

ПОЛИМЕРНЫЕ, БИООРГАНИЧЕСКИЕ  
И ГИБРИДНЫЕ НАНОМАТЕРИАЛЫ

УДК 54.03 + 544.773.4

ОСОБЕННОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ КОМПОЗИЦИОННЫХ ПОРИСТЫХ  
ПОЛИМЕРНЫХ ЧАСТИЦ В КАЧЕСТВЕ НАПОЛНИТЕЛЕЙ  
ЭЛЕКТРОРЕОЛОГИЧЕСКИХ ЖИДКОСТЕЙ

© 2021 г. Н. М. Кузнецов<sup>1,\*</sup>, В. В. Ковалева<sup>1</sup>, Ю. Д. Загоскин<sup>1</sup>,  
А. Ю. Вдовиченко<sup>1,2</sup>, С. Н. Малахов<sup>1</sup>, Е. В. Ястремский<sup>1,3,4</sup>,  
Р. А. Камышинский<sup>1,3,4</sup>, Т. Е. Григорьев<sup>1,3</sup>, С. Н. Чвалун<sup>1,2</sup>

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

<sup>2</sup> Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН, Москва, Россия

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

<sup>4</sup> Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН, Москва, Россия  
\*E-mail: kuz993@yandex.ru

Поступила в редакцию 23.03.2021 г.

После доработки 23.03.2021 г.

Принята к публикации 01.04.2021 г.

Исследовано реологическое поведение 1 мас. % суспензий композитных полимерных частиц хитозана с целлюлозой в полидиметилсилоксане вне и под действием электрического поля. Выявлены особенности электрореологического отклика суспензий в зависимости от состава наполнителя. Обнаружено изменение механизма электрореологического эффекта для наполнителей с высоким содержанием целлюлозы при напряженности поля  $>4$  кВ/мм. Природа электрореологического эффекта рассмотрена с позиций электрофизических характеристик суспензий. Результаты седиментационных тестов согласуются с реологическими данными и определяются структурными особенностями композитных наполнителей. Относительная эффективность исследуемых жидкостей достигает 10<sup>5</sup>%.

DOI: 10.1134/S199272232101012X

ВВЕДЕНИЕ

Активное развитие науки и техники в XXI веке, проектирование новых устройств и технологий требуют создания материалов, сочетающих в себе различные функциональные свойства. Большим классом таких материалов являются “умные” материалы, обратимо изменяющие свои свойства при внешнем воздействии [1]. Последние десятилетия умные материалы привлекают внимание исследователей возможностью широкого применения в области механики, мягкой робототехники в качестве альтернативы существующим “жестким” аналогам, оптике, камуфлировании, медицине.

Электрореологические жидкости (ЭРЖ) изменяют свое реологическое поведение (вязкость, предел текучести, модуль накопления и др.) под действием электрического поля и являются ярким примером умных материалов. Как правило, ЭРЖ представляют собой дисперсные системы, состоящие из жидкой непроводящей среды и поляризуемых микро- или наночастиц наполните-

ля [2]. В качестве дисперсионной среды широко применяют кремнийорганические полимеры низкой молекулярной массы – силиконовые масла, обладающие низким значением диэлектрической проницаемости, термической устойчивостью, низкой стоимостью и доступностью в широком диапазоне молекулярных масс (вязкостей) [3]. При приложении электрического потенциала частицы наполнителя поляризуются и формируют колончатые перколяционные структуры между электродами: наблюдается переход от вязкого поведения к упругому. Благодаря обратимости свойств ЭРЖ находят применение в демпферах с регулируемой жесткостью, клапанах, тактильных элементах, сенсорах, робототехнике, микрофлюидике и др. [4].

Эффективность ЭРЖ зависит от различных параметров, например природы и вязкости дисперсионной среды [5, 6], природы и формы частиц наполнителя [7, 8], присутствия активаторов [9, 10], электрофизических характеристик компонентов [11, 12]. Исследования последних лет направлены на создание жидкостей с низкой кон-

центрацией частиц дисперсной фазы, проявляющих более контрастное изменение реологических свойств в электрическом поле [13, 14]. Существенную роль в таких жидкостях играет формирование перколяционной сетки. В этом ключе крайне перспективными являются частицы с высоким характеристическим отношением [15, 16], а также наполнители, склонные к самоорганизации в разветвленные фрактальные структуры [17].

Отдельный класс наполнителей для ЭРЖ составляют полимерные и полимер-композитные частицы [18, 19]. Применение природных полимеров, таких как хитозан и целлюлоза, открывают перспективы создания экологических материалов с целью восстановления баланса между техно- и биосферой.

Целлюлоза является самым распространенным биополимером на земле и представляет собой линейную полисахаридную цепь, состоящую из сотен и тысяч связанных  $\beta$ -1,4-D-глюкозных звеньев [20]. Целлюлоза — основной компонент стенки растений и может быть выделена из различных сельскохозяйственных отходов, таких как шелуха пшеницы, солома и соевые бобы, волокна шелухи кокосового ореха, шелковица и др. Хитин — второй по распространенности биополимер после целлюлозы и представляет собой азотсодержащий полисахарид, полимер, состоящий из звеньев N-ацетилглюкозамина, связанных  $\beta$ -(1→4)-гликозидными связями [21]. Частицы хитина обладают внутри- и межмолекулярными связями между ацетамидными и гидроксильными группами, что обуславливает их высокую кристалличность. Хитин можно производить по относительно низкой себестоимости из органических ресурсов: панцирей ракообразных (креветки, омары, крабы и криль) и отходов переработки морепродуктов. Хитин и целлюлоза встречаются в природе в виде сложных иерархических структур — фибрилл, состоящих из кристаллических и аморфных областей, и могут быть выделены в виде отдельных кристаллических доменов — нанокристаллов [22]. Хитозан — это N-деацетилированный хитин. Степень деацетилирования существенно влияет на характеристики хитозана, в том числе на его электрореологическую активность [23]. Недавно было обнаружено, что высокопористые частицы хитозана проявляют высокий электрореологический отклик в различных дисперсионных средах при чрезвычайно низкой концентрации, менее 1 мас. % (0.62 об. %) [24, 25].

Полимерные нанокомпозиты обладают уникальными свойствами за счет сочетания качеств матрицы и наполнителя. Введение функциональной добавки в полимер приводит к увеличению поляризации Максвелла–Вагнера–Силларса на границе раздела фаз [26] и может способствовать усилению электрореологического эффекта. В

представленной работе изучено влияние состава композитных частиц на основе хитозана и нанокристаллов целлюлозы на электрореологическое поведение их суспензий в полидиметилсилоксане.

## МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

В качестве дисперсионной среды использовали полидиметилсилоксан (ПМС 100, ООО “Пента Юниор”, Россия). Молекулярно-массовые характеристики по данным гель-проникающей хроматографии:  $M_w = 12.2$  кДа, индекс полидисперсности 2.0.

Для получения композитных наполнителей использовали хитозан ChitoClear 43000 – HQG 10 (Primex, Исландия),  $M_n = 80$  кДа [27], и наночастицы целлюлозы (нанофибриллярная целлюлоза, Nanografi Nanotechnology AS, Турция).

В качестве вспомогательных материалов использовали деионизованную воду с удельной электропроводностью  $\leq 10^{-4}$  См/см, полученную на установке Millipore MilliQ (Merck KGaA, Германия), и уксусную кислоту (ООО “Компонент реактив”, Россия).

*Получение образцов.* Композитные частицы получали аналогично методике [28]: для получения наполнителей ЭРЖ готовили 1 мас. % раствор хитозана в 1 мас. % растворе уксусной кислоты. Далее в раствор диспергировали частицы наноцеллюлозы с целью получения суспензий с различной концентрацией наноцеллюлозы относительно раствора (0.01, 0.1, 1, 2 и 5 мас. %). Полученные суспензии подвергали ультразвуковой обработке с помощью погружного гомогенизатора UP400S (400 Вт, 24 кГц) (Hielscher Ultrasonics, Германия) в течение 5 мин (амплитуда 20%). После гомогенизации суспензии распыляли в ванну с жидким азотом для формирования композитных частиц. Затем частицы собирали и выдерживали в морозильной камере при температуре  $-24^\circ\text{C}$  в течение 24 ч. Растворитель из пор удаляли методом лиофилизации на установке Alpha 2–4 LDplus (Martin Christ, Германия) в течение трех дней при давлении в рабочей камере 0.250 мбар с последующим досушиванием в течение 10 ч при давлении 0.030 мбар. Подобная методика позволяет получать частицы с высокой пористостью. Таким образом, получены композитные наполнители целлюлоза/хитозан с различным соотношением компонентов, обозначенные ниже в соответствии с содержанием целлюлозы как 0.01/1, 0.1/1, 1/1, 2/1 и 5/1.

Электрореологические жидкости получали механическим смешением выбранного типа наполнителя с полидиметилсилоксаном на магнитной мешалке MR Hei-Tec (Heidolph, Германия) в течение 48 ч до формирования однородных суспензий. Концентрация наполнителя во всех об-

разцах составляла 1 мас. %. Перед измерениями жидкости подвергали дополнительной ультразвуковой обработке в течение 20 мин с помощью ультразвуковой ванны УЗВ-4,0/1 ТТЦ (РМД) (150 Вт, 35 кГц) (ООО “Сапфир”, Россия).

**ИК-спектроскопия.** Состав композитных наполнителей и исходных полисахаридов исследовали методом ИК-спектроскопии на ИК-фурье-спектрометре Nicolet iS5 (ThermoFisher Scientific, США) с использованием приставки нарушенного полного внутреннего отражения iD5 ATR. Съемку проводили в области 550–4000 см<sup>-1</sup>.

**Реология.** Реологическое поведение суспензий вне и под действием электрического поля исследовали методом ротационной вискозиметрии в геометрии коаксиальных цилиндров на реометре Physica MCR 501 (Anton Paar, Германия). Объем ячейки составляет 20 мл, зазор 1 мм. Электрический потенциал в диапазоне до 7 кВ подавали от внешнего источника высокого напряжения НСР 14–12500 MOD (FuG Elektronik GmbH, Германия). Измерения проводили в режимах контролируемой скорости сдвига (CSR) для нахождения кривых течения и вязкости; контролируемого напряжения сдвига (CSS) при определении значений предела текучести, а также в осцилляционном режиме (FS) при значении деформации 0.1% (линейный диапазон) с целью определения частотных разверток модулей накопления и потерь. Измерения проводили при температуре 20°C.

**Растровая электронная микроскопия (РЭМ).** Исследование морфологии наполнителей осуществляли с помощью РЭМ Versa 3D (ThermoFisher Scientific, США). Изображения получены в режиме высокого вакуума с использованием детектора вторичных электронов ETD (ThermoFisher Scientific, США) при ускоряющем напряжении 2 кВ и силе тока 33 пА. Для минимизации накопления электрического заряда осуществляли предварительное напыление тонкого слоя золота на поверхность образцов. Микрофотографии частиц также получали при помощи РЭМ Phenom XL (ThermoFisher Scientific, США) в режиме низкого вакуума (давление 10 Па) при ускоряющем напряжении 5 кВ с использованием детектора обратно рассеянных электронов без напыления токопроводящего покрытия.

**Просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ).** Исследование морфологии наноцеллюлозы в водном растворе проводили с помощью ПЭМ Titan 80-300 (ThermoFisher Scientific, США) при ускоряющем напряжении 300 кВ. Образцы для исследования методом ПЭМ были подготовлены с помощью негативного контрастирования: на первом этапе проводили гидрофиллизацию поверхности медных сеток с углеродной подложкой Pelco Pure C (Ted Pella Inc., США) с помощью обработки в тлеющем разряде в установке Pelco

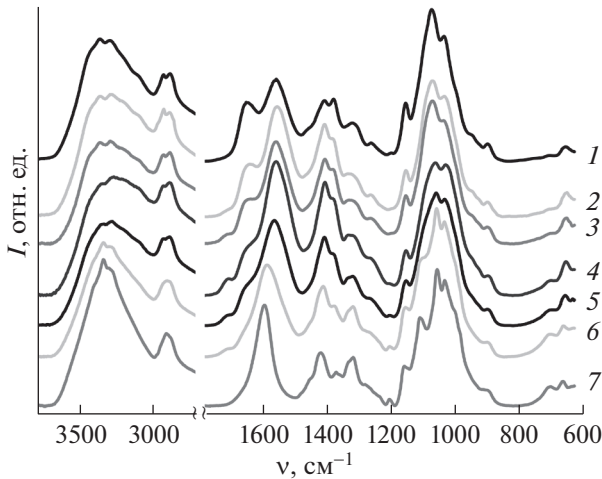
EasiGlow (Ted Pella Inc., США) в течение 30 с при силе тока 25 мА и давлении 0.26 мбар. Далее с использованием 1 мас. % раствора ацетата уранила (Ted Pella Inc., США) проводили процедуру негативного контрастирования в соответствии с протоколом [29].

**Диэлектрические измерения.** Значения электрофизических характеристик суспензий были получены с помощью импеданс-анализатора Novocontrol Alpha-A (Novocontrol Technologies GmbH & Co. KG, Германия), оборудованного диэлектрической ячейкой ZGS Alpha Active Sample Cell. Измерения проводили в специальной жидкостной ячейке BDS1308, состоящей из латунной чашки с двумя дисковыми электродами диаметром 20 мм, разделенных фторопластовой прокладкой. Расстояние между электродами составляло 2 мм. Образец суспензии заливали в чашку, и жидкостную ячейку помещали между электродами ячейки ZGS. Измерения проводили при действующем значении напряжения 1 В и температуре 20°C.

**Седиментация.** Устойчивость суспензий определяли методом оценки седиментационного отложения высоты жидкости, содержащей коллоидную фазу, к высоте столба всей жидкости во времени. Методика применяется для качественной оценки устойчивости суспензий в случаях, когда седиментация протекает в течение длительного времени и построение классических распределений частиц по размерам невозможно или крайне затруднено.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Химическую структуру композиционных наполнителей и их компонентов подтверждали методом ИК-спектроскопии (рис. 1). Как было отмечено, хитозан и целлюлоза относятся к классу полисахаридов и обладают близкой структурой, поэтому их спектры имеют небольшое количество неперекрывающихся полос поглощения, пригодных для анализа. Как видно из представленных данных, по мере увеличения содержания целлюлозы в композитных частицах происходит ослабление интенсивности полосы поглощения хитозана (Амид I, 1647 см<sup>-1</sup>) и увеличение интенсивности полос целлюлозы при 1110 и 1205 см<sup>-1</sup>. Кроме того, наблюдаются изменения в области валентных колебаний C–H (2800–3000 см<sup>-1</sup>): происходит переход от двух полос поглощения при 2875 и 2920 см<sup>-1</sup> (типичных для хитозана) к одной широкой полосе с максимумом при 2900 см<sup>-1</sup>. Для композитных частиц также наблюдается зависящее от соотношения компонентов смещение максимума полосы поглощения в области 1550–1600 см<sup>-1</sup>, образующейся из-за наложения полос хитозана (Амид I) при 1554 см<sup>-1</sup> и целлюлозы при



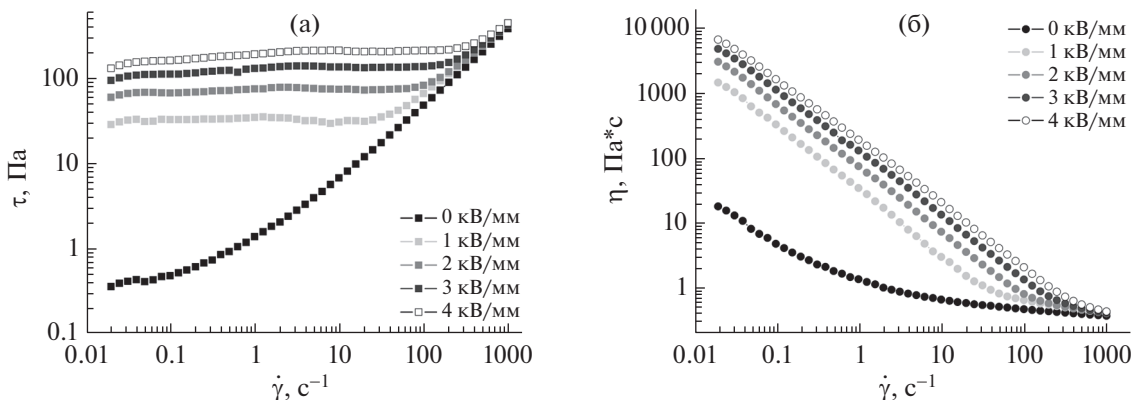
**Рис. 1.** ИК-спектры исходного хитозана (1), наноцеллюлозы (7) и пористых композитных частиц состава 0.01/1 (2), 0.1/1 (3), 1/1 (4), 2/1 (5) и 5/1 (6).

1594  $\text{cm}^{-1}$ . Таким образом, данные ИК-спектроскопии подтверждают присутствие обоих полисахаридов в составе композитных наполнителей, а также их различное содержание.

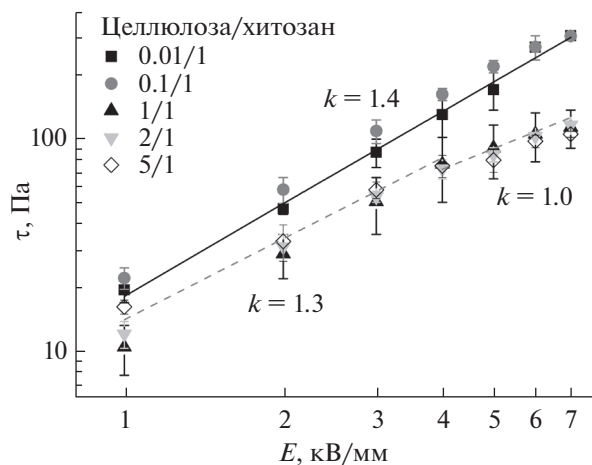
Все исследуемые суспензии композитных частиц в полидиметилсилоксане проявляют электрореологический эффект. Под действием электрического поля наблюдается существенный рост значений напряжения сдвига: значения предела текучести возрастают. В качестве примера на рис. 2 приведены кривые течения и вязкости суспензии, наполненной частицами состава 0.1/1 при различных напряженностях электрического поля. При приложении потенциала на кривых течения (рис. 2а) можно отметить рост значений предела текучести на несколько порядков, о чем свидетельствует слабое изменение напряжения сдвига с ростом скорости сдвига в широком диапазоне. При этом соответствующие кривые вяз-

кости носят ниспадающий характер с последующим выходом на плато при высоких скоростях сдвига (рис. 2б). Отметим, что значения вязкости также зависят от напряженности электрического поля. Подобное изменение вязкости связано с формированием перколяционной структуры из поляризованных частиц дисперсной фазы и разрушением этой структуры при высоких скоростях сдвига: напряжение сдвига в этой области превышает предел текучести.

Предел текучести является одной из основных характеристик ЭРЖ. На рис. 3 приведены зависимости значений предела текучести от напряженности электрического поля для всех исследуемых жидкостей. Наклон зависимости ( $k$ ) в двойных логарифмических координатах зависит от механизма электрореологического эффекта и равен двум для поляризационного механизма. Известно, что разница проводимостей дисперсной фазы и дисперсионной среды также может оказывать влияние на поведение жидкостей и приводит к изменению наклона зависимости до полутора и даже до единицы при насыщении поляризации [30, 31]. Для исследуемых жидкостей на графике наблюдается ряд особенностей. Так, суспензии, содержащие композитные частицы с небольшим содержанием целлюлозы (0.01/1 и 0.1/1), демонстрируют близкие значения предела текучести и зависимость, пропорциональную 1.4 во всем исследуемом диапазоне напряженностей электрического поля. Подобная зависимость характерна для суспензий некомпозитных пористых частиц хитозана и свидетельствует о преимущественно проводящем механизме электрореологического эффекта [24]. При увеличении концентрации целлюлозы в составе композитных частиц характер зависимости изменяется: для наполнителей состава 1/1, 2/1 и 5/1 наблюдается изменение пропорциональности от 1.3 до 1.0 при возрастании напряженности поля выше 4 кВ/мм, что свидетельствует об изменении механизма эффекта и



**Рис. 2.** Кривые течения (а) и вязкости (б) суспензии, наполненной композитными частицами наноцеллюлоза/хитозан состава 0.1/1, при различной напряженности электрического поля.

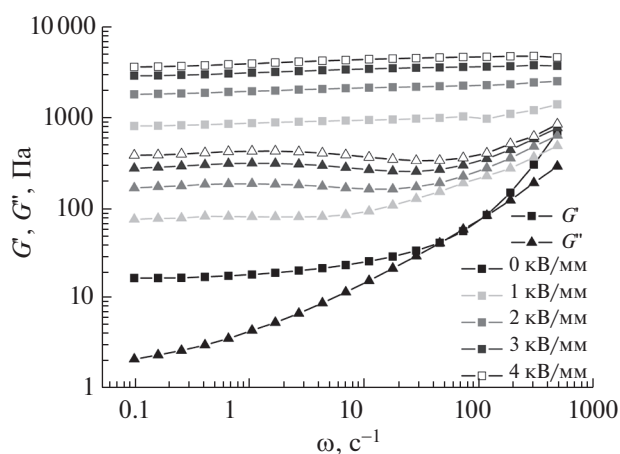


**Рис. 3.** Зависимость значений статического предела текучести от напряженности электрического поля для суспензий, наполненных частицами различного состава.

его более комплексной природе. Отметим также более высокие значения предела текучести для суспензий, наполненных композитными частицами с небольшим содержанием целлюлозы.

Для выявления вклада в поведение образцов вязкой и упругой составляющих были получены частотные зависимости модулей накопления и потерь вне и под действием электрического поля. В качестве примера на рис. 4 приведены данные для жидкости, наполненной частицами состава 0.1/1. Даже вне электрического поля модуль накопления превышает модуль потерь практически во всем исследованном диапазоне частот, что свидетельствует о преобладании упругой составляющей в образце и подтверждает наличие небольшого предела текучести. При приложении электрического поля значения обоих модулей резко возрастают на несколько порядков и слабо зависят от частоты. Отметим, что модуль накопления превышает модуль потерь почти на порядок: в электрическом поле упругая составляющая доминирует над вязкой и подтверждает формирование прочной перколяционной сетки из частиц наполнителя. Интересно, что значения модулей снижаются с увеличением доли целлюлозы в составе композитных частиц (на рисунке не показано). Таким образом, результаты согласуются с реологическими данными, полученными в режиме течения.

Природа электрореологического эффекта связана с разницей электрофизических характеристик (диэлектрической проницаемости и проводимости) наполнителя и дисперсионной среды. Диэлектрическая проницаемость и проводимость полидиметилсилоксана были неоднократно определены ранее и при частоте 1 Гц составляют порядка 2.3 отн. ед. и  $\sim 10^{-14}$  См/см соответствен-



**Рис. 4.** Частотные зависимости модуля накопления ( $G'$ ) и потерь ( $G''$ ) суспензии, наполненной композитными частицами наноцеллюлоза/хитозан состава 0.1/1, при различной напряженности электрического поля.

но [12, 32]. При наполнении полидиметилсилоксана композитными частицами значения электрофизических характеристик возрастают (табл. 1).

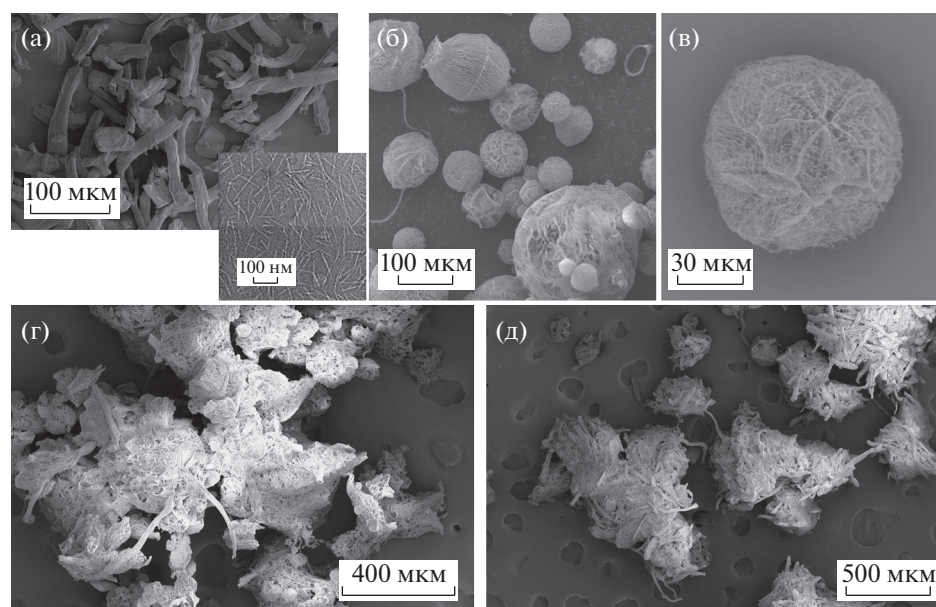
Видно, что значения проходят через минимум при составе наполнителя 1/1. Высокие значения проводимости и диэлектрической проницаемости при низком содержании целлюлозы обусловлены преимущественно пористой разветвленной структурой хитозана низкой плотности за счет того, что поверхностная проводимость в полимерах существенно превышает объемную. Повышение содержания целлюлозы в структуре наполнителя приводит к снижению массовой доли хитозана и возрастанию доли более плотных кристаллов целлюлозы и отражается на электрофизических характеристиках. Для суспензий с наполнителями состава 2/1 и 5/1 вклад целлюлозы превышает вклад хитозана и наблюдается рост параметров. Тем не менее значения диэлектрической проницаемости и проводимости всех исследуемых суспензий оказались выше, чем у дисперсионной среды, что обуславливает электрореологический отклик жидкостей.

Для выявления причин различного реологического поведения и электрореологического откли-

**Таблица 1.** Электрофизические характеристики суспензий при частоте 1 Гц

Состав наполнителя	$\epsilon$ , отн. ед.	$\sigma \times 10^{13}$ , См/см
0.01/1	4.94	11.4
0.1/1	3.83	8.12
1/1	3.02	1.62
2/1	3.25	2.55
5/1	4.03	2.98





**Рис. 5.** РЭМ-изображения исходных частиц целлюлозы (а), пористых композитных частиц наноцеллюлоза/хитозан состава 0.1/1 при различном увеличении (б, в), а также частиц состава 2/1 (г) и 5/1 (д). На вставке (а) приведено ПЭМ-изображение 0.1 мас. % суспензии наноцеллюлозы в воде.

ка жидкостей с наполнителями различного состава была исследована морфология частиц наполнителя. Исходный порошок целлюлозы представляет собой волокна микронного размера (рис. 5а). Однако при диспергировании небольшого количества порошка в воду наблюдается разрушение макроструктуры до индивидуальных нанокристаллов с высоким характеристическим отношением (рис. 5а, вставка). При лиофилизации и наполнителе с небольшим содержанием целлюлозы (составы 0.01/1 и 0.1/1) формируются полидисперсные, преимущественно сферические частицы с высокой пористостью (рис. 5б, 5в). За счет малого контраста между целлюлозой и хитозаном на снимках РЭМ не удается различить нанокристаллы в структуре полимерной частицы. При увеличении содержания целлюлозы морфология частиц нарушается, среди хитозановой матрицы наблюдаются крупные макроволокна, число которых возрастает с концентрацией (рис. 5г, 5д). Очевидно, что чем выше содержание целлюлозы в матричном растворе для формирования частиц, тем хуже удастся диспергировать целлюлозу до индивидуальных нанокристаллов. Проблема гомогенизации целлюлозы отражается в нарушении морфологии частиц наполнителя и при высоких концентрациях, по-видимому, приводит к разрушению композитной структуры в составе ЭРЖ. Так, в жидкостях, наполненных частицами состава 1/1, 2/1 и 5/1, присутствуют одновременно несколько типов частиц: бесформенные пористые фрагменты хитозана, макроволокна и нанокристаллы целлюлозы, что, в свою очередь, приводит

к снижению значений предела текучести и модулей накопления и потерь ЭРЖ под действием электрического поля, а также объясняет изменение механизма электрореологического эффекта в полях высокой напряженности (рис. 2).

Особенности структуры композитных наполнителей в зависимости от содержания целлюлозы находят свое отражение на седиментационной устойчивости ЭРЖ. На рис. 6 приведены зависимости седиментационного отношения во времени. Жидкости, содержащие композитные наполнители состава 0.01/1 и 0.1/1, сохраняют высокую седиментационную устойчивость аналогично некомпозитным пористым частицам [24]. Седиментационное отношение составляет выше 95% после ~100 ч наблюдения. Подобная устойчивость связана с формированием протяженной коллоидной структуры из пористых частиц наполнителя за счет проникновения молекул дисперсионной среды в поры частиц. Наихудшую седиментационную устойчивость демонстрируют суспензии с наполнителем состава 5/1: седиментационное отношение резко снижается за первые 2 ч наблюдений и достигает постоянного значения ~18% всего за 4 ч. Жидкости, наполненные композитными частицами состава 1/1 и 2/1, занимают промежуточное положение по устойчивости: отношение достигает постоянного значения за 8–10 ч и составляет ~30%. Очевидно, что жидкости с высоким содержанием целлюлозы в составе наполнителя менее устойчивы из-за разрушения пористой структуры хитозана и присутствия крупных частиц – макрофибрилл целлюлозы.

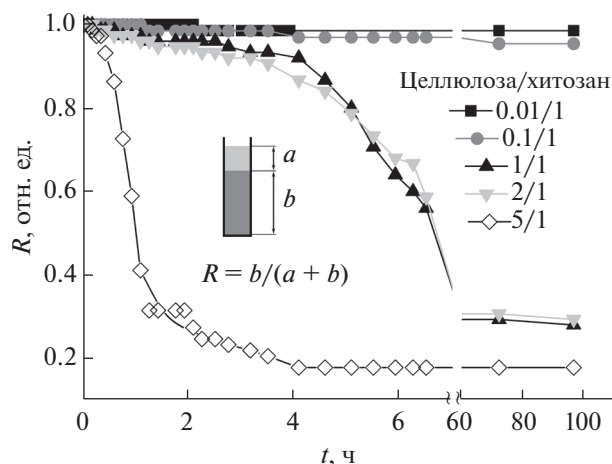


Рис. 6. Седиментационная устойчивость суспензий, наполненных частицами различного состава.

Относительная эффективность ЭРЖ отражает контрастность изменения реологического поведения и может быть рассчитана по формуле [33]:

$$Ef_{rel} = ((\tau_E - \tau_0)/\tau_0) \times 100\%,$$

где  $Ef_{rel}$  – относительная эффективность,  $\tau_E$  – значение предела текучести суспензии под действием электрического поля,  $\tau_0$  – значение предела текучести вне электрического поля. Значения относительной эффективности жидкостей, наполненных композитными частицами различного состава, представлены в табл. 2.

Относительная эффективность жидкостей возрастает с ростом напряженности электрического поля и содержания целлюлозы в составе наполнителя и достигает порядка  $10^5\%$ . Таким обра-

Таблица 2. Относительная эффективность ЭРЖ, наполненных композитными полимерными частицами различного состава

Состав наполнителя	0.01/1	0.1/1	1/1*	2/1*	5/1*
$E$ , кВ/мм	$Ef_{rel} \times 10^{-2}$ , %				
1	3	29	104	120	162
2	9	77	287	310	329
3	18	146	507	534	576
4	28	217	761	724	748
5	37	294	906	845	795
6	49	363	1054	1029	976
7	66	409	1136	1162	1054

\*В случае суспензий, не обладающих пределом текучести вне электрического поля, для оценки относительной эффективности в качестве параметра  $\tau_0$  выбрано значение напряжения сдвига 0.1 Па.

зом, несмотря на более низкую седиментационную устойчивость и сниженные значения предела текучести суспензий в электрическом поле, относительная эффективность суспензий с высоким содержанием целлюлозы в составе композита (1/1, 2/1, 5/1) оказывается крайне высокой.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показана эффективность композитных полимерных наполнителей с высокой пористостью для ЭРЖ. Важными параметрами, определяющими величину электрореологического отклика исследованных суспензий и их седиментационную устойчивость, являются качество и однородность распределения частиц целлюлозы в составе композитного наполнителя. Показана принципиальная возможность изменения свойств ЭРЖ путем варьирования состава наполнителя с целью создания “умных” материалов с заданными свойствами. Понимание связи между функциональными характеристиками жидкостей и структурной организацией наполнителя позволяет получить расширенное представление о природе электрореологического эффекта и направленно изменять свойства материала.

Анализ молекулярно-массовых характеристик полидиметилсилоксана проведен в ЦКП “Центр исследования полимеров” Института синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН. Авторы выражают благодарность ресурсным центрам “Нанозонд”, “Электрофизика”, “Полимер” и “Оптика” НИЦ “Курчатовский институт” за возможность проведения исследований электронной микроскопии, диэлектрической спектроскопии и реологии.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 20-73-00205).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Stuart M.A.C., Huck W.T.S., Genzer J. et al. // Nat. Mater. 2010. V. 9. P. 101. <https://doi.org/10.1038/nmat2614>
2. Hao T. // Adv. Mater. 2001. V. 13. P. 1847. [https://doi.org/10.1002/1521-4095\(200112\)13:24<1847::AID-ADMA1847>3.0.CO;2-A](https://doi.org/10.1002/1521-4095(200112)13:24<1847::AID-ADMA1847>3.0.CO;2-A)
3. Owen M.J. // Encyclopedia of Materials: Science and Technology / Eds. Buschow K.H.J. et al. Elsevier Ltd, 2001. P. 2480. <https://doi.org/10.1016/B0-08-043152-6/00448-4>
4. Dong Y.Z., Seo Y., Choi H.J. // Soft Matter. 2019. V. 15. P. 3473. <https://doi.org/10.1039/c9sm00210c>
5. Hong Y., Wen W. // J. Intell. Mater. Syst. Struct. 2015. P. 1. <https://doi.org/10.1177/1045389X15596623>

6. Давыдова О.И., Краев А.С., Редозубов А.А. и др. // Журн. физ. химии. 2016. Т. 90. С. 939.  
<https://doi.org/10.1134/S0036024416060054>
7. Ramos-Tejada M.M., Rodriguez J.M., Delgado A.V. // Rheol. Acta. 2018. V. 57. P. 405.  
<https://doi.org/10.1007/s00397-018-1086-8>
8. Agafonov A.V., Kraev A.S., Ivanova O.S. et al. // Rheol. Acta. 2018. V. 57. P. 307.  
<https://doi.org/10.1007/s00397-018-1076-x>
9. Agafonov A.V., Davydova O.I., Krayev A.S. et al. // J. Phys. Chem. B. 2017. V. 121. P. 6732.  
<https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.7b04131>
10. Liang Y., Yuan X., Wang L. et al. // J. Colloid Interface Sci. 2020. V. 564. P. 381.  
<https://doi.org/10.1016/j.jcis.2019.12.129>
11. Kuznetsov N.M., Shevchenko V.G., Stolyarova D.Y. et al. // J. Appl. Polym. Sci. 2018. V. 135. P. 46614.  
<https://doi.org/10.1002/app.46614>
12. Кузнецов Н.М., Шевченко В.Г., Белоусов С.И., Чвалун С.Н. // Журн. физ. химии. 2020. Т. 94. С. 259.  
<https://doi.org/10.31857/S004445372002020X>
13. Stolyarova D.Y., Kuznetsov N.M., Belousov S.I., Chvalun S.N. // J. Appl. Polym. Sci. 2019. V. 136. P. 47678.  
<https://doi.org/10.1002/app.47678>
14. Agafonov A.V., Kraev A.S., Teplonogova M.A. et al. // Rheol. Acta. 2019. V. 58. P. 719.  
<https://doi.org/10.1007/s00397-019-01175-7>
15. Кузнецов Н.М., Белоусов С.И., Бессонова Н.П., Чвалун С.Н. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2018. Т. 61. С. 61.  
<https://doi.org/10.6060/tcct.20186106.5682>
16. Kuznetsov N.M., Stolyarova D.Y., Belousov S.I. et al. // Express Polym. Lett. 2018. V. 12. P. 958.  
<https://doi.org/10.3144/expresspolymlett.2018.82>
17. Kuznetsov N.M., Belousov S.I., Kamyshinsky R.A. et al. // Carbon. 2021. V. 174. P. 138.  
<https://doi.org/10.1016/j.carbon.2020.12.014>
18. Quadrat O., Stejskal J. // J. Ind. Eng. Chem. 2006. V. 12. P. 352.
19. Choi K., Gao C.Y., Nam J.D., Choi H.J. // Materials. 2017. V. 10. P. 1060.  
<https://doi.org/10.3390/ma10091060>
20. Moon R.J., Martini A., Nairn J. et al. // Chem. Soc. Rev. 2011. V. 40. P. 3941.  
<https://doi.org/10.1039/c0cs00108b>
21. Varikani M., Oliaei E., Seddiqi H., Honarkar H. // Iran. Polym. J. (English Ed). 2014. V. 23. P. 307.  
<https://doi.org/10.1007/s13726-014-0225-z>
22. Богданова О.И., Чвалун С.Н. // Высокомолекул. соединения. Сер. А. 2016. Т. 58. С. 407.  
<https://doi.org/10.7868/S2308112016050047>
23. Ko Y.G., Shin S.S., Choi U.S. et al. // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2011. V. 3. P. 1289.  
<https://doi.org/10.1021/am200091r>
24. Kuznetsov N.M., Zagoskin Y.D., Vdovichenko A.Y. et al. // Carbohydr. Polym. 2021. V. 256. P. 117530.  
<https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2020.117530>
25. Kuznetsov N.M., Zagoskin Y.D., Bakirov A.V. et al. // ACS Sustain. Chem. Eng. 2021. V. 9. P. 3802.  
<https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.0c08793>
26. Блайт Э.Р., Блур Д. Электрические свойства полимеров / Пер. с англ. М.: Физматлит, 2008. 376 с.
27. Grigoriev T.E., Zagoskin Y.D., Belousov S.I. et al. // Bionanosci. 2017. V. 7. P. 492.  
<https://doi.org/10.1007/s12668-017-0411-5>
28. Васильев А.В., Бухарова Т.Б., Кузнецова В.С. и др. // Перспективные материалы. 2019. Т. 4. С. 13.  
<https://doi.org/10.30791/1028-978X-2019-4-13-27>
29. Harris R.J. // Electron Microscopy Methods and Protocols / Ed. Hajibagheri M.A.N. Humana Press, 1999. P. 13.  
<https://doi.org/10.1385/1-59259-201-5:13>
30. Davis L.C. // J. Appl. Phys. 1992. V. 72. P. 1334.  
<https://doi.org/10.1063/1.351743>
31. Davis L.C. // J. Appl. Phys. 1997. V. 81. P. 1985.  
<https://doi.org/10.1063/1.364231>
32. Vdovichenko A.Y., Kuznetsov N.M., Shevchenko V.G. et al. // Diam. Relat. Mater. 2020. V. 107. P. 107903.  
<https://doi.org/10.1016/j.diamond.2020.107903>
33. Shin K.Y., Lee S., Hong S., Jang J. // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2014. V. 6. P. 5531.  
<https://doi.org/10.1021/am405930k>