации порядка  $10^3$  Гц. Таким образом, несмотря на относительно невысокие значения  $\Delta\epsilon$ , суспензии обладают поляризационным откликом на электрическое поле с необходимой скоростью.

На температурных зависимостях диэлектрических потерь для образцов МКЦ и НЦ наблюдается увеличение интенсивности и сдвиг пика в область высоких частот с ростом температуры (рис. 3б, 3в). Соответствующие значения проводимости на постоянном токе ( $\sigma_0$ ) и обратного времени релаксации ( $1/\tau$ ) при различных температурах, полученные аппроксимацией диэлектрических спектров уравнением (3) приведены на вставках рис. 3б, 3в в Аррениусовых координатах. Линейная аппроксимация дает значения энергии активации проводимости и времени релаксации в суспензиях МКЦ  $51 \pm 1$  и  $14 \pm 1$  кДж/моль, а в суспензиях НЦ –  $41 \pm 1$  и  $10 \pm 1$  кДж/моль соответственно. Различия в энергиях активации проводимости и поля-

ризации обусловлены тем, что время релаксации поляризации по механизму Максвелла–Вагнера определяется только проводимостью частиц целлюлозы, а проводимость всей суспензии в низкочастотном пределе определяется не только проводимостью частиц, но и проводимостью диэлектрической среды, разделяющей их – оливкового масла. Действительно, проводимость суспензий НЦ при комнатной температуре на низких частотах в пределах погрешности соответствует проводимости МКЦ – она составляет  $2.0 \times 10^{-13}$  См/см против  $1.8 \times 10^{-13}$  См/см в МКЦ, при  $1.9 \times 10^{-13}$  См/см у чистого оливкового масла.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показана перспективность использования натуральных материалов для создания высокоэффективных низкоконцентрированных электрореологических жидкостей с контрастным переходом от вязкого поведения к твёрдоподобному под действием электрического поля. При концентрации наполнителя 1 мас. % в суспензии отклик жидкостей остается чисто вязким, независимо от типа целлюлозных частиц: образцы проявляют ньюто-

новское поведение, в динамическом режиме детектируется только модуль потерь. Уменьшение размера частиц и соответствующее увеличение характеристического отношения (частицы НЦ) приводят к усилению электрореологического эффекта и повышенным значениям предела текучести суспензии в электрическом поле по сравнению с жидкостью, наполненной частицами МКЦ.

Размер частиц наполнителя оказывает существенное влияние на электрофизические свойства суспензий: уменьшение размера приводит к уменьшению времени релаксации поляризационного процесса и его энергии активации. Изменение связано с увеличением доли поверхностных состояний в суспензиях. Рост диэлектрической проницаемости и вклада проводимости при низкой частоте для суспензий МКЦ и НЦ также проявляется в различиях значений тока утечки во время электрореологических экспериментов. Бо-

лее существенный рост значений тока утечки наблюдается для суспензии с НЦ, однако не превышает  $4 \text{ мкА/см}^2$ , что подтверждает безопасность дальнейшего практического применения исследуемых жидкостей. Тем не менее, вопросы старения и температурной устойчивости жидкостей остались за рамками представленных исследований.

## ПРИЛОЖЕНИЕ

Оливковое масло было проанализировано в соответствии с ранее предложенным подходом [49]. Образец растворяли в метаноле в соотношении 1/1000 и анализировали методом масс-спектрометрии с помощью Agilent 6495. В результате анализа были обнаружены ионы, характерные для

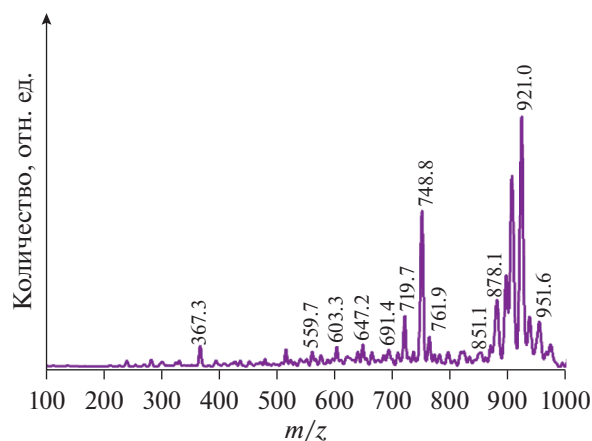


Рис. 4. Масс-спектр оливкового масла в диапазоне масс 100-1000, положительная ионизация.

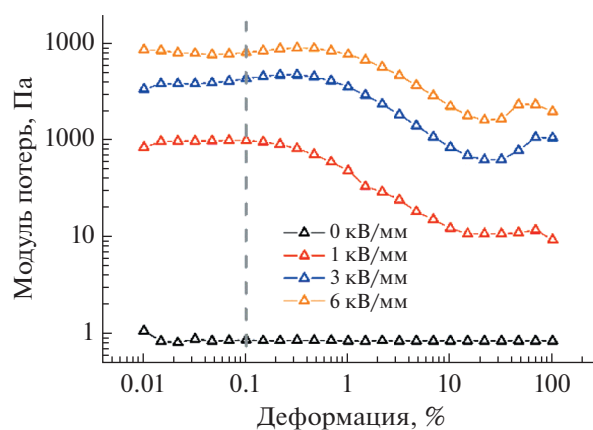


Рис. 5. Зависимость модуля потерь ( $G''$ ) от деформации для 1 мас. % суспензии МКЦ в оливковом масле при различной напряженности электрического поля, частота измерений 10 Гц. Серой пунктирной линией отмечена величина деформации, далее используемая для нахождения частотных зависимостей модулей накопления и потерь.

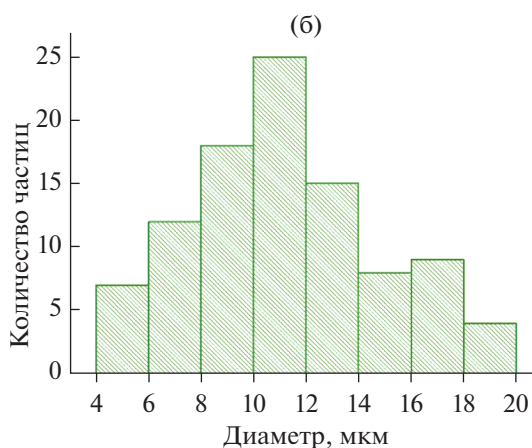
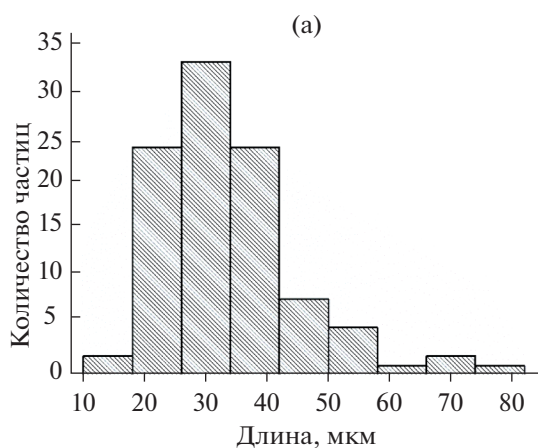


Рис. 6. Гистограммы распределения частиц МКЦ по размерам: длине (а) и диаметру (б). Для анализа использованы изображения как оптической, так и растровой электронной микроскопии.



оливкового масла: аммониевый аддукт триолеина  $C_{57}H_{104}O_6$  ( $m/z = 904.8$ ) – основной триглицерид оливкового масла, продукт его дальнейшей диссоциации ( $m/z = 603.1$ ;  $878.1$ ), а также аммониевый аддукт триглицерида РОО (пальмитиновый и два олеиновых остатка) ( $m/z = 875.1$ ), который является вторым наиболее распространенным триглицеридом в оливковом масле.

#### ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Госзадания НИЦ “Курчатовский институт”. Исследование морфологии частиц целлюлозы выполнено в рамках гранта РФФИ 22-73-10081.

#### 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 и А.А. Ступникову за помощь в проведении исследований оптической микроскопии, а также к.фарм.н. С.В. Алешину за исследование методом масс-спектрометрии.

#### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Warner J.C., Cannon A.S., Dye K.M. Green chemistry // Environmental Impact Assessment Review. 2004. V. 24. № 7–8. P. 775–799. <https://doi.org/10.1016/j.eiar.2004.06.006>
2. Anastas P., Eghbali N. Green chemistry: Principles and practice // Chemical Society Reviews. 2010. V. 39. № 1. P. 301–312. <https://doi.org/10.1039/b918763b>
3. Converging Technologies for Improving Human Performance: Nanotechnology, Biotechnology, Information Technology and the Cognitive Science / Eds. Roco M.C., Bainbridge W.S. Arlington, Virginia, 2002. 482 p.
4. Ковальчук М.В., Нарайкин О.С., Яцишина Е.Б. Природоподобные технологии: новые возможности и новые вызовы // Вестник Российской академии наук. 2019. Т. 89. № 5. P. 455–465. <https://doi.org/10.31857/S0869-5873895455-465>
5. Meng H., Li G. A review of stimuli-responsive shape memory polymer composites // Polymer. 2013. V. 54. № 9. P. 2199–2221. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2013.02.023>
6. Musarurwa H., Tavengwa N.T. Stimuli-responsive polymers and their applications in separation science // Reactive and Functional Polymers. 2022. V. 175. P. 105282. <https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2022.105282>
7. Безсуднов И.В., Хмельницкая А.Г., Калинина А.А. и др. Материалы и конструкции диэлектрических актюаторов // Успехи химии. 2023. Т. 92. RCR5070. <https://doi.org/10.57634/RCR5070>
8. Зарипов А.К. Упругие свойства магнитных жидкостей // Коллоидный журнал. 2021. Т. 83. № 6. С. 634–643. <https://doi.org/10.31857/S0023291221060185>
9. Русаков В.В., Райхер Ю.Л. Нелинейная восприимчивость вязкоупругого ферроколлоида: влияние поля смещения // Коллоидный журнал. 2022. Т. 84. № 6. С. 780–792. <https://doi.org/10.31857/S002329122270001X>
10. Murashkevich A.N., Alisienok O.A., Zharskii I.M. et al. Modified titania and titanium-containing composites as fillers exhibiting an electrorheological effect // Inorganic Materials. 2013. V. 49. № 2. P. 165–171. <https://doi.org/10.1134/S0020168513020209>
11. Агафонов А.В., Краев А.С., Герасимова Т.В. и др. Свойства электрореологических жидкостей на основе нанокристаллического диоксида церия // Журнал неорганической химии. 2017. Т. 62. № 5. С. 627–635. <https://doi.org/10.7868/S0044457X17050026>
12. Metayer C., Sterligov V.A., Meunier A. et al. Field induced structures and phase separation in electrorheological and magnetorheological colloidal suspensions // Journal of Physics-Condensed Matter. 2004. V. 16. № 38. P. S3975–S3986. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/16/38/015>
13. Park D.E., Chae H.S., Choi H.J. et al. Magnetite-poly-pyrrole core-shell structured microspheres and their dual stimuli-response under electric and magnetic fields // Journal of Materials Chemistry C. 2015. V. 3. № 13. P. 3150–3158. <https://doi.org/10.1039/c5tc00007f>
14. Kim H.M., Jeong J.Y., Kang S.H. et al. Dual electrorheological and magnetorheological behaviors of poly(N-methyl aniline) coated  $ZnFe_2O_4$  composite particles // Materials. 2022. V. 15. P. 2677. <https://doi.org/10.3390/ma15072677>
15. MR Fluid Brake [Electronic resource] // Akebono Brake Industry Co., Ltd. URL: [https://www.akebonobrake.com/english/product\\_technology/technology/next\\_generation.html](https://www.akebonobrake.com/english/product_technology/technology/next_generation.html) (accessed on March 15, 2023).
16. Kuznetsov N.M., Kovaleva V.V., Belousov S.I. et al. Electrorheological fluids: From historical retrospective to recent trends // Materials Today Chemistry. 2022. V. 26. P. 101066. <https://doi.org/10.1016/j.mtchem.2022.101066>
17. Kuznetsov N.M., Bakirov A.V., Banin E.P. et al. In situ X-ray analysis of montmorillonite suspensions in polydimethylsiloxane: Orientation in shear and electric field // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. 2021. V. 622. P. 126663. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2021.126663>
18. Kuznetsov N.M., Vdovichenko A.Y., Bakirov A.V. et al. The size effect of faceted detonation nanodiamond particles on electrorheological behavior of suspensions in mineral oil // Diamond and Related Materials. 2022. V. 125. P. 108967. <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2022.108967>

19. Кузнецов Н.М., Ковалева В.В., Загоскин Ю.Д. и др. Особенности применения композиционных пористых полимерных частиц в качестве наполнителей электрореологических жидкостей // Российские нанотехнологии. 2021. Т. 16. № 1. С. 125–132. <https://doi.org/10.1134/S199272232101012X>
20. Ma N., Dong X. Effect of carrier liquid on electrorheological performance and stability of oxalate group-modified TiO<sub>2</sub> suspensions // Journal of Wuhan University of Technology-Mater. Sci. Ed. 2017. V. 32. № 4. P. 854–861. <https://doi.org/10.1007/s11595-017-1679-6>
21. Sokolov M.A., Kuznetsov N.M., Belousov S.I. et al. Effect of the dispersion medium viscosity on the electrorheological behavior of halloysite suspensions in polydimethylsiloxane // ChemChemTech. 2021. V. 64. № 11. P. 79–85. <https://doi.org/10.6060/ivkkt.20216411.6402>
22. Korobko E.V., Novikova Z.A. Features of the mechanisms of conductivity of the electrorheological fluids with double doped TiO<sub>2</sub> particles under external temperature effects // Frontiers in Materials. 2019. V. 6. P. 1–9. <https://doi.org/10.3389/fmats.2019.00132>
23. Li X., Yan G., Wang J. et al. Effect of a temperature threshold on the electrorheological performance of ionic liquid crystal polyanilines // Journal of Molecular Liquids. 2021. V. 326. P. 115299. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2021.115299>
24. Ковалева В.В., Кузнецов Н.М., Вдовиченко А.Ю. и др. Влияние температуры на электрореологическое поведение частиц пористого хитозана в полидиметилсилоксане // Доклады Российской академии наук. Химия, науки о материалах. 2022. Т. 502. С. 54–59. <https://doi.org/10.31857/S2686953522010071>
25. Wen W., Huang X., Yang S. et al. The giant electrorheological effect in suspensions of nanoparticles // Nature Materials. 2003. V. 2. № 11. P. 727–730. <https://doi.org/10.1038/nmat993>
26. Shen R., Wang X., Lu Y. et al. Polar-molecule-dominated electrorheological fluids featuring high yield stresses // Advanced Materials. 2009. V. 21. № 45. P. 4631–4635. <https://doi.org/10.1002/adma.200901062>
27. Li J., Gong X., Chen S. et al. Giant electrorheological fluid comprising nanoparticles: Carbon nanotube composite // Journal of Applied Physics. 2010. V. 107. № 9. P. 093507. <https://doi.org/10.1063/1.3407503>
28. Lee S., Lee J., Hwang S.H. et al. Enhanced electroresponsive performance of double-shell SiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> hollow nanoparticles // ACS Nano. 2015. V. 9. № 5. P. 4939–4949. <https://doi.org/10.1021/nn5068495>
29. Lee S., Yoon C.-M., Hong J.-Y. et al. Enhanced electrorheological performance of a graphene oxide-wrapped silica rod with a high aspect ratio // Journal of Materials Chemistry C. 2014. V. 2. № 30. P. 6010–6016. <https://doi.org/10.1039/C4TC00635F>
30. Noh J., Yoon C.M., Jang J. Enhanced electrorheological activity of polyaniline coated mesoporous silica with high aspect ratio // Journal of Colloid and Interface Science. 2016. V. 470. P. 237–244. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2016.02.061>
31. Agafonov A.V., Kraev A.S., Teplonogova M.A. et al. First MnO<sub>2</sub>-based electrorheological fluids: High response at low filler concentration // Rheologica Acta. 2019. V. 58. № 11–12. P. 719–728. <https://doi.org/10.1007/s00397-019-01175-7>
32. Oh S.Y., Oh M.K., Kang T.J. Characterization and electrorheological response of silica/titania-coated MWNTs synthesized by sol-gel process // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. 2013. V. 436. P. 354–362. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2013.06.037>
33. Kuznetsov N.M., Belousov S.I., Kamyshevsky R.A. et al. Detonation nanodiamonds dispersed in polydimethylsiloxane as a novel electrorheological fluid: Effect of nanodiamonds surface // Carbon. 2021. V. 174. P. 138–147. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2020.12.014>
34. Kuznetsov N.M., Zagoskin Y.D., Vdovichenko A.Y. et al. Enhanced electrorheological activity of porous chitosan particles // Carbohydrate Polymers. 2021. V. 256. P. 117530. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2020.117530>
35. Choi K., Gao C.Y., Nam J. Do et al. Cellulose-based smart fluids under applied electric fields // Materials. 2017. V. 10. № 9. P. 1060–1081. <https://doi.org/10.3390/ma10091060>
36. Kovaleva V.V., Kuznetsov N.M., Istomina A.P. et al. Low-filled suspensions of  $\alpha$ -chitin nanorods for electrorheological applications // Carbohydrate Polymers. 2022. V. 277. P. 118792. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2021.118792>
37. Богданова О.И., Чвалун С.Н. Природные и синтетические нанокompозиты на основе полисахаридов // Высокмолекулярные соединения. Серия А. 2016. Т. 58. № 5. С. 407–438. <https://doi.org/10.1134/S0965545X16050047>
38. Богданова О.И., Истомина А.П., Чвалун С.Н. Композиты на основе наночастиц хитина и биоразлагаемых полимеров для медицинского применения: получение и свойства // Российские нанотехнологии. 2021. Т. 16. № 1. С. 50–79. <https://doi.org/10.1134/S1992722321010039>
39. Davies J.L., Blagbrough I.S., Staniforth J.N. Electrorheological behaviour at low applied electric fields of microcrystalline cellulose in BP oils // Chemical Communications. 1998. V. 19. P. 2157–2158. <https://doi.org/10.1039/a806533k>
40. Sung J.H., Choi H.J., Jhon M.S. Electrorheological response of biocompatible chitosan particles in corn oil // Materials Chemistry and Physics. 2003. V. 77. № 3. P. 778–783. [https://doi.org/10.1016/S0254-0584\(02\)00167-0](https://doi.org/10.1016/S0254-0584(02)00167-0)
41. Hong C.H., Sung J.H., Choi H.J. Effects of medium oil on electroresponsive characteristics of chitosan suspensions // Colloid and Polymer Science. 2009. V. 287. № 5. P. 583–589. <https://doi.org/10.1007/s00396-009-2006-3>
42. Yavuz M., Tilki T., Karabacak C. et al. Electrorheological behavior of biodegradable modified corn starch/corn oil suspensions // Carbohydrate Polymers. 2010. V. 79.

- № 2. P. 318–324.  
<https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2009.08.008>
43. *Kuznetsov N.M., Zagoskin Y.D., Bakirov A.V. et al.* Is chitosan the promising candidate for filler in nature-friendly electrorheological fluids? // *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*. 2021. V. 9. P. 3802–3810.  
<https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.0c08793>
44. *García-Morales M., Fernández-Silva S.D., Roman C. et al.* Preliminary insights into electro-sensitive ecolubricants: A comparative analysis based on nanocelluloses and nanosilicates in castor oil // *Processes*. 2020. V. 8. № 9. P. 1060.  
<https://doi.org/10.3390/pr8091060>
45. *Zarubina A.N., Ivankin A.N., Kuleznev A.S. et al.* Cellulose and nano cellulose. Review // *Forestry Bulletin*. 2019. № 135. P. 116–125.  
<https://doi.org/10.18698/2542-1468-2019-5-116-125>
46. *Zhang W.L., Deng L., Liu J. et al.* Unveiling the critical role of surface oxidation of electroresponsive behaviors in two-dimensional  $Ti_3C_2T_x$  MXenes // *Journal of Physical Chemistry C*. 2019. V. 123. № 9. P. 5479–5487.  
<https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.8b11525>
47. *Jang H.S., Kwon S.H., Lee J.H. et al.* Facile fabrication of core-shell typed silica/poly(diphenylamine) composite microparticles and their electro-response // *Polymer*. 2019. V. 182. P. 121851.  
<https://doi.org/10.1016/j.polymer.2019.121851>
48. *Ikazaki F., Kawai A., Uchida K. et al.* Mechanisms of electrorheology: The effect of the dielectric property // *Journal of Physics D: Applied Physics*. 1998. V. 31. № 3. P. 336–347.  
<https://doi.org/10.1088/0022-3727/31/3/014>
49. *Goodacre R., Vaidyanathan S., Bianchi G., Kell D.B.* Metabolic profiling using direct infusion electrospray ionisation mass spectrometry for the characterisation of olive oils // *Analyst*. 2002. V. 127. № 11. P. 1457–1462.  
<https://doi.org/10.1039/B206037J>