

На правах рукописи



Кузнецов Никита Михайлович

**ЭЛЕКТРОРЕОЛОГИЧЕСКИЕ ЖИДКОСТИ: СОСТАВ, СТРУКТУРА,
СВОЙСТВА**

1.3.17. – Химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний
вещества

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
доктора физико-математических наук

Москва – 2023

Работа выполнена в федеральном государственном бюджетном учреждении «Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт».

Научный консультант: **Чвалун Сергей Николаевич**, доктор химических наук, профессор, член-корреспондент РАН, главный научный сотрудник Отдела нанобиоматериалов и структур Курчатовского комплекса НБИКС-природоподобных технологий НИЦ «Курчатовский институт», г. Москва.

Официальные оппоненты: **Куличихин Валерий Григорьевич**, доктор химических наук, профессор, член-корреспондент РАН, заведующий лабораторией реологии полимеров федерального государственного бюджетного учреждения науки «Ордена Трудового Красного Знамени Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева» РАН, г. Москва;

Крамаренко Елена Юльевна, доктор физико-математических наук, профессор кафедры физики полимеров и кристаллов Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова, г. Москва;

Патлажан Станислав Абрамович, доктор физико-математических наук, главный научный сотрудник федерального государственного бюджетного учреждения науки «Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова» РАН, г. Москва.

Ведущая организация: Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии РАН, г. Черноголовка.

Защита диссертации состоится 6 февраля 2024 г., начало в 15 часов, на заседании диссертационного совета 02.1.003.03 на базе НИЦ «Курчатовский институт» по адресу: 123182, г. Москва, пл. Академика Курчатова, д. 1.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке НИЦ «Курчатовский институт» и на сайте www.nrcki.ru.

Автореферат диссертации разослан «___» _____ 2023 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета 02.1.003.03,
кандидат физико-математических наук



Т.Е. Григорьев

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы и степень её разработанности. Актуальной задачей развития современной науки и техники становится разработка и внедрение принципиально новых, природоподобных технологий для восстановления баланса между природой и антропогенным воздействием. Такой подход требует применения и разработки нового типа материалов, имитирующих природные процессы. В данном контексте большой интерес связан с так называемыми «умными» или стимул-чувствительными материалами, которые способны контролируемо и обратимо изменять свои свойства при определенном внешнем воздействии (стимуле), например, температурном, световом, изменении pH среды, действии электрического или магнитного поля. Электроактивные материалы представляют особый интерес в виду быстрого отклика на прикладываемый стимул, высокой чувствительности и большого числа практических применений, в том числе в качестве сенсоров, актуаторов и приводов в подводных плавательных аппаратах, гибких роботах, медицине, при создании биомиметических конструкций. К таким материалам относятся ионные полимер-металлические композиты и гели, электрострикционные полимеры, жидкокристаллические эластомеры, полимерные электреты, проводящие и диэлектрические электроактивные материалы и др. Электрореологические жидкости также являются одним из таких современных материалов за счёт восприимчивости реологического поведения к электрическому полю: наблюдается переход от вязкого поведения к упругому. Электрореологические жидкости имеют ряд потенциальных применений в системах демпфирования и сцепления, твердотельной и мягкой робототехнике, микрофлюидных чипах, датчиках тактильного отклика, медицинских сенсорах и др. Одним из ключевых компонентов электрореологических жидкостей является наполнитель. Поэтому поиск и разработка новых наполнителей, проявляющих гигантскую электрореологическую активность, а также выявление взаимосвязи изменения реологического поведения со структурными и электрофизическими характеристиками материала является актуальной научной задачей.

Создание новых стимул-чувствительных материалов (электрореологических жидкостей) возможно только при выявлении фундаментальных закономерностей «структура-свойства», поэтому необходимым является применение комплексного подхода для исследования и анализа свойств суспензий, наполненных частицами различной морфологии с заданным химическим составом. Разработка новых низкоконцентрированных жидкостей, обладающих термической стабильностью и высокой седиментационной устойчивостью, а также проявляющих контрастное изменение свойств и стабильность отклика на внешний стимул, позволит расширить область применения таких материалов и создавать устройства, функционирующие на новых принципах, что также является актуальным вектором развития современного материаловедения.

Использование принципиально новых, в том числе полимерных наполнителей, обладающих уникальной структурой, контролируемой организацией в жидких средах и регулируемые электрофизическими характеристиками, открывает широкие возможности для изменения структуры и модификации свойств частиц, что позволит регулировать эксплуатационные

характеристики жидкостей, исходя из практических задач. Применение природного сырья позволит создать полностью экологически безопасные материалы, которые поспособствуют восстановлению баланса между техно- и биосферой, что в конечном счёте и является ключевой задачей природоподобных технологий.

Несмотря на то, что электрореологический эффект обнаружен относительно давно – в 40-х годах прошлого века, на момент постановки диссертационной работы комплексных исследований для создания подходов к направленному регулированию свойств жидкостей проведено недостаточно. В процессе развития электрореологии как науки были предложены теоретические основы электрореологического эффекта, выявлена функциональная активность наполнителей различной природы, как неорганической, так и полимерной, разработаны реологические модели, описывающие поведение жидкостей в широком диапазоне скоростей сдвига и напряжённости электрического поля, для отдельных типов наполнителей исследованы влияние формы и размера частиц на электрореологический отклик их суспензий, показана роль модификации поверхности наполнителя для регулирования электрофизических характеристик частиц и, соответственно, электрореологического эффекта. Таким образом, на момент начала диссертационной работы были созданы основные предпосылки для анализа роли различных факторов в поведении электрореологических жидкостей. Однако, систематического исследования влияния надмолекулярной структуры наполнителей различного состава, химической природы их поверхности, а также природы дисперсионной среды на электрофизические (проводимость, диэлектрическая проницаемость) и реологические свойства (вязкость, предел текучести, линейный диапазон вязкоупругости, модули накопления и потерь) жидкостей, а также особенности структурирования как без, так и под действием внешнего стимула, не проводилось.

Цель настоящего исследования заключалась в разработке подходов к созданию новых электрочувствительных материалов, в частности электрореологических жидкостей с заранее заданными, управляемыми свойствами, такими как седиментационная устойчивость, контрастность перехода от вязкого поведения к упругому, величина предела текучести, вязкости, модулей накопления и потерь, на основе наполнителей различной химической природы и формы. Представление об эффективности регулирования структуры и свойств наполнителей для изменения параметров электрореологических жидкостей может дать только комплексное исследование материалов с привлечением реологических, структурных и электрофизических методов. Поэтому для достижения поставленной цели необходимо решить следующие **задачи**:

- выявить фундаментальную взаимосвязь между химическим строением, надмолекулярной структурой микро- и наночастиц различной природы и свойствами новых низкоконцентрированных электрореологических жидкостей;
- получить электрореологические жидкости с низкой концентрацией наполнителя (различно функционализированными частицами наноалмазов детонационного синтеза, нанотрубками галлуазита, модифицированными монтмориллонитами, нанокристаллами хитина, высокопористыми частицами хитозана и его композиционными частицами с целлюлозой и серебром) в

различных дисперсионных средах (полидиметилсилоксана, минерального и оливкового масел);

– разработать методики получения высокопористых композиционных частиц хитозана с наноцеллюлозой и наночастицами серебра путём включения последних в полимерный каркас;

– изучить морфологию и химический состав дисперсной фазы, природу дисперсионной среды, а также выявить изменение состава и структуры наполнителей в процессе модификации или синтеза (экспериментально подтвердить формирование новых, в том числе композиционных, частиц);

– исследовать природу формирования перколяционной сетки наноалмазов детонационного синтеза в суспензиях различной природы при низких концентрациях, составляющих единицы массовых процентов, определить роль химического состава поверхности частиц;

– исследовать реологическое поведение суспензий без и под действием электрического поля (получить кривые течения и вязкости, значения предела текучести, диапазона линейной вязкоупругости, модулей накоплений и потерь), выявить зависимости электрореологического эффекта от типа дисперсионной среды, природы, формы, концентрации и характеристического отношения частиц наполнителя, а также напряжённости электрического поля;

– провести анализ механизма электрореологического эффекта, седиментационной устойчивости жидкостей и возможности циклической работы в режиме последовательного включения/выключения электрического поля (воспроизводимость электрореологического отклика);

– исследовать влияние электрофизических характеристик, их изменение в зависимости от природы и состава наполнителя и температуры на электрореологическое поведение суспензий;

– выявить связь между структурой наполнителей различной природы (как неорганических, так и полимерных), организацией частиц без и под действием электрического поля в суспензии и электрофизическими характеристиками.

Научная новизна. Разработаны подходы к управлению свойствами электрочувствительных коллоидных систем, сформулированы принципы создания низкоконцентрированных электрореологических жидкостей с контрастным изменением свойств под действием внешнего стимула. Установлены основные закономерности электрореологического эффекта суспензий на основе дисперсионных сред и наполнителей различной природы. Впервые показана эффективность наноразмерных наполнителей, склонных к формированию фрактальных структур, а также высокопористых полимерных частиц для применения в качестве наполнителей электрореологических жидкостей.

Впервые в качестве дисперсной фазы использовали диэлектрические углеродные наночастицы (наноалмазы). Также впервые рассмотрена роль размера частиц и химической природы функциональных групп на поверхности на структурную организацию наноалмазов детонационного синтеза в различных средах и реологическое поведение суспензий под действием электрического поля.

Выявлена роль типа модификации частиц слоистых алюмосиликатов на процессы их структурной организации в жидкой диэлектрической среде. Проведение *in situ* рентгеноструктурных экспериментов как без, так и под

действием электрического поля и сдвиговых напряжений позволили получить комплексное представление о поведении частиц в различных условиях и предложить структурную модель коллоидной системы.

Предложен новый подход к повышению электрореологического отклика и седиментационной устойчивости жидкостей за счёт изменения структуры частиц полимерных наполнителей, которые представляют особенный интерес: гибкость полимерной цепи, формирование надмолекулярных структур, а также присутствие функциональных групп в молекулах открывают возможности для создания частиц с направленно-измененной морфологией. Пористые полимерные частицы являются многообещающим наполнителем для создания стимул-чувствительных материалов с заданными свойствами. Варьирование морфологии, размеров и характеристического отношения частиц приводит к соответствующему изменению седиментационной устойчивости, поляризуемости, а также структурирования наполнителя в суспензии, что находит своё отражение и в электрореологическом поведении образцов: использование частиц с высоким характеристическим отношением, а также формирование разветвленной пористой структуры в частицах определяет процесс формирования протяженной дисперсной фазы в суспензии.

Присутствие функциональных групп в макромолекулах открывают возможности для изменения их структуры и модификации за счёт проведения химических реакций, изменения природы дисперсионной среды, введения поверхностно-активных веществ или добавок и др. Включение в полимерную матрицу частиц другой химической природы или состава позволило получить композиционный материал с новыми, синергетическими свойствами. Наличие у хитозана концевых альдегидных групп обуславливает возможность восстановления ионов серебра из растворов его солей *in situ*, что позволило впервые получить высокопористый композиционный наполнитель, допированный металлическими наночастицами. Присутствие допанта в полимерной частице приводит к изменению значений проводимости и диэлектрической проницаемости, что находит своё отражение и в электрореологическом поведении образцов. Возможность применения композиционных частиц хитозана с целлюлозой и серебром в качестве наполнителей для электрореологических жидкостей также рассмотрена впервые.

Результаты, полученные в рамках представленной работы, расширяют представления о стабильности коллоидных растворов, природе взаимодействия наночастиц в неполярных средах, а также механизме электрореологического эффекта в суспензиях, наполненных частицами различной природы, морфологии и функционализации поверхности.

Теоретическая и практическая значимость работы. Использование комплексного подхода, сочетающего реологические, электрофизические и структурные методы анализа для исследования свойств и определения характеристик микро- и наночастиц наполнителей различной природы и материалов на их основе позволили выявить закономерности электрореологического отклика жидкостей от различных параметров и расширить представления о механизме электрореологического эффекта для разработки материалов с заранее заданными свойствами. В результате работы получены

новые электрореологические жидкости с низкой концентрацией дисперсной фазы и регулируемыми свойствами для потенциального применения в качестве рабочего тела демпферов, заслонок, в элементах движения и сенсорики мягкой и твердотельной робототехники, тактильных датчиках и высокочувствительных экспресс-сенсорах нового поколения, в том числе медицинского назначения.

Собственное практическое значение имеют результаты математического моделирования структурной организации частиц наноалмазов, что вносит развитие в теорию ДЛФО для несферических частиц, а также измерительные ячейки, сконструированные в процессе подготовки настоящей работы: для исследования процессов структурной организации частиц наполнителя и их реорганизации под действием внешнего стимула (электрического поля и сдвиговых напряжений) методом оптической микроскопии (микроуровень) и рентгеновского рассеяния в больших и малых углах (наноуровень).

Методология и методы исследования. Методология работы заключается в разработке теоретически обоснованного подхода к управлению свойствами низкоконцентрированных электрореологических жидкостей. Данный подход связан с систематическим анализом морфологии, состава и физико-химических свойств микро- и наноструктур различной природы, способных к образованию протяженных макроструктур в жидкой диэлектрической среде под действием электрического поля. Для решения поставленных задач использован широкий спектр современных физико-химических методов исследования, в том числе реометрии, рентгеноструктурного анализа в больших и малых углах, оптической, атомно-силовой и электронной микроскопии, инфракрасной и диэлектрической спектроскопии, молекулярного моделирования и др.

Положения, выносимые на защиту:

1) Подход к управлению реологическим поведением низкоконцентрированных электрореологических жидкостей с контрастным изменением свойств под действием внешнего стимула, связанный с регулированием морфологии, структурной организации и электрофизических характеристик наполнителя в суспензии.

2) Функционализация наноалмазов детонационного синтеза определяет их структурную организацию как в полярных, так и диэлектрических жидких средах, а также качественное поведение под действием электрического поля: гидрированные частицы формируют разветвлённые фрактальные структуры и проявляют электрореологический эффект – в электрическом поле статический предел текучести суспензий достигает 90 Па при концентрации 4 масс.%, а карбоксилированные частицы формируют более компактные кластеры и под действием электрического поля проявляют электрофорез.

3) Электрореологический отклик суспензий гидрированных наноалмазов детонационного синтеза зависит от размера индивидуальных частиц и определяется фрактальной размерностью формируемой структуры, обусловленной дефектностью огранки частиц.

4) Электрореологический эффект суспензий, наполненных частицами слоистых алюмосиликатов с высоким характеристическим отношением, определяется структурной организацией наполнителя под действием электрического поля и химической природой модификатора. Статический предел

текучести суспензий изменяется до 160 Па при напряжённости электрического поля до 7 кВ/мм и концентрации 8 масс.%.

5) Высокоанизотричные наночастицы α -хитина являются эффективным наполнителем для низкоконцентрированных электрореологических жидкостей: в электрическом поле суспензии проявляют контрастный переход от вязкого поведения к упругому при содержании наполнителя менее 1 масс.%, статический предел текучести достигает 220 Па.

6) Сочетание двух подходов, а именно формирование локальной перколяционной сетки в суспензии за счёт разветвленной структуры высокопористого хитозана с одной стороны и регулирование его электрофизических характеристик путём формирования композиционных частиц с другой, позволяет направленно контролировать относительную эффективность материала и контрастность изменения реологического поведения под действием электрического поля. Статический предел текучести жидкостей достигает 540 Па при концентрации дисперсной фазы 1 масс.%.

Результаты исследований, приведенные в диссертационной работе, вносят существенный вклад в понимание принципов структурирования дисперсий в экстремальных условиях, и позволили обосновать новое научное направление: «Низконаполненные электро-чувствительные дисперсные системы с заранее заданными, регулируемые характеристиками».

Личный вклад автора является основным на всех этапах работы и включает формулировку научной проблемы, постановку цели и задач, выбор путей и методов их решения, выполнение основной части экспериментальных работ, научное руководство проводимыми исследованиями, обработку, анализ и обобщение полученных результатов.

Достоверность полученных результатов обеспечивается использованием в работе комплекса современных физических и физико-химических методов исследования, воспроизводимостью и согласованностью данных, регистрируемых с помощью независимых методов, а также применением устоявшихся в мировой научной практике методик и теоретических положений при анализе и интерпретации результатов.

Апробация работы. Результаты работы были представлены на 24 международных, всероссийских и национальных конференциях, конгрессах, форумах и симпозиумах.

Публикации. Соискатель является соавтором 99 публикаций, в том числе по теме диссертации 62 работы, из них 20 статей, опубликованных в рецензируемых научных изданиях, индексируемых в российских и международных базах данных (РИНЦ, Web of Science, Scopus) и рекомендованных Высшей аттестационной комиссией Министерства науки и высшего образования Российской Федерации для опубликования основных научных результатов диссертаций на соискание ученых степеней доктора и кандидата наук.

Объем и структура диссертации. Диссертационная работа состоит из введения; шести глав, включающих анализ современного состояния исследований, экспериментальную часть и обсуждение результатов в четырёх главах; оценки относительной эффективности и экономической

привлекательности исследованных материалов; заключения и выводов; списка сокращений и условных обозначений; списка цитируемой литературы; списка публикаций по материалам диссертации; списка докладов на всероссийских и международных конференциях; списка иллюстративных материалов и приложений. Диссертация изложена на 335 страницах текста, содержит 85 рисунков, 15 таблиц, 619 источников литературы и 29 приложений.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** описаны актуальность темы исследований, степень её разработанности, цели и задачи диссертации, её научная новизна, теоретическая и практическая значимость, методология диссертационного исследования, положения, выносимые на защиту, степень достоверности и апробация полученных результатов.

Литературный обзор посвящен **современному состоянию исследований** в области электрореологических жидкостей. Рассмотрена природа и виды электрокинетических явлений, механизм электрореологического эффекта, факторы, определяющие электрореологический отклик материалов, такие как природа и вязкость дисперсионной среды, присутствие активаторов, седиментационная устойчивость суспензий и влияние температуры. Особое внимание уделено многообразию наполнителей, обладающих высоким электрореологическим откликом. Отмечены области применения электрореологического эффекта. Выделены основные перспективные направления развития современной электрореологии, связанные как с выбором и модификацией используемых компонентов (дисперсная фаза, дисперсионная среда и др.), так и с созданием низкоконцентрированных жидкостей, проявляющих контрастное изменение реологического поведения под действием электрического поля, что позволяет снизить стоимость материала, а также с использованием материалов, не оказывающих негативного и деструктивного воздействия на окружающую среду.

В **экспериментальной части** описаны физико-химические характеристики используемых реактивов и материалов, перечислены основные инструментальные методы и методики исследования. Особое внимание уделено уникальным методикам: криоэлектронной микроскопии и *in situ* экспериментам рентгеновского рассеяния под действием электрического поля и сдвигового течения. В работе исследованы электрореологические жидкости на основе силиконового (полидиметилсилоксан), минерального и оливкового масел. В качестве наполнителей использовали частицы различной природы и формы: наноалмазы детонационного синтеза, отличающиеся составом поверхностных групп; природные слоистые алюмосиликаты: различные модифицированные монтмориллониты и галлуазит; а также полимерные частицы на основе природных полисахаридов: наностержни хитина, высокопористые микрочастицы хитозана и композиционные наполнители на основе последнего с целлюлозой и наночастицами серебра.

В **главе 3** представлены результаты исследования структурной организации наноалмазов детонационного синтеза в различных дисперсионных средах и электрореологического поведения их суспензий в диэлектрических жидкостях в

зависимости от размера частиц и химической природы поверхности. Дезагрегированные нанодиазмы представляют собой наноразмерные частицы с характерной несферической (ограниченной) формой и достаточно узким распределением по размерам (рис. 1а). В исследовании использовали две фракции частиц 5 и 3 нм. Различия в размере фракций подтверждали методами рентгенофазового анализа и динамического светорассеяния. Необычным свойством гидрозолей детонационных нанодиазмов является их высокая седиментационная устойчивость, рост вязкости и даже появление предела текучести при малых концентрациях частиц (единицы масс.%). Для объяснения этих особенностей была выдвинута гипотеза о формировании цепочек и протяженных фрактальных структур из взаимодействующих частиц, верификация выдвинутой гипотезы была проведена с помощью криоэлектронной томографии, которая позволила выявить различия в структурной организации алмазных наночастиц в дисперсии в зависимости от типа функционализации поверхности (рис. 1б,в). Фрактальные структуры карбоксилированных нанодиазмов содержат типично меньшее число частиц и являются более компактными по сравнению с гидрированными частицами. В последнем случае данные томографии демонстрируют формирование перколяционной сетки при концентрации всего 1 масс.%. Фрактальные размерности, оцененные по данным криоэлектронной томографии, коррелируют с данными малоуглового рентгеновского рассеяния (МУРР) для нанодиазного кластера. Для анализа возможных механизмов

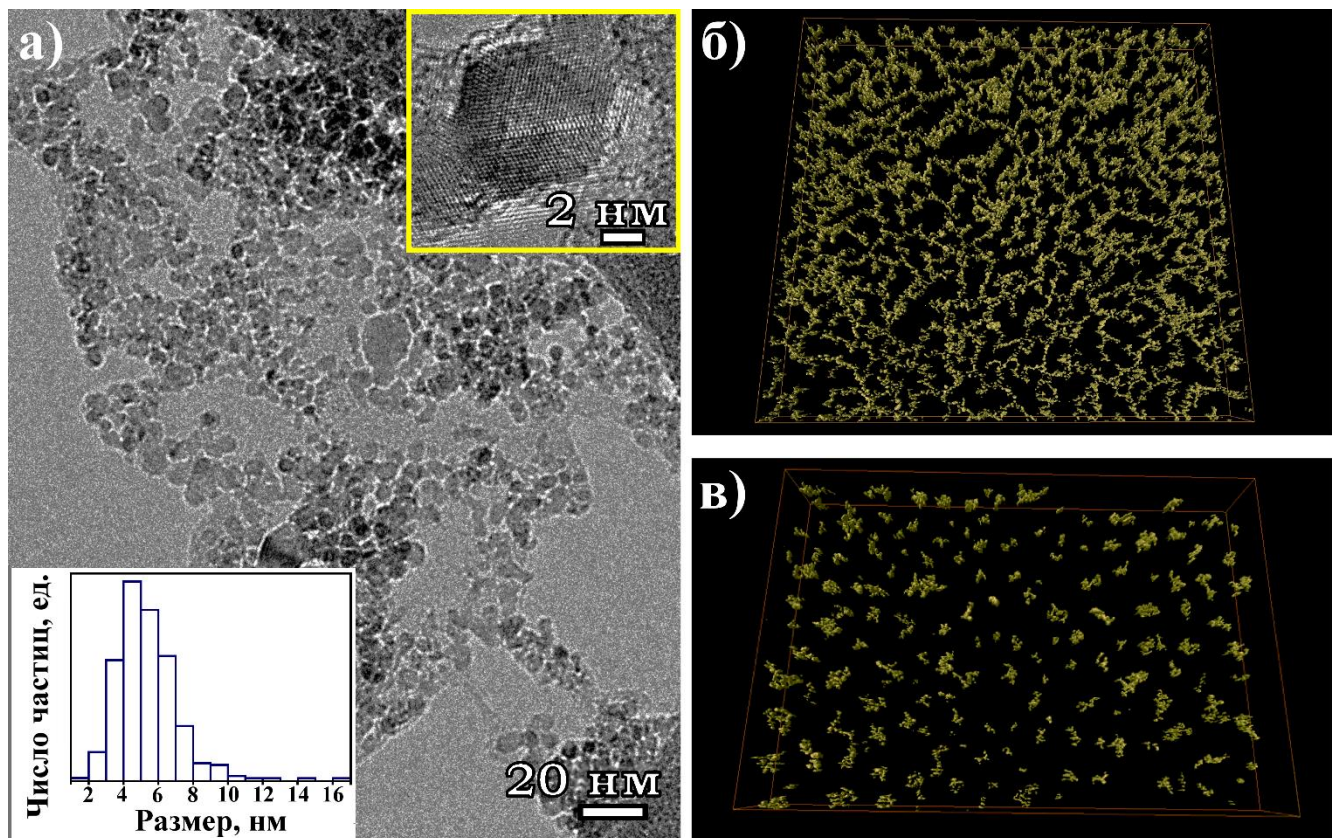


Рисунок 1. Типичное изображение просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) в светлом поле частиц нанодиазмов детонационного синтеза (а), на изображении высокого разрешения (вставка) видна огранка частицы, на гистограмме приведено распределение частиц по размерам. 3D реконструкция тонкого слоя гидрозоля (1 масс.%) гидрированных (б) и карбоксилированных (в) детонационных нанодиазмов, полученная методом криоэлектронной томографии

взаимодействия частиц в зависимости от состава их поверхности были выполнены расчеты из первых принципов. Установлено, что распределение заряда на гидрированных частицах определяется значениями максимума валентной зоны на гранях. Для карбоксилированных частиц заряд локализован вблизи функциональных групп. В обоих случаях взаимодействие определяется балансом кулоновского взаимодействия и ван-дер-Ваальсова притяжения. Так образование фрактальных структур вызвано разделением зарядов на поверхности наноалмазных частиц. Для гидрированных частиц в водном растворе сильно анизотропное распределение электростатического потенциала вокруг частицы способствует образованию разветвленных цепочечных структур за счёт взаимодействия граней частиц с противоположными зарядами. Эффект разделения зарядов оказывается ниже в карбоксилированных частицах, поскольку заряд локализован на равномерно распределенных по поверхности функциональных группах, и, таким образом, формируются более компактные кластеры. Наблюдаемые эффекты должны заметно зависеть от природы растворителя, то есть его диэлектрических свойств. Гипотеза о различной структурной организации гидрированных и карбоксилированных частиц в других дисперсионных средах (силиконовом и минеральном маслах) подтверждается результатами МУРР и реологических исследований.

Типично на кривых МУРР образцов независимо от типа среды, функционализации и размера частиц (3 и 5 нм) в двойных логарифмических координатах можно выделить два наклона (рис. 2а). Такой профиль кривой соответствует рассеянию на двух структурных уровнях и ранее наблюдался для гидрозолей. Таким образом, обнаруживается рассеяние на поверхности компактной частицы и на рыхлой фрактальной структуре цепочек взаимодействующих частиц. Вязкость суспензий, наполненных гидрированными частицами, увеличивается более значительно по сравнению с карбоксилированными. Также видно, что частицы меньшего размера формируют менее разветвленную и более вытянутую структуру.

Суспензии наноалмазов в различных маслах обладают высокой седиментационной устойчивостью за счёт наноразмерности частиц и формирования разветвленной структуры. Компактность наноалмазных кластеров и размер частиц (3 и 5 нм) отражаются в величине равновесного седиментационного отношения: в суспензиях частиц размером 5 нм постоянное значение составляет 0,96 и 0,91 для гидрированных и карбоксилированных наноалмазов соответственно. Природа дисперсионной среды слабо влияет на седиментационную устойчивость жидкостей, в отличие от размера частиц. На примере гидрированных наноалмазов видно, что седиментационное отношение выше у суспензий 5 нм частиц, чем у 3 нм: 0,95 и 0,74, соответственно (рис. 2б). Вероятно при осаждении под действием силы тяжести дисперсная фаза уплотняется до образования равновесной коллоидной структуры. Очевидно, что более разветвленная структура частиц размером 5 нм быстрее стабилизируется и занимает бóльший объём, тогда как менее разветвленная структура частиц размером 3 нм уплотняется сильнее (рис. 2в). Причиной различной структурной организации детонационных наноалмазов в зависимости от их размера может быть существенное различие площади поверхности отдельной частицы и, как

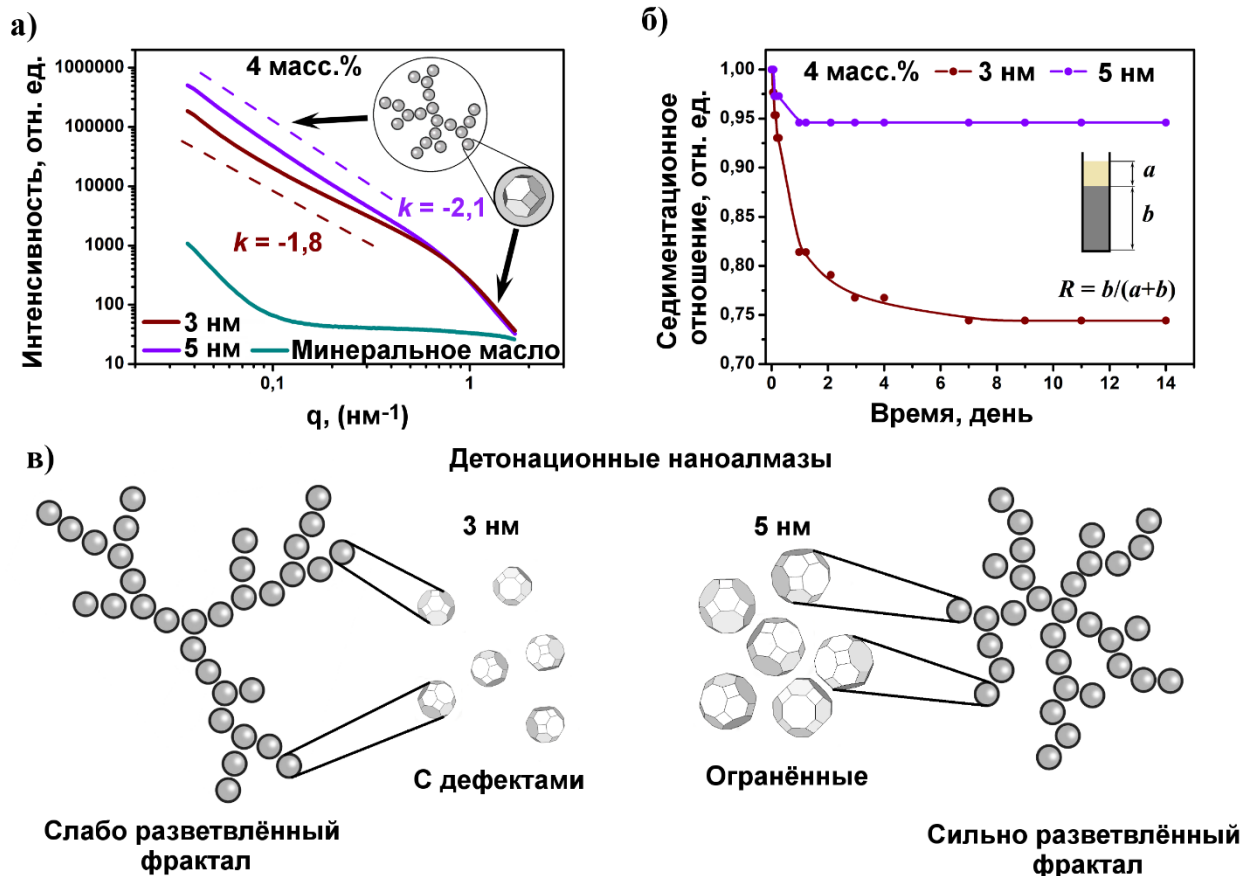


Рисунок 2. Типичные кривые МУРП суспензий наноалмазов, приведены данные гидрированных частиц размером 3 и 5 нм в минеральном масле (а). Седиментационное отношение 4 масс.% суспензий гидрированных наноалмазов размером 3 и 5 нм в минеральном масле (б). Эскиз (в), иллюстрирующий различную структурную организацию наноалмазов в минеральном масле в зависимости от размера частиц

следствие, менее выраженное разделение зарядов на гранях 3 нм частиц, обусловленное как менее выраженной огранкой, так и различными дефектами.

При приложении электрического поля независимо от типа используемого масла в суспензиях гидрированных наноалмазов наблюдается электрореологический эффект, а карбоксилированных протекает электрофорез (рис. 3). Таким образом, химическая природа поверхностных групп наноалмазов приводит к качественно различному поведению частиц в суспензии под действием

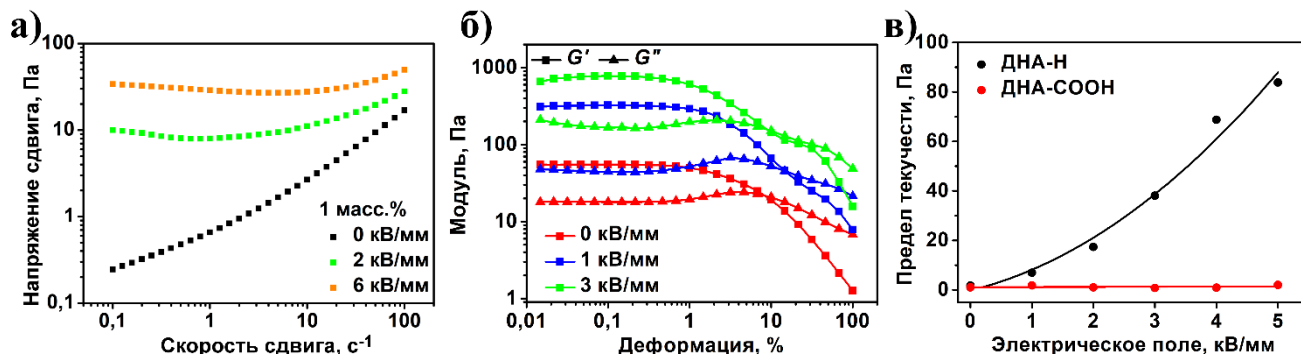


Рисунок 3. Кривые течения 1 масс.% суспензии гидрированных детонационных наноалмазов в силиконовом масле (а), зависимости модулей накопления (G') и потерь (G'') от деформации для 4 масс.% суспензий гидрированных частиц в минеральном масле, значения статического предела текучести 4 масс.% суспензий гидрированных и карбоксилированных частиц в минеральном масле (в) при различной напряжённости электрического поля

электрического поля. Типично электрореологический эффект проявляется в росте значений вязкости и предела текучести жидкости в электрическом поле, о чём свидетельствует постоянство значений напряжения сдвига при увеличении скорости сдвига в области малых скоростей (рис. 3а). Также наблюдается характерное возрастание значений модулей накопления и потерь с ростом напряжённости электрического поля (рис. 3б). Линейный диапазон вязкоупругости при этом сокращается, а повышение амплитуды деформации более 1% приводит к разрушению структуры образца и нелинейному отклику на деформирование, дальнейшее увеличение амплитуды приводит к пересечению модулей накопления и потерь, образец течёт. Зависимость статического предела текучести от напряжённости электрического поля наглядно показывает различия в реологическом поведении суспензий различно функционализированных наноалмазов (рис. 3в): значения возрастают для суспензии гидрированных частиц, и практически не изменяются для суспензии карбоксилированных – после эксперимента образец расслаивается на дисперсионную среду и наполнитель. Очевидно, что электрофорез связан с карбоксильными группами и, в виду протекания эффекта в обоих диэлектрических средах, как слабо дифильного силиконового, так и гидрофобного минерального масел, может быть связано с диссоциацией групп в присутствии адсорбированной на поверхности воды. Содержание воды в компонентах суспензий было определено методом титрования по Карлу Фишеру (Табл. 1).

Таблица 1. Результаты титрования по Карлу Фишеру

Среда	Силиконовое масло		Минеральное масло	
	-Н	-COOH	-Н	-COOH
Функциональная группа				
Концентрация, масс.%	1,00	1,00	1,00	1,00
Доля воды в суспензии, масс.%	0,049	0,028	0,0127	0,00381
Доля воды на поверхности частиц, масс.%	3,210	1,216	1,213	0,325
Число молекул воды на функциональную группу	~11:2	~3:1	~3:2	~2:5

Концентрация воды в силиконовом и минеральном масле составила 0,0160 и 0,00167 масс.% соответственно. Результаты показывают, что в суспензиях как гидрированных, так и карбоксилированных частиц содержится небольшое количество воды, причём в суспензиях гидрированных частиц воды почти в 2-3 раза больше, чем в образцах карбоксилированных наноалмазов. Так, количество воды в исследованных образцах оказывается достаточным для возможного образования заряда в суспензии карбоксилированных частиц и являться причиной электрофореза в суспензиях.

Наглядное представление о влиянии размера наноалмазных частиц на величину электрореологического отклика можно получить из зависимости статического предела текучести для суспензий гидрированных частиц от напряжённости электрического поля (рис. 4а). Видно, что значения предела текучести суспензий частиц размером 5 нм почти в 1,5 раза выше, по сравнению с частицами размером 3 нм. Наклон зависимости в двойном логарифмическом масштабе сохраняется для суспензий, наполненных частицами разного размера, что свидетельствует об одинаковом механизме электрореологического эффекта. В режиме включения/выключения электрического поля оба типа жидкостей демонстрируют устойчивый отклик (рис. 4б). Тем не менее, можно отметить, что

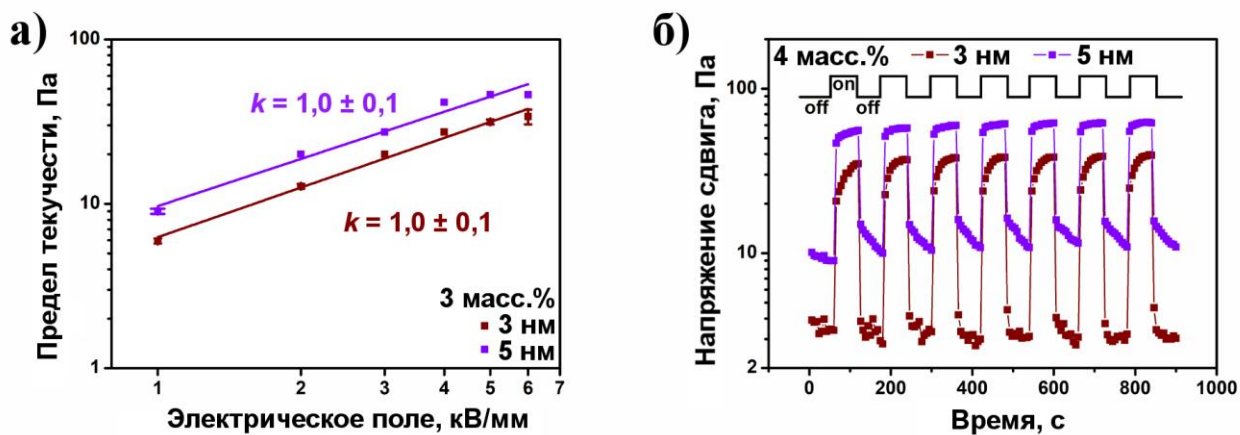


Рисунок 4. Зависимость статического предела текучести от напряжённости электрического поля в двойных логарифмических координатах (а) и изменение напряжения сдвига во времени при переключении электрического поля напряжённостью 3 кВ/мм (б) для суспензий гидрированных нанодiamondов размером 3 и 5 нм

суспензии частиц размером 3 нм проявляют более длительный набор прочности во времени под действием электрического поля с быстрым падением характеристик до исходного уровня при снятии потенциала. В тоже время суспензии частиц размером 5 нм значительно быстрее набирают прочность, но дольше релаксируют. Наблюдаемые различия реологического поведения коррелируют с особенностями структурной организации нанодiamondных частиц разного размера.

Диэлектрические исследования дают дополнительную информацию о структурной организации наполнителя в суспензии и электрореологическом поведении образцов. Суспензии, наполненные различно функционализированными нанодiamondами в силиконовом масле, демонстрируют разные электрофизические свойства: гидрированные частицы обладают более высокими значениями проводимости и энергии активации релаксации, что подтверждает данные о различной структурной организации частиц в дисперсии в зависимости от химического состава поверхности. Наблюдаемая разница в энергиях активации проводимости и поляризации свидетельствует о структурной перестройке частиц наполнителя в суспензии с повышением температуры.

Частотные зависимости действительной части проводимости 4 масс.% суспензий гидрированных нанодiamondов размером 3 и 5 нм представлены на рис. 5 в качестве примера. Типично для диэлектрических неупорядоченных материалов, на низких частотах дрейфовая подвижность носителей заряда приводит к частотно-независимой проводимости, а на более высоких частотах проводимость проявляет дисперсию. Из данных видно, что проводимость суспензии частиц размером 5 нм в 4 раза выше, чем у суспензии нанодiamondов размером 3 нм. Уменьшение размера частиц увеличивает поверхностную долю атомов углерода и, как следствие, поверхностные вакансии и дефекты, которые должны вести к росту проводимости. Однако в эксперименте наблюдается падение проводимости, которое, по-видимому, вызвано эффектами квантового размера и кулоновской блокады, отчетливо наблюдаемые в одиночных нанодiamondах. Уменьшение размера частиц (в случае равномерного распределения) должно также привести к уменьшению расстояния между частицами с соответствующим увеличением

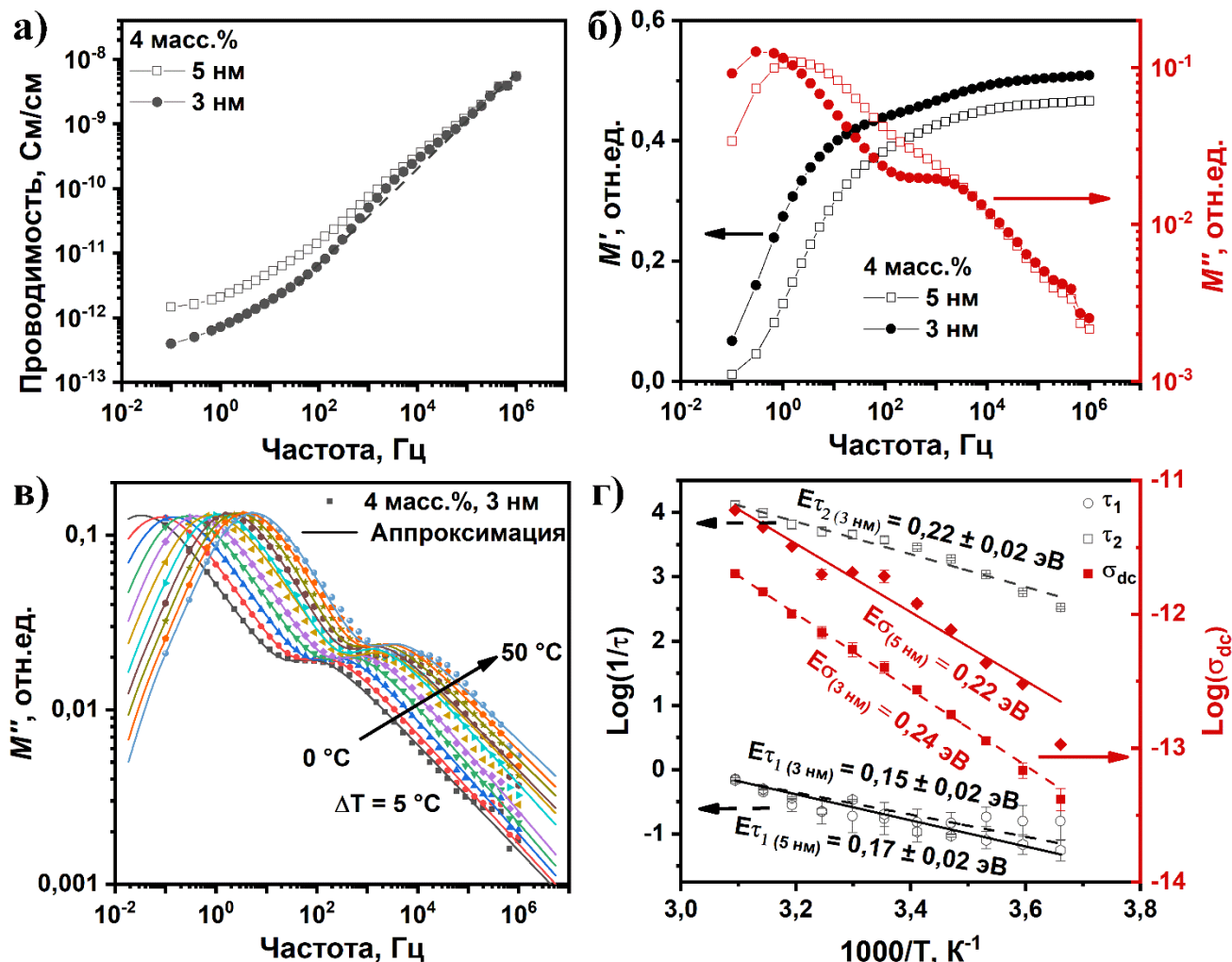


Рисунок 5. Частотная зависимость проводимости на переменном токе (а), действительной и мнимой частей электрического модуля (б) для 4 масс.% суспензий гидрированных наноалмазов размером 3 и 5 нм в минеральном масле; данные представлены при 20 °С. Частотная зависимость мнимой части электрического модуля для 4 масс.% суспензии, наполненной частицами наноалмазов размером 3 нм, при различных температурах (в). Температурная зависимость времен диэлектрической релаксации в координатах Аррениуса для суспензий с концентрацией 4 масс.%, наполненных частицами наноалмазов размером 3 нм (штриховые линии) и 5 нм (сплошные линии) (г)

проводимости. Тем не менее, данные МУРР (рис. 2а) показывают, что частицы размером 5 нм образуют более разветвленные фрактальные структуры, что приводит к образованию большего числа проводящих путей в суспензиях по сравнению с частицами 3 нм.

Анализ поляризационных процессов в суспензиях как на основе силиконового, так и минерального масел удобно провести в формализме электрического модуля. На спектрах суспензий гидрированных частиц в низких частотах проявляется релаксационный процесс, а истинная составляющая электрического модуля имеет минимум (рис. 5б). Этот релаксационный процесс обусловлен поляризацией наноалмазных агломератов. Второй релаксационный максимум в килогерцовой области наблюдается для суспензий наноалмазов размером 3 нм и почти не обнаруживается на спектрах суспензий с частицами размером 5 нм. Такие процессы релаксации в электрореологических жидкостях типично связаны с межфазной поляризацией индивидуальных частиц наполнителя. Таким образом, в суспензиях 5 нм наноалмазов практически все

частицы участвуют в образовании фрактальных кластеров, а в суспензиях 3 нм нанодиамазов часть частиц остается изолированной.

Для подтверждения этой гипотезы были проанализированы температурные зависимости диэлектрических спектров. Для анализа диэлектрических спектров использовали модель релаксации Коула-Коула. Соответствующие релаксационные процессы термически активируются и пики смещаются в высокочастотную область с ростом температуры. Значения энергии активации проводимости и поляризации индивидуальной частицы для суспензий нанодиамазов размером 3 нм практически одинаковы: $0,24 \pm 0,001$ и $0,22 \pm 0,02$ эВ соответственно. Поскольку время релаксации межфазной поляризации обратно пропорционально проводимости частиц, сходство значений энергии активации означает, что они определяются одним и тем же механизмом переноса заряда.

Энергия активации поляризации агломератов для суспензии нанодиамазов размером 3 и 5 нм составляет $0,15 \pm 0,02$ эВ и $0,17 \pm 0,02$ эВ соответственно, что ниже энергии активации проводимости. Полученный результат характерен и для суспензий на основе силиконового масла. Причиной пониженной энергии активации является броуновское движение и перестройка агломератов под действием температуры. При этом время релаксации поляризации агломератов меньше, чем индивидуальных частиц, что можно объяснить близостью проводящих сфер, которая резко увеличивает их поляризуемость во внешнем поле. Таким образом, размер нанодиамазных частиц определяет структурную организацию частиц в жидких средах и реологические характеристики суспензий. Наноразмерность, большая площадь поверхности, наличие функциональных групп на поверхности частиц открывают возможность для их дальнейшей модификации с целью изменения диэлектрических характеристик и седиментационной устойчивости частиц, что позволит контролируемо изменять электрореологические свойства суспензий.

В главе 4 акцент работы смещён на особенности структурирования наполнителя под действием электрического поля, а также на исследование влияния вязкости дисперсионной среды на свойства суспензий как одного из факторов направленного регулирования свойств электрореологических жидкостей. Слоистые алюмосиликаты, обладающие морфологией пластины (монтмориллонит) или трубки (галлуазит) являются удобным объектом для анализа структурных превращений в дисперсии. Типичные частицы монтмориллонита обладают неправильной формой и представляют собой стопки алюмосиликатных листов диаметром от 200 до 900 нм (рис. ба-в) из нескольких десятков слоёв, упакованных как «колода карт». Величина расстояния между слоями в стопке зависит от типа используемого модификатора и варьируется от 1,2 до 3,5 нм. Стопка в дисперсии может быть разрушена (эксфолиирована) до индивидуальных пластин. Микрофотографии галлуазита (рис. бг-ж) демонстрируют высокую полидисперсность наполнителя: нанотрубки с полостью внутри отличаются по размерам и толщине стенок, которые составляют 30-200 нм в диаметре и 50-800 нм в длину, с единичными частицами длиной до 2 $\mu\text{м}$. Среднее характеристическое отношение составляет $\sim 5-6$ с межплоскостным расстоянием $\sim 0,8$ нм. Количество алюмосиликатных слоёв в стенке трубки

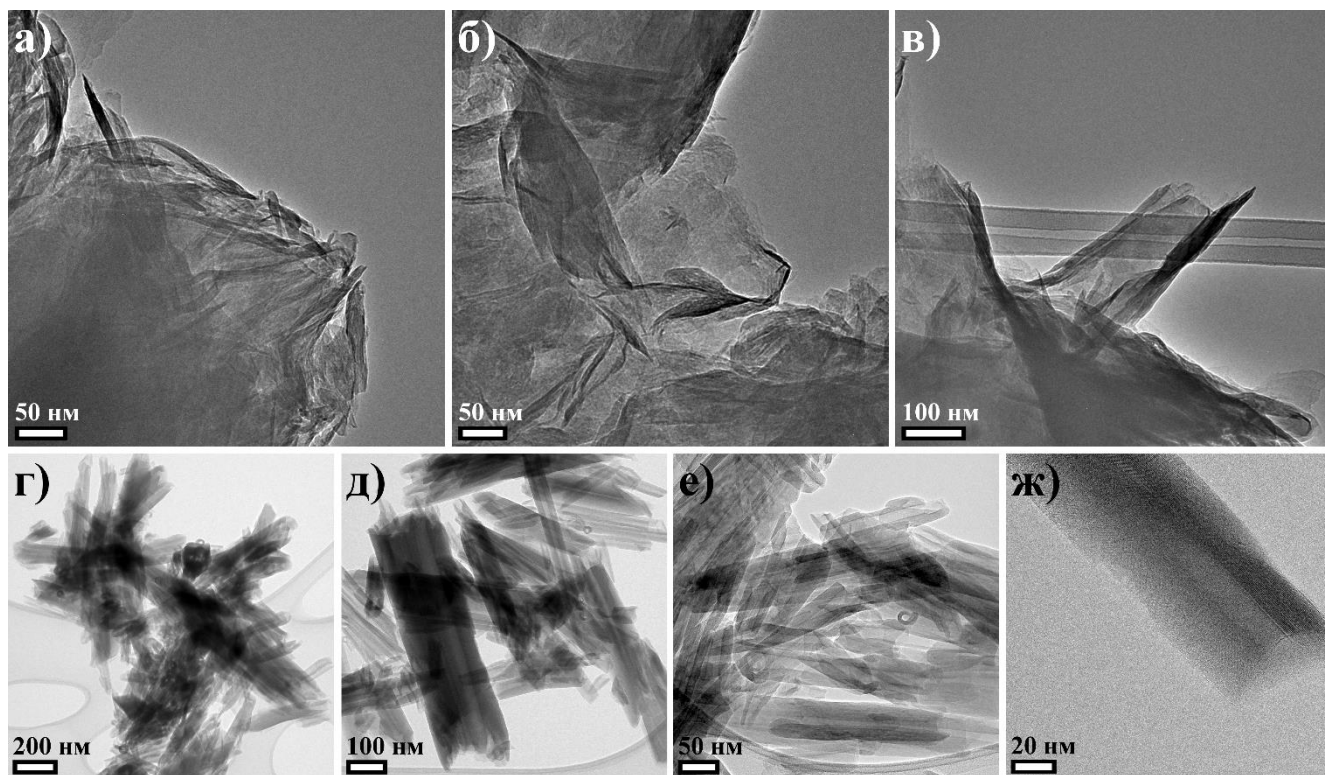


Рисунок 6. Изображения ПЭМ высокого разрешения частиц монтмориллонита (а-в) и галлуазита (г-ж)

составляет от 10 до 30, в зависимости от размера частицы: чем крупнее нанотрубка, тем больше слоёв включает в себя стенка.

На кривых течения суспензий слоистых алюмосиликатов в силиконовом масле при концентрациях наполнителя 4-8 масс.% появляется предел текучести, значения которого возрастают при увеличении концентрации. При одинаковой концентрации дисперсной фазы суспензии, наполненные частицами галлуазита, имеют гораздо более высокие значения предела текучести, что свидетельствует о бóльшей прочности перколяционной сетки, и, вероятно, является следствием размера и формы частиц. Вязкость дисперсионной среды оказывает существенное влияние на реологическое поведение жидкостей: суспензии на основе ПМС 100 имеют более высокие значения предела текучести по сравнению с образцами на основе ПМС 50 и ПМС 400. Уменьшение прочности перколяционной сетки в суспензиях монтмориллонита при увеличении вязкости дисперсионной среды связано не только со степенью эксфолиации наполнителя, но также с гомогенностью его распределения, что находит отражение в электрореологическом поведении жидкостей.

Суспензии всех исследуемых алюмосиликатов в силиконовом масле являются электрореологическими жидкостями: при приложении электрического поля к суспензиям на кривых течения появляется или возрастает предел текучести, величина которого зависит от формы частиц, а также типа модификатора в структуре монтмориллонита и напряжённости электрического поля. Суспензии галлуазита проявляют наименьший электрореологический отклик, по сравнению с суспензиями монтмориллонита, для которых рост предела текучести наблюдается в ряду Cloisite 30B > Cloisite Na⁺ > Nanofil SE3010. При рассмотрении реологического поведения суспензий монтмориллонита остановимся на наиболее эффективном наполнителе – Cloisite 30B. Различия в

электрореологическом поведении суспензий слоистых алюмосиликатов различной формы наглядно видны из зависимостей предела текучести от напряжённости электрического поля: суспензии галлуазита демонстрируют классическую квадратичную пропорциональность, а для жидкостей с монтмориллонитом пропорциональность близка к 1,5 при $E < 3$ кВ/мм, и становится линейной при $E > 3$ кВ/мм, что свидетельствует о насыщении поляризации (рис. 7). Значения предела текучести в рамках точности измерений не зависят от вязкости дисперсионной среды в исследуемом диапазоне: при приложении электрического поля силы электростатического взаимодействия частиц существенно превышают гидродинамические силы, и вклад вязкости среды на этом фоне становится несущественным. Таким образом, влияние вязкости дисперсионной среды сводится к эффектам седиментационной устойчивости и реологического поведения суспензий без электрического поля (качество диспергирования наполнителя). Суспензии слоистых алюмосиликатов в силиконовых маслах менее седиментационно устойчивы по сравнению с суспензиями наноалмазов. Равновесие достигается на 5 день для Cloisite 30B и Cloisite Na⁺, и только на 10-11 день для суспензий галлуазита и Nanofil SE3010 в масле ПМС 100, и уменьшается в ряду Галлуазит > Nanofil SE3010 > Cloisite Na⁺ > Cloisite 30B, как 0,36 > 0,34 > 0,11 > 0,06%. Так, суспензии, наполненные частицами с трубчатой морфологией, более устойчивы по сравнению с суспензиями пластинчатых частиц, что, вероятно, связано со

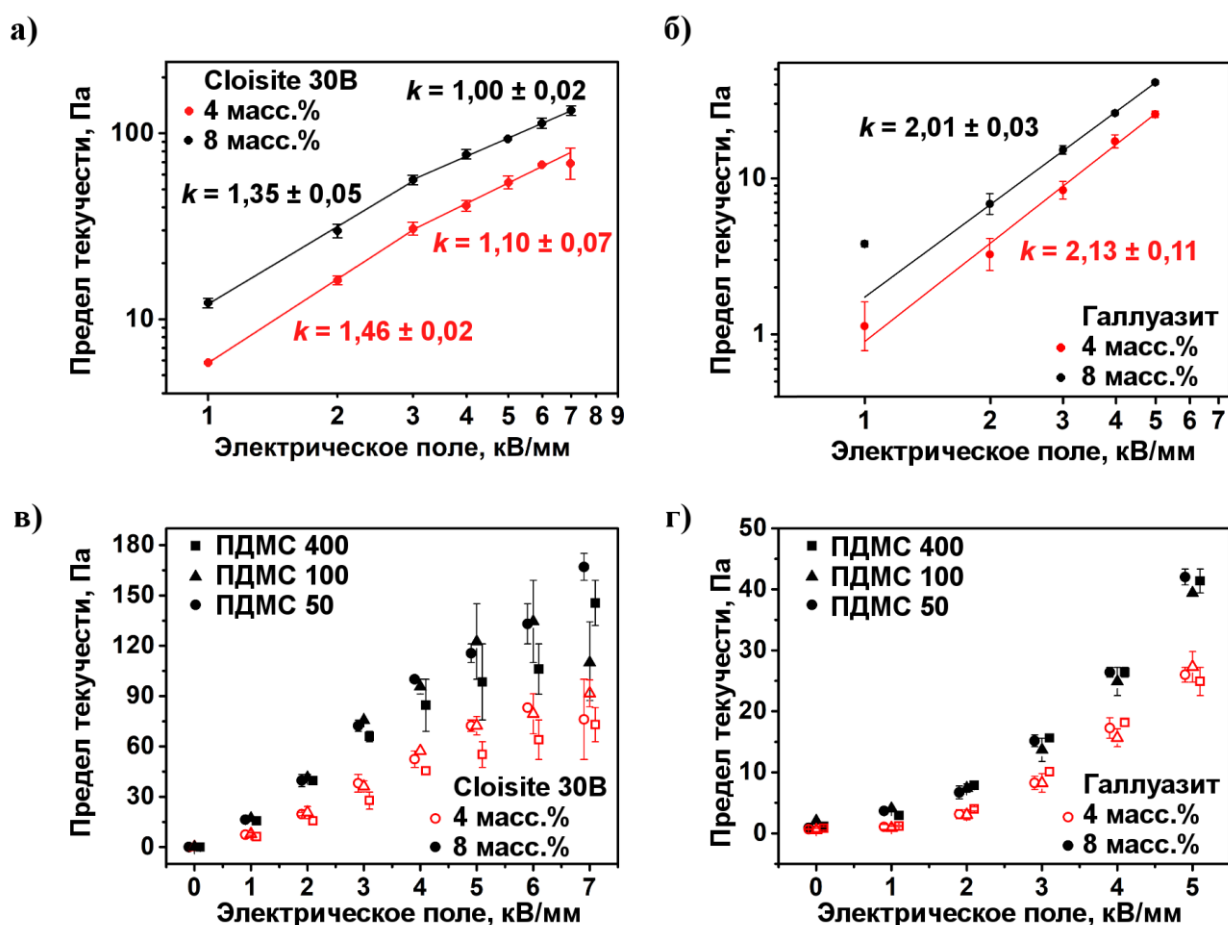


Рисунок 7. Зависимость статического предела текучести от напряжённости электрического поля для суспензий Cloisite 30B (а,в) и галлуазита (б,г) при различной вязкости дисперсионной среды и концентрации

склонностью пластин формировать тактоидную фазу, и, как следствие, различиями в размере агрегатов. Устойчивость суспензий монтмориллонита определяется не только совместимостью с дисперсионной средой (природа модификатора), но также и качеством диспергирования. Сравнение седиментационного отношения суспензий на основе различных марок силиконового масла (ПМС 50, 100 и 400) показывает рост устойчивости суспензий с ростом вязкости среды.

Предел текучести жидкостей, наполненных слоистыми алюмосиликатами, традиционно обусловлен образованием «колончатых» структур, ориентированных на макроуровне вдоль силовых линий электрического поля. При выключении электрического поля структура релаксирует под действием теплового движения (статический случай) или, дополнительно, сдвиговых напряжений (динамический случай), наблюдается переход к случайному или сдвигово-ориентированному распределению наполнителя в дисперсионной среде. Принципиальная возможность исследования ориентации частиц в структуре электрореологической жидкости методом МУРР была продемонстрирована на примере твёрдых парафиновых плёнок. Тем не менее полное представление о изменении структурной организации наполнителя в реальной жидкости под действием как электрического поля, так и сдвигового течения, можно получить только в *in situ* рентгеноструктурных исследованиях непосредственно на образцах суспензий. Известно, что без внешних воздействий слоистые алюмосиликаты образуют структуру «карточного домика» со случайной ориентацией частиц в растворе. Типичные для всех исследованных образцов двумерные изображения рентгеновского рассеяния обладают сильным поглощением и содержат артефакты отражения от стенок капилляра, что делает полученные данные неясными, поэтому дальнейший анализ результатов был выполнен на разностных изображениях, полученных путём вычитания первичного изображения без каких-либо воздействий (как электрических, так и сдвиговых) из соответствующего изображения под действием электрического поля или напряжения сдвига, что позволило избавиться от артефактного рассеяния и далее анализировать изменения непосредственно структуры образцов.

Экспериментальные данные показали, что нанотрубки галлуазита в суспензии не проявляют выраженной ориентации под действием внешних сил, в отличие от частиц монтмориллонита. На разностной двумерной дифрактограмме для 2 масс.% суспензии Cloisite 30B в электрическом поле 5 кВ/мм интенсивность малоуглового рефлекса возрастает в экваториальном направлении с увеличением напряжённости электрического поля, что указывает на ориентацию стопок монтмориллонита длинной стороной вдоль поля (рис. 8а). Соответствующее перераспределение интенсивности можно отметить и для рефлекса в больших углах. Результат согласуется с данными для структуры, зафиксированной в парафине. Увеличение интенсивности малоуглового рефлекса в экваториальном направлении чётко видно на кривых радиального рассеяния, полученных путём интегрирования исходных 2D изображений в направлении капилляра (рис. 8б). Таким образом, чем выше напряжённость поля, тем сильнее ориентированы пластины. Количественно степень анизотропии можно оценить по азимутальным графикам (рис. 8в). Однако, определить абсолютную степень ориентации

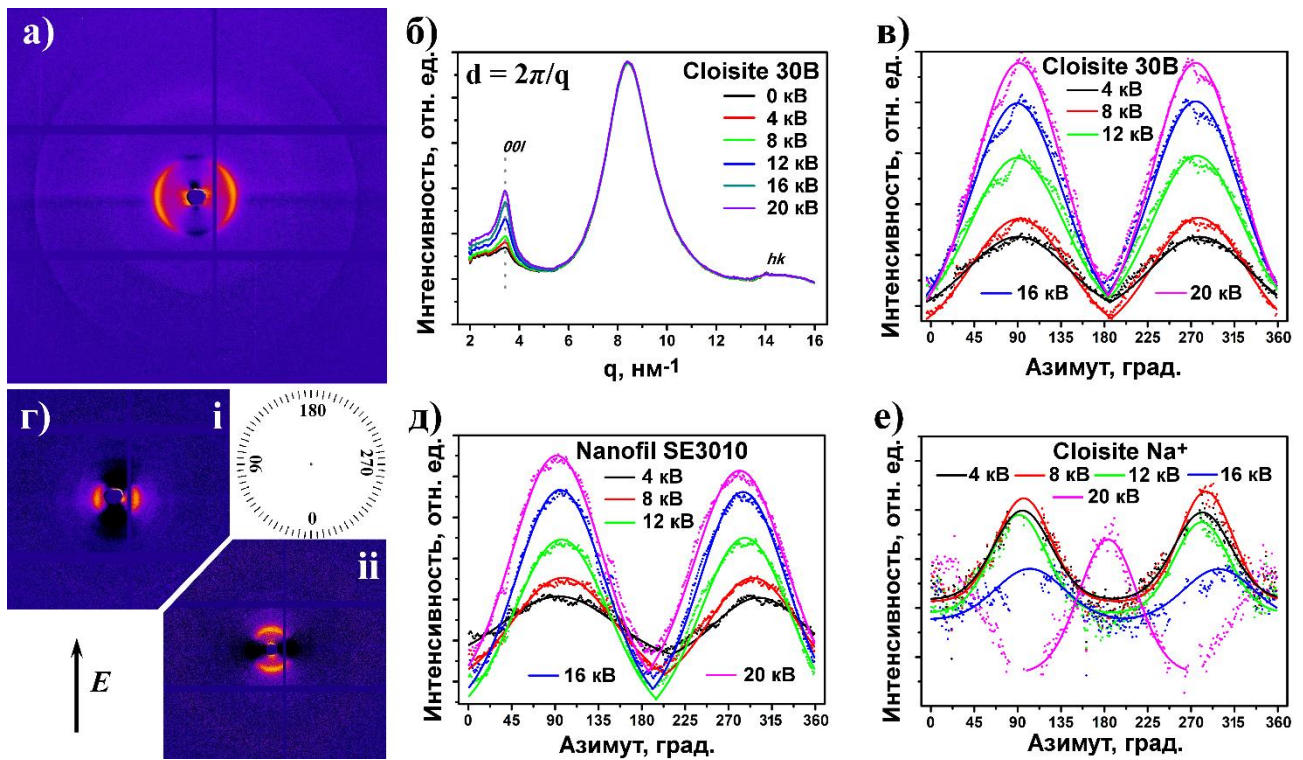


Рисунок 8. Разностное 2D изображение рассеяния рентгеновских лучей 2 масс.% суспензии Cloisite 30B при 5 кВ/мм (а), кривые рассеяния рентгеновских лучей, полученные интегрированием узкого сектора в экваториальном направлении (б) и азимутальные графики малоуглового рефлекса, аппроксимированные функцией Гаусса (в), при различных напряжённостях электрического поля для 2 масс.% суспензии Cloisite 30B. Разностные 2D изображения рассеяния рентгеновских лучей (5 кВ/мм), демонстрирующие два типа ориентации (г) и азимутальные графики малоуглового рефлекса, аппроксимированные функцией Гаусса (д) для 4 масс.% Nanofil SE3010. Азимутальные графики малоуглового рефлекса, аппроксимированные функцией Гаусса (е) для суспензии 2 масс.% Cloisite Na⁺. На вставке (г) показано значение угла на азимутальных графиках

невозможно, поскольку для анализа используются разностные изображения, поэтому далее будем оперировать значениями полной ширины азимутальной полувысоты: меньшие значения соответствуют более узкому пику с большей степенью ориентации. Для суспензии Cloisite 30B наблюдается снижение значений с увеличением электрического поля от 102,5 при 1 кВ/мм до 91,0 при 5 кВ/мм. Таким образом, на сильно анизометричные пластины в электрическом поле действует вращательный момент, что приводит к ориентации частиц длинной стороной вдоль силовых линий электрического поля, а степень ориентации частиц возрастает с увеличением напряжённости. Другие модифицированные монтмориллониты демонстрируют более сложное поведение. Под действием электрического поля частицы Nanofil SE3010 способны формировать два типа структур с противоположной ориентацией: в первом случае наблюдается увеличение интенсивности малоуглового рефлекса в экваториальном направлении (аналогично Cloisite 30B) (Рис. 8г (i)), во втором случае частицы наклоняются и в итоге образуют перпендикулярную структуру по отношению к направлению электрического поля, о чём свидетельствует уменьшение интенсивности малоуглового отражения в экваториальном направлении и увеличение интенсивности на меридиане (Рис. 8г (ii)). Соответствующие азимутальные графики приведены на Рис. 8д. Таким образом, частицы Nanofil

SE3010 ориентируются как вдоль, так и под углом к силовым линиям электрического поля. Одно из возможных объяснений такого поведения – структурирование наполнителя. Тип ориентации определяется степенью эксфолиации образца: частицы, собранные в тактоид, имеют меньшее характеристическое отношение, чем отдельная пластина, и, следовательно, действующий вращательный момент будет значительно ниже. Другое возможное объяснение – насыщение поляризации вдоль длинной стороны пластины, приводящее к инверсии направления дипольного момента, что, в свою очередь, приводит к структуре «колоды карт» (второй тип ориентации). Вторая причина кажется маловероятной, поскольку насыщение поляризации на частицах монтмориллонита наблюдается при значительно более низких значениях напряжённости поля. Более того, можно предположить одновременное существование двух типов структур в объеме макрообразца, а также переход от одного к другому. Очевидно, что наличие структур второго типа снижает прочность микро-колонн и приводит к более низким значениям предела текучести суспензии в электрическом поле по сравнению с жидкостями, наполненными Cloisite 30B. По-видимому, строгая ориентация вдоль силовых линий позволяет формировать «колончатые» структуры из меньшего количества частиц. Такое структурирование приводит к увеличению количества «столбиков» или их толщины и, как следствие, к усилению электрореологического эффекта. Когда частицы упакованы перпендикулярно электрическому полю, для образования «колонны» требуется больше частиц, чем в случае продольной ориентации. Количество «колонн» должно быть меньше, а значит, и значения предела текучести ниже. Кроме того, ориентация частиц также может определяться скоростью образования колончатых структур между электродами. Малоинтенсивное рассеяние образцов Cloisite Na⁺ в малых углах свидетельствует о наличии небольшого количества стопок в суспензии и их структурной организации: интенсивность рефлекса увеличивается в экваториальном направлении при напряжённости электрического поля до 2 кВ/мм. Для рефлекса в больших углах наблюдается уменьшение интенсивности в экваториальном направлении и увеличение на меридиане. При дальнейшем увеличении напряжённости поля интенсивность малоуглового отражения уменьшается на экваторе и увеличивается в меридиане – происходит переориентация частиц наполнителя (рис. 8е). Соответствующее перераспределение интенсивности заметно и для широкоугольного отражения. Переориентация частиц Cloisite Na⁺, аналогично Nanofil SE3010, также может быть вызвана структурными изменениями в суспензии. Так, частицы могут агломерировать в тактоидную фазу во время образования «колончатых» структур с изменением характеристического отношения, а также направления поляризации и вращательного момента. Другая возможная причина связана с подвижностью ионов натрия, которые могут смещаться вдоль пластины при поляризации и даже оторваться от неё при высокой напряжённости поля. Дополнительным аргументом в пользу последнего утверждения может служить факт электрического пробоя в реологических экспериментах в полях с напряжённостью более 2,5 кВ/мм. Полученные результаты демонстрируют существенные различия в механизме ориентации частиц различных модифицированных монтмориллонитов.

Дальнейший анализ структурных превращений различных модифицированных монтмориллонитов под действием напряжения сдвига проводили только для органомодифицированных наполнителей (Cloisite 30B и Nanofil SE3010) (рис. 9) из-за низкой интенсивности малоуглового рефлекса Cloisite Na⁺. В условиях эксперимента не удалось выявить существенной разницы в структурной организации наполнителей при сдвиговом течении без и под действием электрического поля, так как предел текучести суспензий преодолён. Однако, для достижения заданной скорости потока к образцам следует прикладывать различное напряжение сдвига без и под действием электрического поля. При течении образца структурная организация наполнителя в суспензии изменяется: как правило, частицы образуют «линейную» структуру, и преимущественно ориентированы своей длинной стороной вдоль направления потока. Именно такая ориентация характерна для суспензий Cloisite 30B при течении: интенсивность малоуглового рефлекса увеличивается на меридиане и уменьшается на экваторе (рис. 9а), и соответствующие изменения наблюдаются в больших углах. Увеличение скорости сдвига и, как следствие, напряжения сдвига приводит к лучшей ориентации частиц наполнителя, что хорошо видно на азимутальных графиках малоуглового отражения (рис. 9б). Несколько иная структурная организация под действием напряжения сдвига наблюдается у

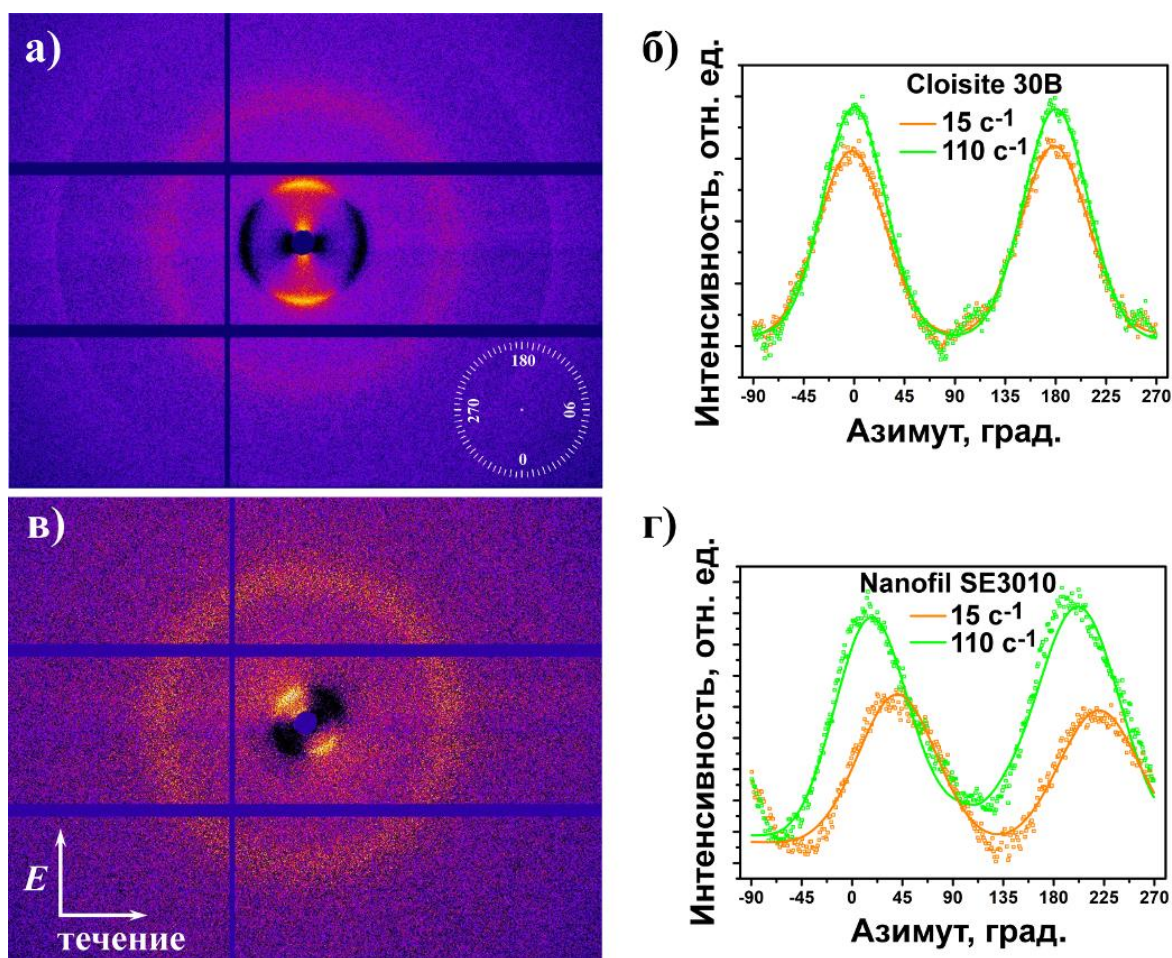


Рисунок 9. Разностное 2D изображение рассеяния рентгеновских лучей 4 масс.% суспензии Cloisite 30B (а) и Nanofil SE3010 (в) при максимальной (110 с⁻¹) (а) и минимальной (15 с⁻¹) (в) скорости сдвига и напряжённости электрического поля 4 кВ/мм. Азимутальные графики малоуглового рефлекса, аппроксимированные функцией Гаусса, при различных скоростях течения для 4 масс.% суспензий Cloisite 30B (б) и Nanofil SE3010 (г) без электрического поля

суспензий, наполненных Nanofil SE3010. Так, положение максимума интенсивности малоуглового рефлекса не находится строго в экваториальном положении и указывает на формирование «наклонной» структуры при течении (рис. 9в). С увеличением скорости потока степень ориентации частиц возрастает: положение максимума смещается к меридиану (рис. 9д). Такая структурная организация является необычной. Типично «наклонная» ориентация определяется четырехточечным отражением. Экспериментально наблюдаемая особенность может быть связана с вертикальным градиентом вязкости из-за большего размера стопок Nanofil SE3010 по сравнению с Cloisite 30В, а при одновременном действии электрического поля также наличием структур, предварительно ориентированных в направлении потока (см. Рис. 8г (ii)).

Наблюдаемые структуры и их трансформации могут быть обобщены в модели, представленной на рис. 10: частицы из структуры «карточного домика» под действием электрического поля упорядочиваются до «колончатых» структур и структур типа «колода карт», напряжение сдвига при течении приводит к переориентации частиц вдоль потока. Кроме того, возможны переходы между структурами. Структура «карточного домика» может превращаться в «колончатую» структуру (Cloisite Na⁺), а также в «линейную» (Cloisite 30В) и «наклонную» (Nanofil SE3010). Два последних перехода обусловлены разрушением «колончатой» структуры и преобладанием гидродинамических сил над поляризационными. Таким образом, метод рассеяния рентгеновских лучей позволяет детально анализировать структурную организацию и ориентацию сложных наполнителей, способных к вторичной агрегации, что является несомненным преимуществом метода. К сожалению, из-за аппаратных ограничений количественная оценка абсолютной фракции ориентированных

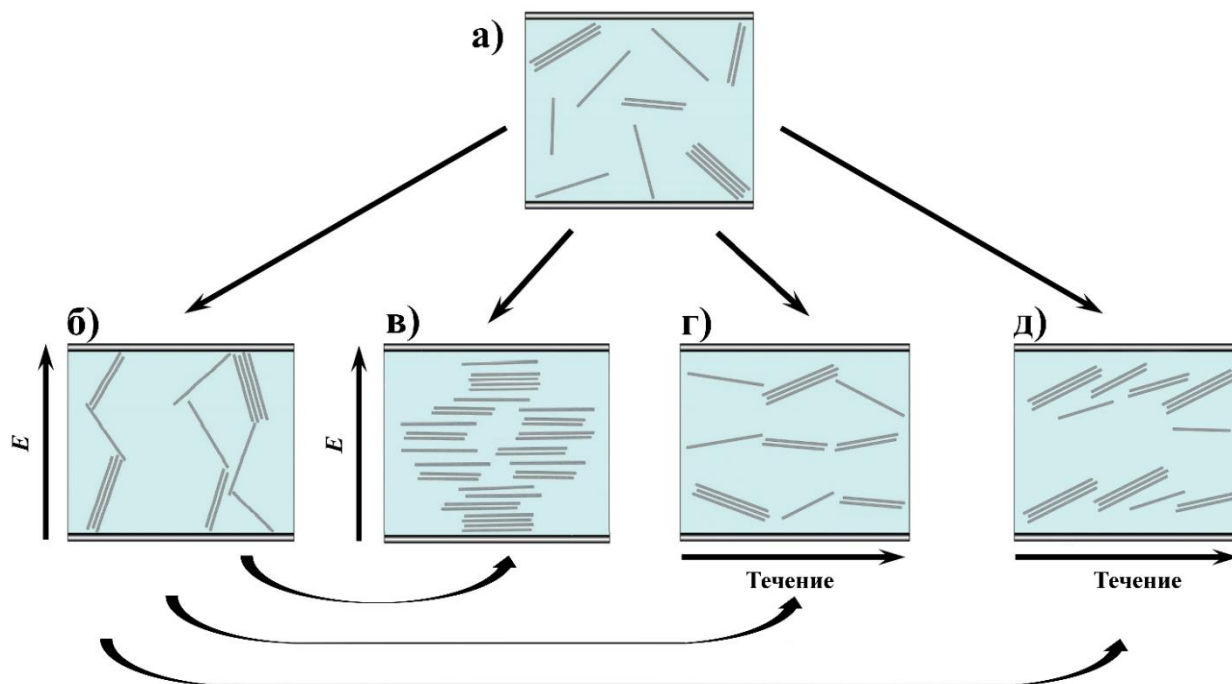


Рисунок 10. Структурные модели и их трансформации в суспензиях различно модифицированных монтмориллонитов: (а) – исходное состояние (структура «карточного домика»); (б,в) – формирование структур типа «колонна» и «колода карт» под действием электрического поля; (г,д) – изменение ориентации частиц при течении (напряжении сдвига)

частиц затруднена, и можно анализировать только качественные процессы.

В главе 5 рассмотрены электрореологические свойства суспензий на основе природных полисахаридов, показана роль пористости частиц дисперсной фазы и перколяционной структуры при создании высокоэффективных низкоконцентрированных жидкостей. Отдельное внимание уделено свойствам полностью «зелёных» суспензий на основе оливкового масла. Высокоанизотропные частицы α -хитина были выделены из панциря креветки методом ТЕМПО-окисления в щелочной среде. На изображениях атомно-силовой микроскопии (АСМ) и крио-ПЭМ наночастиц α -хитина видны как отдельные стержнеобразные частицы с высоким характеристическим отношением, так и их пучки (агломераты) (рис. 11). На основании полученных данных были оценены средний диаметр и длина частиц, которые составили $5,7 \pm 1,6$ и 380 ± 130 нм соответственно. Так, среднее характеристическое отношение изолированных наностержней α -хитина составляет ~ 70 . Оценка седиментационной устойчивости суспензий наночастиц α -хитина в силиконовом масле с концентрациями 0,5 и 1,0 масс.% показала плохую совместимость наполнителя с дисперсионной средой: равновесное седиментационное отношение слабо зависит от концентрации суспензий и составляет $\sim 23\%$ уже через 1,5 часа эксперимента, что вероятно, связано с гидрофильностью частиц, приводящей к образованию агломератов в суспензии с последующей седиментацией. При добавлении всего 0,5–1,0 масс.% наночастиц α -хитина в силиконовое масло наблюдается рост вязкости при низких скоростях сдвига, в образцах появляется упругая составляющая. Под действием электрического поля на кривых течения появляется предел текучести – суспензии

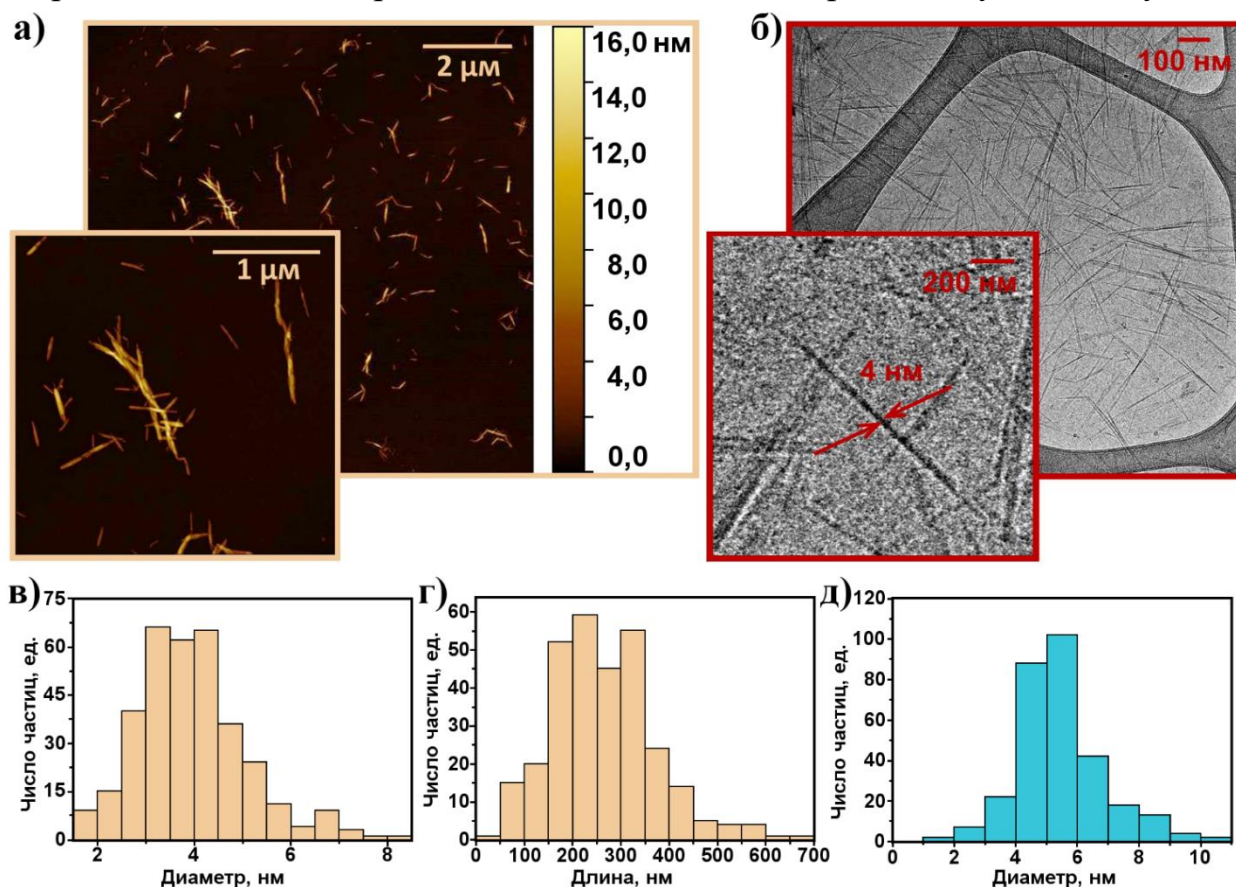


Рисунок 11. Изображения АСМ (а) и крио-ПЭМ (б) наночастиц α -хитина. Гистограммы распределения наночастиц α -хитина по диаметру (в,д) и длине (г), построенные по данным АСМ (в,г) и крио-ПЭМ (д)

демонстрируют электрореологический эффект с контрастным переходом от вязкого поведения к упругому. Исследованные жидкости проявляют стабильный отклик в широком диапазоне напряжённостей электрического поля до 7 кВ/мм (рис. 12а). Как правило, величина напряжённости электрического поля ограничена электрическим пробоем, а стабильный отклик исследуемых суспензий на электрическое поле высокой напряжённости является одним из несомненных достоинств материала. Статический предел текучести суспензий увеличивается с ростом напряжённости электрического поля и содержания наполнителя, и достигает ~220 Па при 7 кВ/мм для суспензии с концентрацией 1,0 масс.%, что в 1,5 раза выше, чем при концентрации наполнителя 0,5 масс.%. Полученные значения значительно превышают ранее опубликованные данные для суспензий хитина, вероятно, из-за высокого характеристического отношения наночастиц и их хорошей поляризуемости по сравнению с нативным α -хитином. Наклон зависимостей в двойном логарифмическом масштабе составляет $\sim 1,4 \pm 0,1$ и $1,2 \pm 0,1$ для суспензий с концентрацией 0,5 и 1,0 масс.% соответственно. Таким образом, в механизм электрореологического эффекта преобладающий вклад вносит проводимость. Аналогичное значение показателя степени ($<1,5$) ранее сообщалось для суспензий различных наполнителей, включая хитин, хитозан и композиты целлюлозы. Возможны различные объяснения такой зависимости, например, водородная связь, взаимодействия наполнителя с дисперсионной средой и поляризационное насыщение, приводящее к уменьшению наклона до 1, что указывает на комплексный характер эффекта. Суспензии, наполненные наночастицами α -хитина, были исследованы при переключении электрического поля: напряжение сдвига быстро возрастает под действием электрического поля, что свидетельствует об образовании колончатых структур в суспензии (рис. 12б). Незначительное снижение значений напряжения сдвига в течение одного цикла переключения, скорее всего, связано с релаксацией структуры.

Частотная зависимость проводимости демонстрирует дисперсию, характерную для диэлектрических неупорядоченных сред, с наложенным пиком

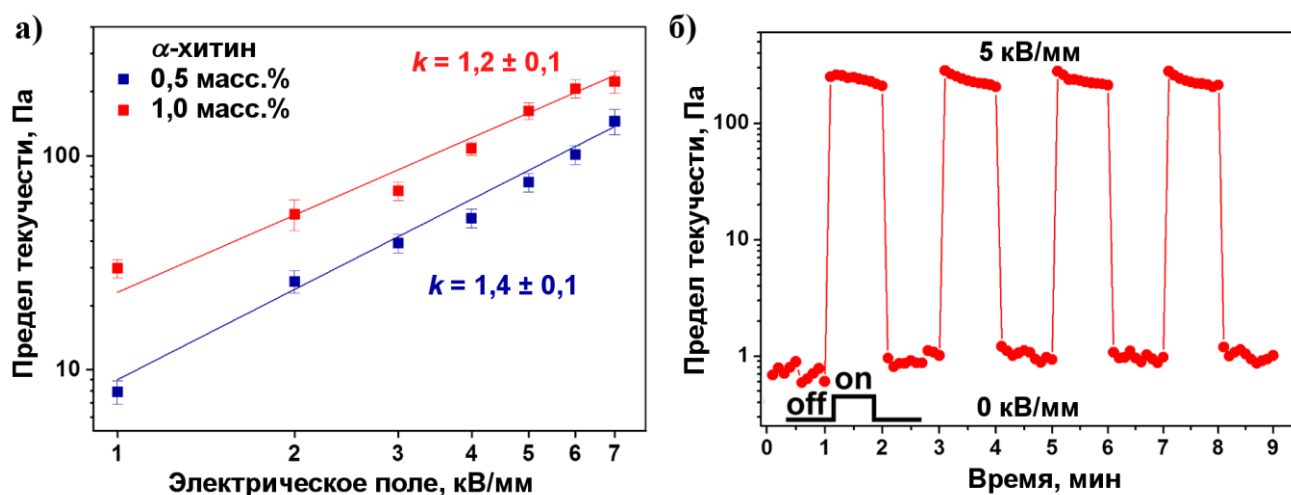


Рисунок 12. Зависимость статического предела текучести от напряжённости электрического поля в двойных логарифмических координатах для суспензий наночастиц α -хитина в силиконовом масле при различной концентрации (а). Изменение напряжения сдвига во времени при переключении электрического поля для 1 масс.% суспензии α -хитина (б). Данные получены при постоянной скорости сдвига 1 с^{-1}

релаксационного процесса в диапазоне частот несколько сотен Гц. Действительная часть диэлектрической проницаемости падает с ростом частоты, а разница между значениями на низких и высоких частотах увеличивается с концентрацией. В высокочастотной области вклад в диэлектрическую проницаемость в основном возникает из-за независимой от частоты локальной ионной и электронной поляризации. С уменьшением частоты период колебаний электрического поля достигает более медленных релаксационных процессов, а их значения поляризации складываются с электронными и ионными. С ростом температуры наблюдается смещение пика диэлектрических потерь в область высоких частот из-за термической активации процесса релаксации. Энергия активации релаксации составляет $0,60 \pm 0,02$ и $0,66 \pm 0,01$ эВ для 0,5 и 1,0 масс.% суспензий наночастиц α -хитина соответственно, и может быть объяснена большей долей поверхностных состояний в суспензиях хитина.

С целью повышения седиментационной устойчивости и сохранения высоких электрофизических и электрореологических характеристик жидкостей были получены высокопористые частицы хитозана и рассмотрены в качестве наполнителя. Хитозан в отличие от хитина растворяется в слабо уксуснокислом водном растворе, и может быть переработан растворным методом. Высокопористые частицы получали распылением 1 масс.% раствора в ванну с жидким азотом с формированием кристаллических сферических частиц с последующей сублимационной сушкой растворителя. Частицы имеют преимущественно сферическую форму с относительно широким распределением по размерам (рис. 13). Размер частиц основной фракции составляет 50-60 μm с отдельными агрегатами, достигающими 300 μm . Частица имеет сферическую форму со структурой открытых пор. Толщина стенок хитозана менее 1 μm . Размеры пор весьма различны и могут достигать нескольких μm , образуя структуру проникающих каналов. Пористость материала оценивали по насыпной плотности в предположении хаотической плотной упаковки сфер. По такой грубой оценке, пористость составляет более 98%. Пористость частиц обуславливает высокую седиментационную устойчивость суспензий в различных

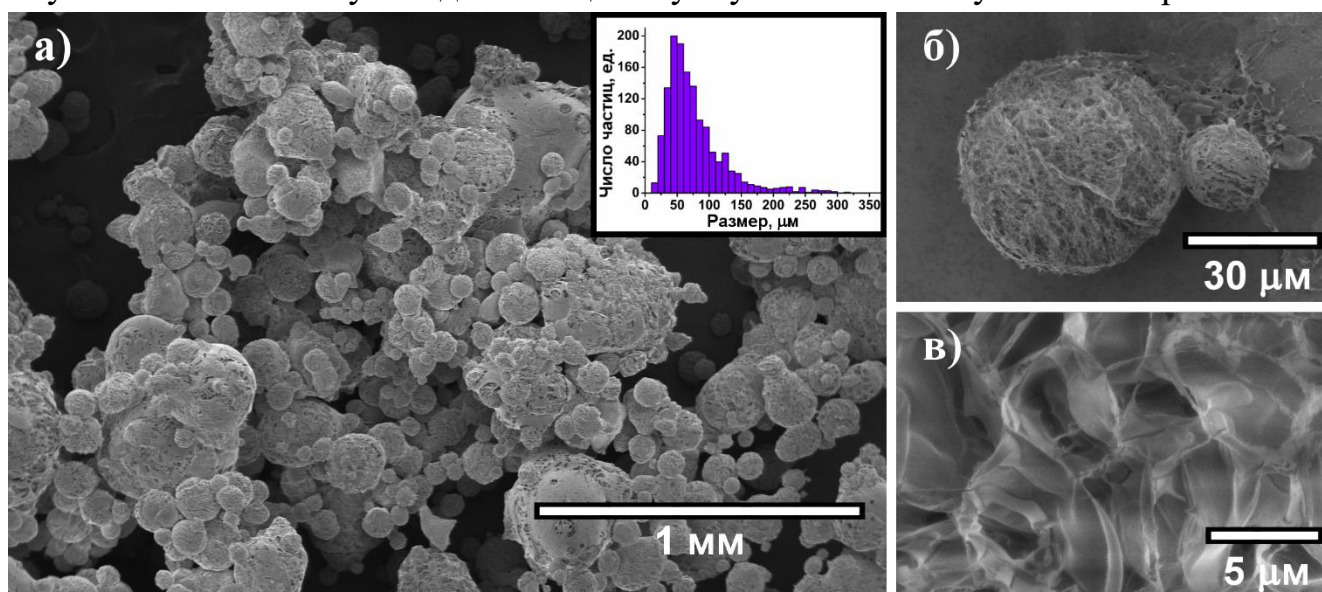


Рисунок 13. Изображения растровой электронной микроскопии (РЭМ) во вторичных электронах высокопористых частиц хитозана при различном увеличении

маслах даже при крайне низком содержании наполнителя (≤ 1 масс.%). Суспензии на основе силиконового масла с бóльшим содержанием наполнителя демонстрируют более высокое седиментационное отношение: 0,98; 0,94 и 0,84 для 0,1; 0,5 и 1,0 масс.% суспензий соответственно (рис. 14а). Концентрация частиц 0,1 масс.% ниже порога перколяции, что подтверждается реологическими тестами и обуславливает сниженную устойчивость. Для суспензий на основе оливкового масла наблюдается качественно близкий результат при концентрации частиц 1,0 масс.% – седиментационное отношение составляет $>0,90$ (рис. 14б). При более низком содержании наполнителя седиментационное отношение в оливковом масле оказывается ниже, чем в силиновом масле. В ходе эксперимента частицы образуют устойчивый перколяционный кластер и высокое седиментационное отношение связано с низкой плотностью частиц наполнителя и проникновением молекул дисперсионной среды в поры частиц. При этом чем выше концентрация частиц, тем более устойчивая фаза образуется в суспензии. Столь высокая стабильность является одним из рекордных результатов в мире и превосходит многие составы, рассмотренные в литературе.

В электрическом поле реологическое поведение суспензий независимо от типа дисперсионной среды демонстрирует яркий электрореологический эффект: напряжение сдвига и значения предела текучести резко увеличиваются, вязкость возрастает на несколько порядков и плавно уменьшается с увеличением скорости сдвига. Суспензии на основе силиконового масла устойчивы в широком диапазоне электрических полей и демонстрируют устойчивый отклик до напряжённости поля не менее 7 кВ/мм. Величина предела текучести при этом достигает ~ 540 Па для 1,0 масс.% суспензии (рис. 15а). Полученные значения предела текучести чрезвычайно высоки и значительно превышают ранее полученные результаты для суспензий обычного хитозана, частиц с высоким характеристическим отношением, а также оксида титана со структурой ядро-оболочка, которые квалифицируются как гигантские электрореологические жидкости. Суспензии в оливковом масле проявляют несколько иное поведение: критическое значение пробоя электрического поля зависит от содержания наполнителя. Так, рабочий диапазон электрического потенциала уменьшается с увеличением концентрации хитозана: суспензии 0,1 и 0,2 масс.% устойчивы в

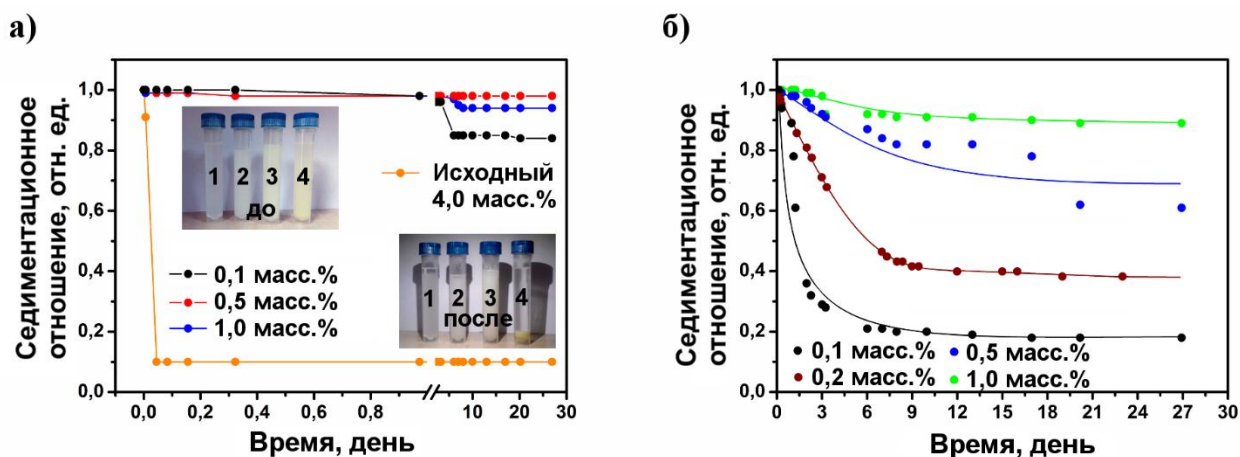


Рисунок 14. Седиментационное отношение суспензий высокопористых частиц хитозана по сравнению с частицами исходного хитозана в силиновом (а) и оливковом (б) масле при различной концентрации

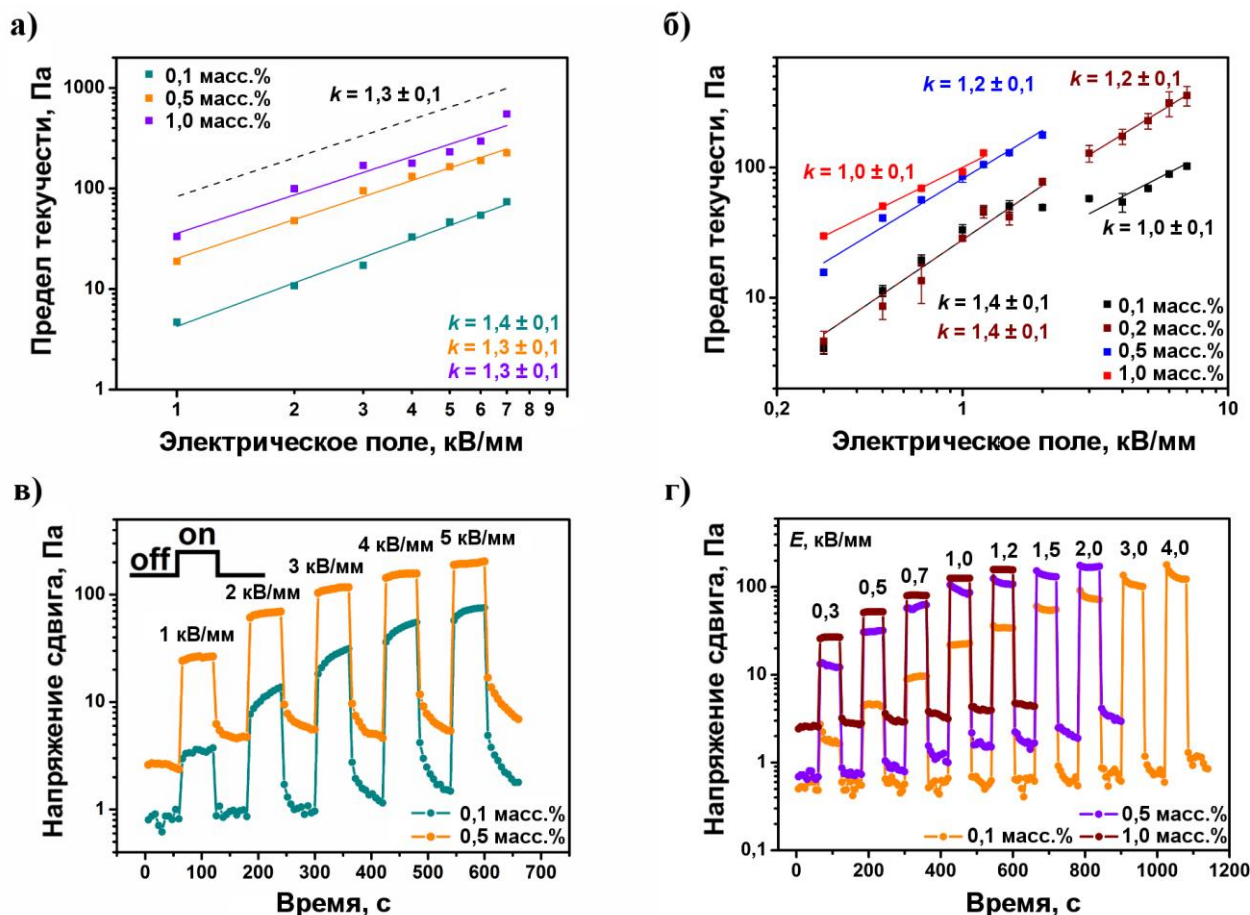


Рисунок 15. Зависимость статического предела текучести от напряжённости электрического поля в двойных логарифмических координатах (а,б) и изменение напряжения сдвига во времени при переключении электрического поля (в,г) для суспензий высокопористых частиц хитозана в силиконовом (а,в) и оливковом (б,г) масле при различной концентрации. Данные на (в,г) получены при постоянной скорости сдвига 1 с^{-1}

электрических полях до 7 кВ/мм, при этом верхний предел напряжённости поля снижается до 2 и 1,2 кВ/мм для 0,5 и 1,0 масс.% суспензий соответственно. Значения предела текучести от напряжённости электрического поля показывают линейную зависимость в двойных логарифмических координатах. Для суспензий на основе силиконового масла наклон слабо зависит от концентрации и принимает значения $1,3-1,4 \pm 0,1$ (рис. 15а), что близко к значению для суспензий α -хитина (см. рис. 12а). Для жидкостей на основе оливкового масла зависимость в диапазоне напряжённостей поля от 0 до 1,2 кВ/мм меняет наклон от 1,4 до 1,0 с увеличением концентрации наполнителя. Причём более сложное поведение демонстрируют суспензии 0,1 и 0,2 масс.%. На зависимостях можно выделить две области: на первом участке до 1,2 кВ/мм наклон составил $1,4 \pm 0,1$ и при увеличении напряжённости поля изменяется до $\sim 1,2-1,0 \pm 0,1$, как и у суспензий с более высокими концентрациями (рис. 15б). Такое поведение может быть связано с насыщением поляризации и структурными изменениями, указывающими на переход от одного механизма к другому. Причины такой концентрационной зависимости связаны с электрофизическими свойствами дисперсионных сред. Суспензии обладают стабильным откликом на внешний стимул в режиме включения/выключения электрического поля (рис. 15в,г). При включении электрического поля напряжение сдвига для всех исследуемых жидкостей мгновенно увеличивается и быстро спадает при снятии потенциала. Для

суспензий на основе силиконового масла увеличение рабочей напряжённости электрического поля приводит к росту гистерезиса сдвиговых напряжений после его выключения (рис. 15в), что вероятно связано с процессами агрегации: отдельные частицы поляризованы и образуют или упрочняют перколяционную сетку, при отключении поля структура разрушается не на отдельные частицы, а на вторичные агрегаты, которые затем поляризуются как единое целое и быстрее формируют колончатую структуру. Отметим, что при переходе от 0,5 до 1,0 масс.% частиц наполнителя в суспензии наблюдается увеличение начального значения напряжения сдвига (без электрического поля, рис. 15г). Такой скачок подтверждает концентрацию порога перколяции и появление предела текучести. Гистерезис напряжения сдвига при отключении поля обусловленный релаксацией структуры, заметно меньше для суспензий в оливковом масле, чем в силиконовом, при этом наиболее полно структура релаксирует при наименьшей концентрации исследуемых жидкостей. Величина напряжения сдвига после эксплуатации не намного превышает исходный уровень. Таким образом, суспензии пористых частиц хитозана, как в силиконовом, так и в оливковом масле, могут быть использованы для потенциальных практических применений в циклическом режиме, что является одним из преимуществ исследуемых жидкостей.

Значения предела текучести жидкостей в силиконовом масле слабо зависят от температуры (рис. 16а). Однако, с ростом температуры наблюдается увеличение значений тока утечки, что при 50 °С приводит к электрическому пробое и сокращению рабочего диапазона напряжённостей электрического поля до 3 кВ/мм. Значения статического предела текучести определяются прочностью структуры, сформированной в электрическом поле, которая, в свою очередь, в основном определяется силой поляризации и тепловым движением частиц. Средний размер частиц пористого хитозана составляет 50-60 мкм (рис. 13), что ограничивает их броуновское движение в суспензии. Прочность структуры в суспензии определяется контактами между отдельными полимерными частицами

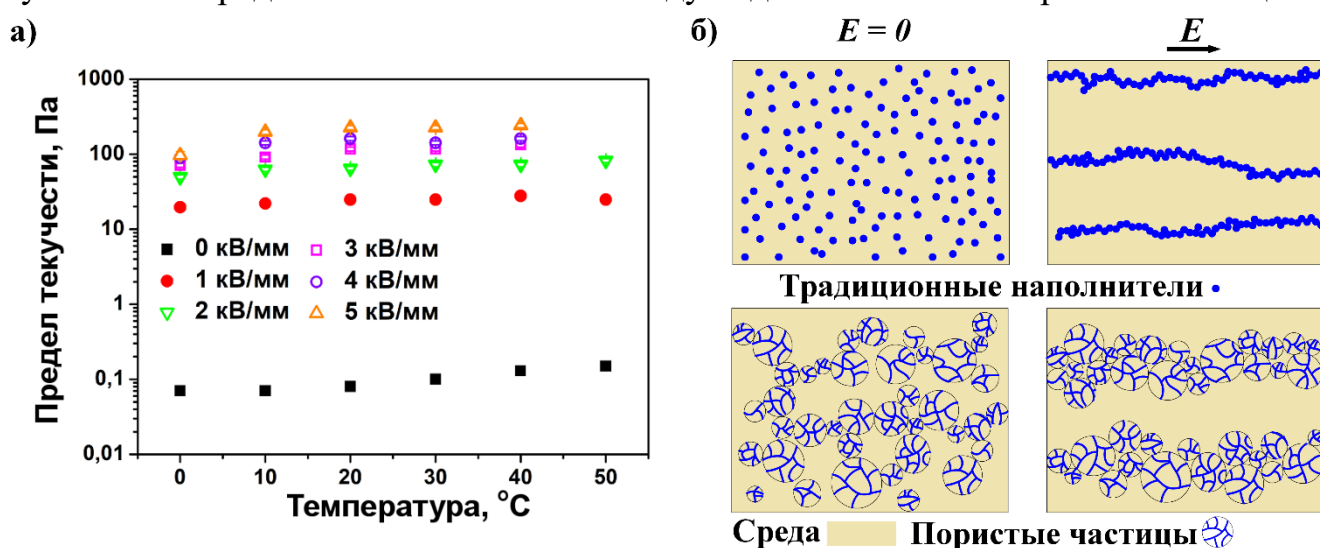


Рисунок 16. Зависимость статического предела текучести 1 масс.% суспензий высокопористых частиц хитозана в силиконовом масле при различных напряжённостях электрического поля от температуры (а). Эскиз, иллюстрирующий процессы структурирования наполнителя под действием электрического поля для жидкости со сферическими частицами и наполненной высокопористыми частицами хитозана (б)

и в статическом случае эффект вязкости среды оказывает слабое влияние. Структурная организация дисперсной фазы в коллоидном растворе связана с балансом сил отталкивания и притяжения (когезия). Влияние электрического поля приводит к диполь-дипольным взаимодействиям между пористыми частицами, приводящим к образованию колончатых структур, которые отвечают за появление предела текучести, увеличение вязкости и упругую составляющую образцов. Когда электрическое поле выключается, структура релаксирует, и снова взаимодействия становятся только когезионными. Развитая пористая структура выступает в качестве предварительно сформированного шаблона: внутренняя структура стенок из полимера образует прочную связанную сеть, а слабыми остаются только контакты между макрочастицами, что выгодно отличает высокопористый наполнитель от традиционных твёрдых частиц (рис. 16б). Образование протяжённых ориентированных структур в электрическом поле было подтверждено и методом МУРР.

Поляризация частиц наполнителя является основной движущей силой электрореологического эффекта. С точки зрения диэлектрической поляризации пористые частицы хитозана можно описать как композиционный материал, состоящий из полимерных стенок и пор, заполненных дисперсионной средой. Таким образом, его можно рассматривать как разрыв в твёрдом диэлектрике и описать поляризацией Максвелла-Вагнера-Силларса. Пик диэлектрических потерь исследуемых суспензий находится в области низких частот и не отображается на частотных зависимостях мнимой части диэлектрической проницаемости. Увеличение концентрации хитозана приводит к почти пропорциональному увеличению статической диэлектрической проницаемости и силы релаксации. Более короткое время релаксации в суспензиях с высокой концентрацией хитозана, скорее всего, связано с увеличением вклада наведённой поляризации, обусловленной проводимостью хитозана, и появлением перколяционной сетки. С ростом температуры максимум диэлектрических потерь смещается в область высоких частот. Энергия активации составила $0,36 \pm 0,01$ и $0,26 \pm 0,01$ эВ для проводимости и диэлектрической релаксации соответственно. Различия в значениях обусловлены вкладом проводимости дисперсионной среды в энергию активации проводимости, в то время как энергия активации диэлектрической релаксации определяется лишь проводимостью частиц. Повышение температуры приводит к снижению времени и увеличению силы релаксации, что согласуется с соответствующим возрастанием значений предела текучести. Электрореологическое поведение суспензий исследовали в постоянном электрическом поле, поэтому в статическом случае (в 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 более низкой напряжённости поля.

Глава 6 посвящена регулированию свойств электрореологических жидкостей за счёт создания композиционных наполнителей на основе пористых частиц хитозана. Хитозан способен восстанавливать ионы серебра в растворе с образованием наночастиц, что обуславливает возможность допирования. Так, были рассмотрены два простых метода модификации частиц хитозана: первый

заключается в получении высокопористых композиционных частиц хитозана с наночастицами целлюлозы из дисперсии, второй в допировании частиц *in situ* серебром, восстановленным из раствора. Оба подхода должны изменить электрофизические характеристики частиц наполнителя и величину электрореологического отклика их суспензий. Важным параметром является равномерное распределение допирующих частиц в структуре полимерного наполнителя, поэтому принципиальным становится аспект роста и агломерации наночастиц серебра в маточном растворе. Процесс образования наночастиц изучали методами УФ-спектрофотометрии и крио-ПЭМ. На УФ-спектрах растворов после суток созревания при 60 °С наблюдается специфический максимум в области 420 нм, соответствующий поверхностному плазмонному резонансу наночастиц серебра: чем выше содержание наночастиц в растворе, тем выше интенсивность максимума. На ранних стадиях восстановления дисперсия наночастиц обладает высокой полидисперсностью и низкой оптической плотностью. Интенсивность пика увеличивается для всех образцов во времени, а полидисперсность частиц уменьшается. С увеличением концентрации соли серебра (AgNO_3) в растворе снижается восстановительный потенциал хитозана, что приводит к более раннему замедлению процесса: отклонение от линейного роста наблюдается при близком соотношении хитозана и серебра уже в первые дни. Нативная структура раствора хитозана в разные периоды восстановления наночастиц серебра визуализирована методом крио-ПЭМ (рис. 17): видно образование наночастиц уже в первые сутки после приготовления растворов, количество частиц невелико, однако наблюдаются единичные частицы с редкими агломератами из нескольких частиц. Аналогичная картина характерна и при увеличении концентрации серебра в растворе: при соотношении хитозана и серебра 1/1,04 в первые сутки после приготовления раствора образуется достаточно большое количество полидисперсных наночастиц и иногда агломератов (рис. 17в). На 7-й день после приготовления растворов наблюдается формирование агрегатов, похожих на малину, наряду с отдельными частицами (рис. 17б,г). Отметим значительно меньше число индивидуальных частиц в растворе с низким содержанием серебра. Так, на основании данных УФ спектроскопии и крио-ПЭМ, формирование высокопористых частиц проводили на пятые сутки после приготовления растворов во избежание образования большого количества агрегатов и для получения более однородного распределения наночастиц серебра в матрице хитозана. Таким образом, были получены четыре типа полимерных

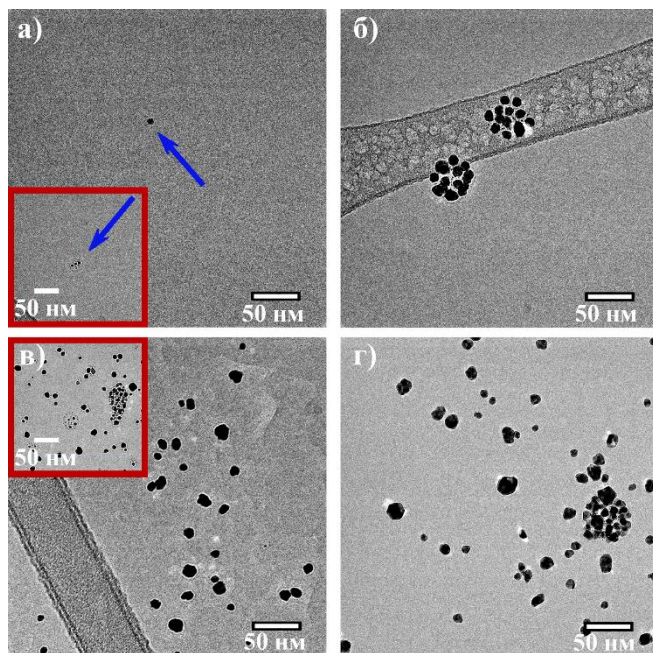


Рисунок 17. Крио-ПЭМ изображения дисперсий хитозан/серебро состава 1/0,10 (а,б) и 1/1,04 (в,г) через 1 (а,в) и 7 (б,г) суток после нагрева при 60 °С. На вставках (а) и (в) показаны агломераты наночастиц

частиц, отличающихся соотношением хитозана и серебра (1/0,10; 1/0,21; 1/0,52 и 1/1,04).

Морфология частиц изменяется в зависимости от состава. Для всех типов частиц характерно образование высокопористого полимерного каркаса (рис. 18). Однако, при низкой концентрации AgNO_3 в исходном растворе формируется более «рыхлая» фуллерено-подобная структура с большим количеством пор микронного размера (рис. 18а,б). Структура частиц хитозана становится более плотной с увеличением концентрации серебра и содержит большее количество пор, но меньших размеров (рис. 18в,г). Средний размер частиц, независимо от состава, составляет $116 \pm 15 \mu\text{m}$, что превышает ранее полученные результаты для частиц чистого хитозана почти в два раза (см. рис. 13) и связано со снижением вязкости исходного раствора за счёт кислотного гидролиза хитозана и увеличением размера капель при распылении. Насыпная плотность увеличивается с содержанием серебра. Возможной причиной структурных отличий является различный механизм кристаллизации капель в процессе распыления при формировании частиц: при высокой скорости замораживания количество первичных центров зародышеобразования прямо пропорционально концентрации частиц в растворе, то есть наночастиц серебра – чем меньше наночастиц в растворе, тем меньше центров кристаллизации, тем крупнее образующиеся кристаллиты растворителя и, как следствие, более рыхлая структура пористых частиц хитозана. На изображениях оптической микроскопии замороженных частиц (рис. 18д,е) отчётливо видно формирование ячеистой структуры и микрофазное разделение компонентов раствора внутри частицы. Размеры зёрен

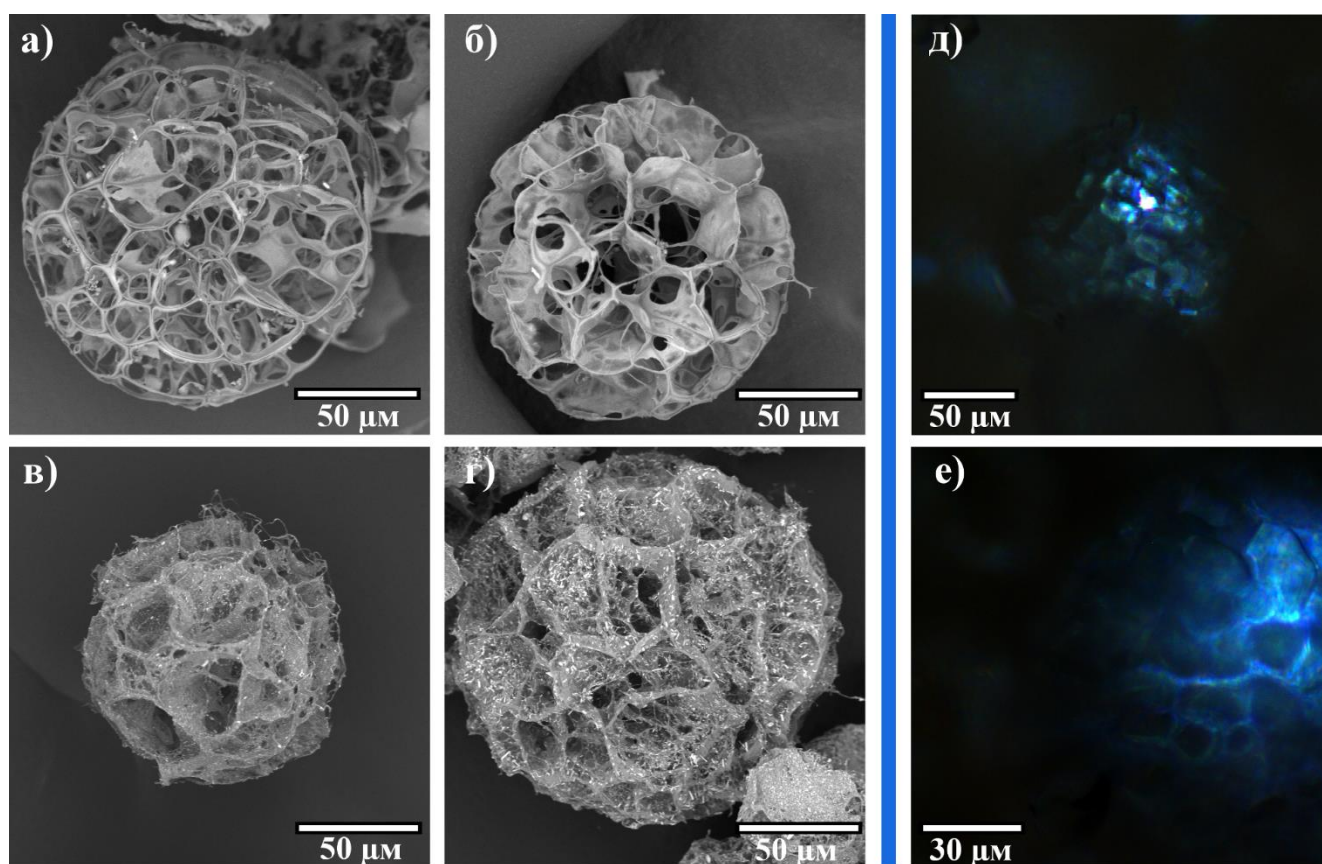


Рисунок 18. Изображения РЭМ пористых частиц хитозана, допированных наночастицами серебра состава 1/0,10 (а), 1/0,21 (б), 1/0,52 (в) и 1/1,04 (г). Типичные изображения оптической микроскопии в скрещенных полароидах замороженных частиц при различном увеличении

хорошо коррелируют с размером макропор в лиофильно высушенных частицах.

Далее перейдём к рассмотрению морфологии композиционных частиц, допированных целлюлозой. Исходный порошок целлюлозы представляет собой волокна микронного размера, которые разрушаются при диспергировании в воду до индивидуальных нанокристаллов с высоким характеристическим отношением (рис. 19а). При лиофилизации композиционных частиц с небольшим содержанием целлюлозы (составы 0,01/1 и 0,1/1) формируются полидисперсные, преимущественно сферические частицы с высокой пористостью (рис. 19б,в). При увеличении содержания целлюлозы морфология частиц нарушается, среди хитозановой матрицы наблюдаются крупные микроволокна, число которых возрастает с концентрацией (рис. 19г,д). Так, чем выше содержание целлюлозы в матричном растворе для формования частиц, тем хуже удаётся диспергировать целлюлозу до индивидуальных нанокристаллов. Проблема гомогенизации целлюлозы отражается в нарушении морфологии частиц наполнителя и, при высоких концентрациях, приводит к разрушению структуры наполнителя в суспензии. Так, в жидкостях, наполненных частицами с соотношением целлюлозы к хитозану 1/1, 2/1 и 5/1 присутствуют одновременно несколько типов частиц: бесформенные пористые фрагменты хитозана, микроволокна и нанокристаллы целлюлозы, что находит отражение как в реологических, так и седиментационных свойствах суспензий.

Метод МУРР является хорошим инструментом для анализа структурной организации наноразмерных объектов: для порошков хитозана с наночастицами серебра в двойном логарифмическом масштабе на кривых рассеяния

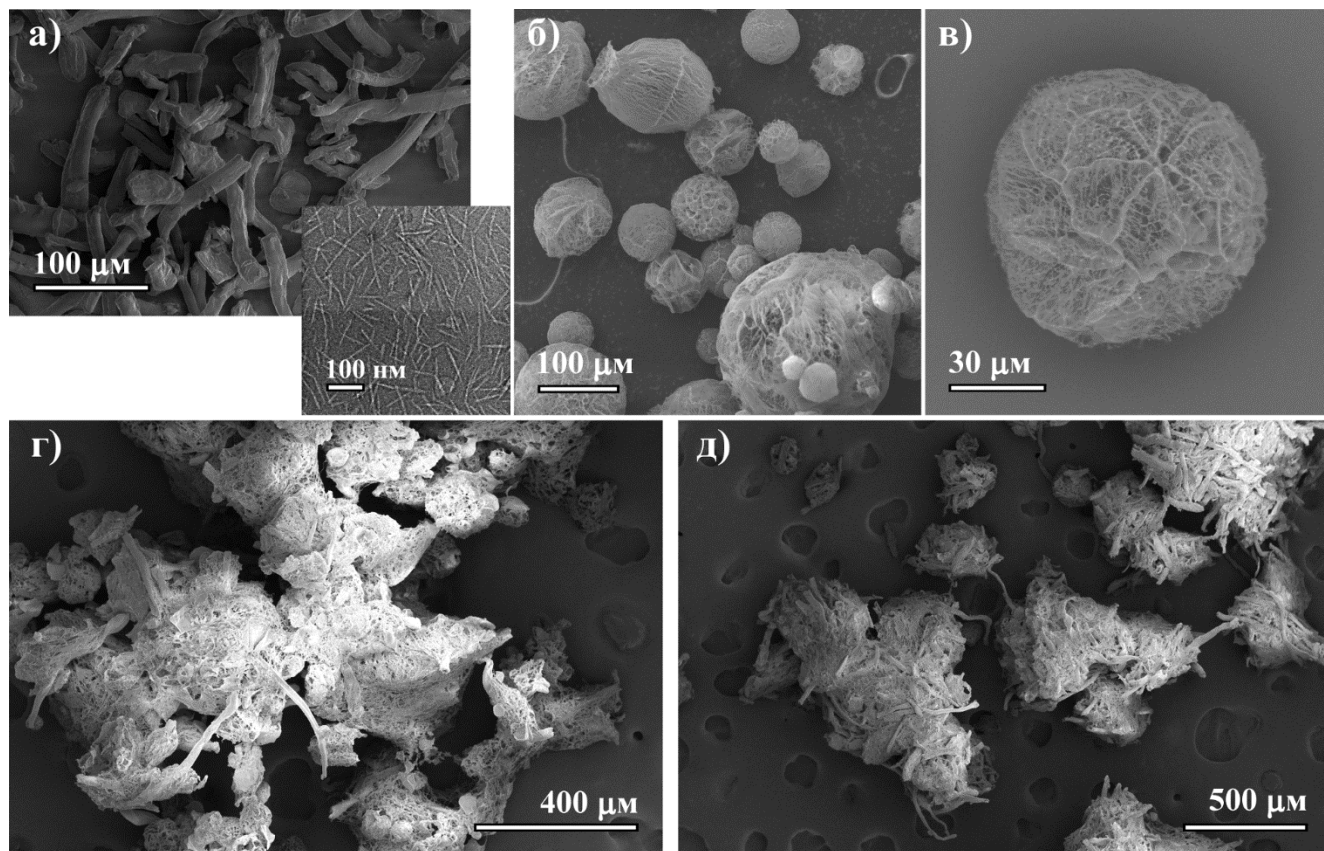


Рисунок 19. Изображения РЭМ исходных частиц целлюлозы (а), пористых композиционных частиц наноцеллюлоза/хитозан состава 0,1/1 (б,в), 2/1 (г) и 5/1 (д). На вставке (а) приведена микрофотография ПЭМ 0,1 масс.% суспензии наноцеллюлозы в воде

протяженный линейный участок указывает на фрактальную структуру рассеивающего объекта и позволяет оценить морфологию как внешней, так и внутренней поверхности полимерных стенок (рис. 20а). Наклон (k) близок к $-3,7$, что хорошо коррелирует с ранее полученным результатом для частиц чистого пористого хитозана и указывает на поверхностный тип фрактала размерностью 2,3; то есть на гладкую поверхность с небольшой шероховатостью, которая соответствует сегрегации полимера в стенки макропор вследствие кристаллизации растворителя при замораживании. Кроме того, на кривых появляется слабо выраженный максимум в области $0,15-0,40 \text{ нм}^{-1}$ при увеличении содержания серебра в составе наполнителя. Очевидно, максимум связан с включением в структуру стенок полимера наночастиц, расстояние между рассеивающими объектами $d \approx 25 \text{ нм}$. Седиментационное отношение 1 масс.% суспензий, наполненных частицами хитозана с различным содержанием серебра достигает постоянного значения в течение примерно месяца для всех образцов (рис. 20б). Удивительно, что значение конечного седиментационного отношения увеличивается с ростом отношения серебра к хитозану в составе частиц, так как доля хитозана, а значит, и количество пористых частиц при этом уменьшается: чем больше серебра в составе частиц, тем больше масса и тем меньшее количество частиц содержится в суспензии при одной концентрации. Такое необычное поведение можно объяснить достаточно тривиально, а именно разной структурой (и плотностью) исследуемых частиц.

Структурные особенности композиционных наполнителей с целлюлозой определяют седиментационную устойчивость суспензий – жидкости, содержащие композиционные наполнители состава 0,01/1 и 0,1/1 сохраняют высокую устойчивость, отношение составляет $>0,95$. Наихудшей устойчивостью обладают суспензии с наполнителем состава 5/1: седиментационное отношение резко снижается и достигает постоянного значения $\sim 0,18$. Суспензии, наполненные композиционными частицами состава 1/1 и 2/1 занимают промежуточное положение по устойчивости: отношение достигает постоянного значения $\sim 0,30$ (рис. 21а). Очевидно, что образцы с высоким содержанием целлюлозы в составе наполнителя менее устойчивы к седиментации из-за разрушения пористой структуры хитозана и присутствия крупных микрофибрилл. Анализ зависимости

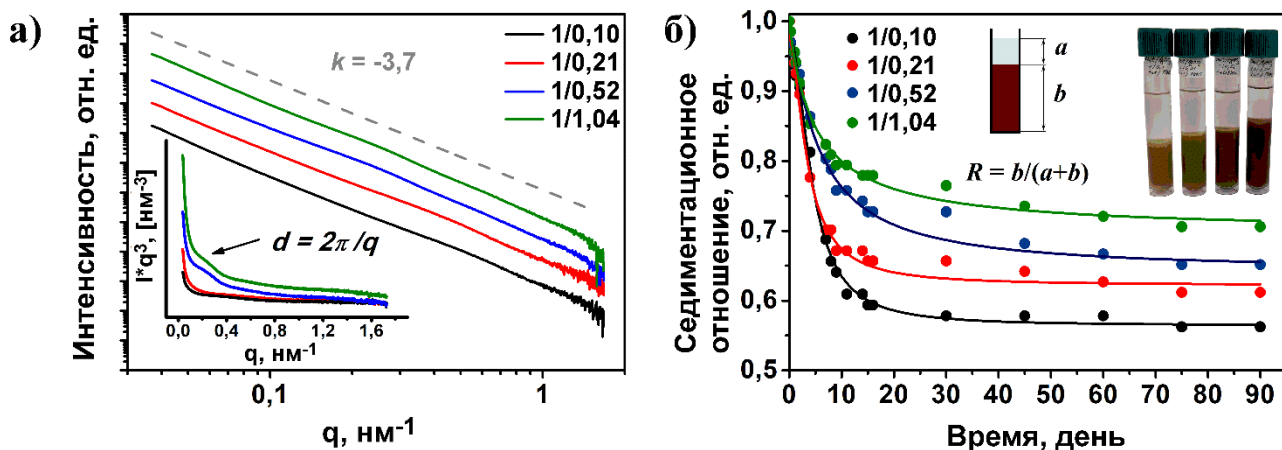


Рисунок 20. Кривые МУРР (а) высокопористых частиц хитозана, допированных различным количеством наночастиц серебра и изменение седиментационного отношения их 1 масс.% суспензий в силиконовом масле (б)

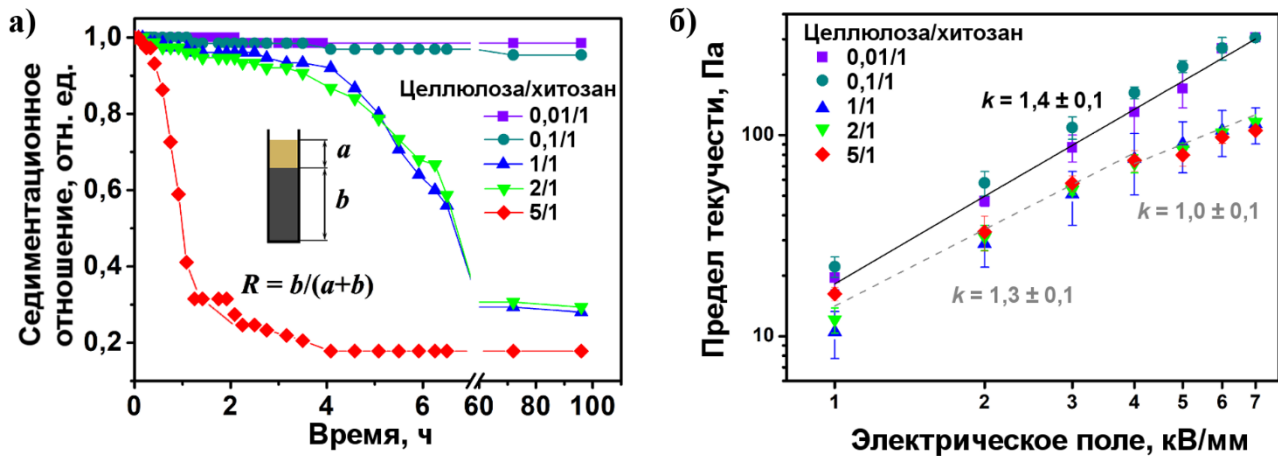


Рисунок 21. Седиментационное отношение (а) и зависимость статического предела текучести от напряжённости электрического поля в двойных логарифмических координатах (б) 1 масс.% суспензий композиционных частиц хитозана с целлюлозой в силиконовом масле

статического предела текучести от напряжённости электрического поля в двойных логарифмических координатах показывает различный механизм электрореологического эффекта суспензий в зависимости от состава наполнителя (рис. 21б): жидкости, содержащие композиционные 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 напряжённостей электрического поля, при увеличении концентрации целлюлозы в составе частиц характер зависимости изменяется – для наполнителей состава 1/1, 2/1 и 5/1 значение снижается от 1,3 до 1,0 при напряжённости поля ≥ 4 кВ/мм, что свидетельствует об изменении механизма эффекта и его более комплексной природе. Отметим также более высокие значения предела текучести для суспензий, наполненных композиционными частицами с небольшим содержанием целлюлозы.

Далее более подробно остановимся на реологическом поведении суспензий, наполненных композиционными частицами хитозана с серебром. Наблюдаемые различия в структуре частиц (см. рис. 18) отражаются на электрореологическом поведении суспензий (рис. 22а): без электрического поля напряжение сдвига возрастает с увеличением скорости сдвига для всех образцов и при скорости сдвига выше 10 с^{-1} кривые течения совпадают, а при меньших скоростях сдвига наблюдается отклонение от линейной зависимости, характер течения меняется. Значения напряжения сдвига при низкой скорости сдвига выше для суспензий с высоким содержанием серебра, что указывает на более упругую реакцию материала. Такой эффект обусловлен более плотной структурой пористых частиц наполнителя с более высоким отношением серебра к хитозану. Поведение образцов меняется под действием электрического поля: на кривых течения появляется плато в области малых скоростей сдвига ($< 30 \text{ с}^{-1}$), которое расширяется в сторону больших скоростей, а значения сдвиговых напряжений возрастают с увеличением напряжённости электрического поля на несколько порядков – наблюдается переход от вязкого поведения к упругому. Зависимости статического предела текучести от напряжённости электрического поля для всех исследованных жидкостей в двойных логарифмических координатах обладают близким наклоном в пределах $1,2-1,4 \pm 0,1$; что соответствует сложному

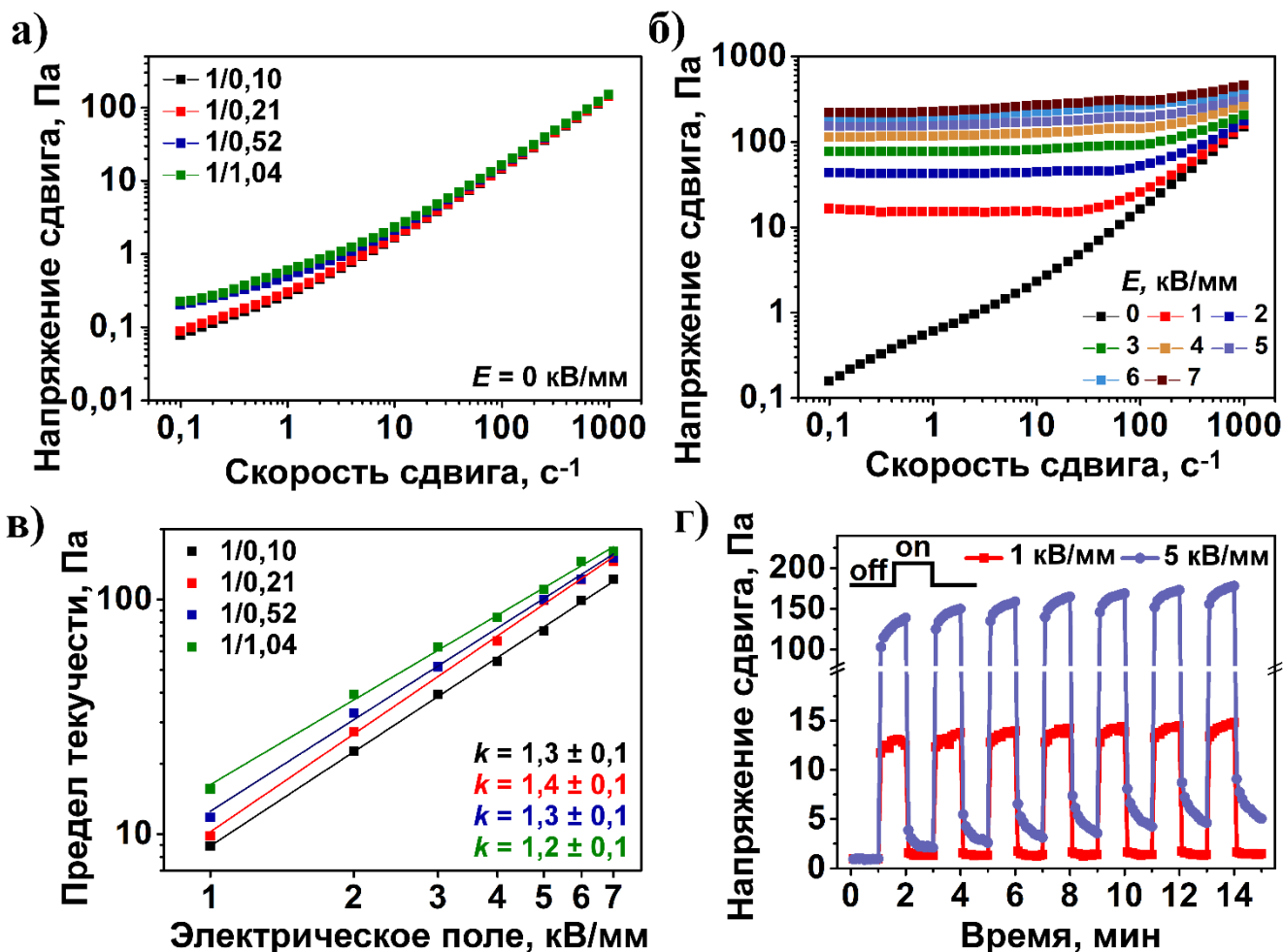


Рисунок 22. Кривые течения 1 масс.% суспензий, наполненных пористыми композиционными частицами хитозана с серебром состава 1/0,10; 1/0,21; 1/0,52 и 1/1,04 в силиконовом масле (а). Кривые течения 1 масс.% суспензии, наполненной частицами состава 1/1,04 при различной напряжённости электрического поля (б). Зависимость статического предела текучести от напряжённости электрического поля (в). Напряжение сдвига как функция времени при переключении электрического поля для 1 масс.% суспензии частиц состава 1/1,04 (г), данные получены при скорости сдвига 1 с⁻¹

механизму с участием проводимости наряду с поляризацией. Так, допирование наночастицами серебра не влияет на характер электрореологического отклика. Соответствующие значения плотности тока утечки во время реологических измерений возрастают с увеличением напряжённости электрического поля и содержания серебра в составе композиционного наполнителя, однако не превышают 4 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$. В режиме включения/выключения поля суспензии демонстрируют стабильность отклика как при малой (1 кВ/мм), так и при высокой (5 кВ/мм) напряжённости поля. При включении поля наблюдается резкий скачок напряжения сдвига с соответствующей быстрой релаксацией при снятии потенциала. Важно отметить, что независимо от напряжённости поля наблюдается небольшой рост значений с течением времени, а также гистерезис и длительность процесса релаксации во времени при большой напряжённости поля. При снятии электрического поля остаточное напряжение сдвига после нескольких циклов составляет ~ 5 Па, что свидетельствует о релаксации структуры не на отдельные частицы, а на вторичные агломераты, которые затем поляризуются в целом и быстрее образуют перколяционную структуру, аналогично суспензиям некомпозитных высокопористых частиц хитозана. Тем не менее, с увеличением

времени релаксации поведение суспензий возвращается к исходному уровню. Данные ясно показывают возможность циклической работы, обратимость и воспроизводимость характеристик электрореологических жидкостей даже в электрических полях высокой напряжённости.

В случае композиционных частиц хитозана с целлюлозой в виду сложного состава и разнообразной морфологии наполнителя (возможного одновременного присутствия в суспензии наночастиц и микроволокон целлюлозы, а также пористых полимерных структур) анализ диэлектрических спектров суспензий этого типа наполнителей затруднён и не имеет большого смысла. Поэтому в данном случае остановимся на сравнении значений электрофизических характеристик суспензий, наполненных частицами различного состава, при низкой частоте (Табл. 2).

Таблица 2. Электрофизические характеристики 1 масс.% суспензий композиционных частиц хитозана с целлюлозой различного состава в силиконовом масле при частоте 1 Гц

Состав наполнителя, целлюлоза/хитозан	0,01/1	0,1/1	1/1	2/1	5/1
Диэлектрическая проницаемость, отн. ед.	4,94	3,83	3,02	3,25	4,03
Проводимость *10 ¹³ , См/см	11,4	8,12	1,62	2,55	2,98

Значения проходят через минимум при составе наполнителя 1/1. Высокие значения проводимости и диэлектрической проницаемости при низком содержании целлюлозы обусловлены преимущественно пористой разветвлённой структурой хитозана низкой плотности за счёт того, что поверхностная проводимость в полимерах существенно превышает объёмную. 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. Значения диэлектрической проницаемости и проводимости всех исследуемых суспензий оказались выше, чем у дисперсионной среды, что и обуславливает электрореологический отклик жидкостей.

Значения частотной зависимости проводимости суспензий хитозана, допированного серебром, в силиконовом масле нелинейно возрастают с увеличением содержания серебра в составе наполнителя (рис. 23): низкочастотная проводимость увеличивается на 20% при увеличении отношения хитозана к серебру от 1/0,10 до 1/0,52, а затем возрастает почти на 300% при концентрации 1/1,04; что свидетельствует о приближении к порогу перколяции для серебросодержащих наночастиц в пористом хитозане. Все жидкости демонстрируют явные пики диэлектрической релаксации в измеренном диапазоне частот. На спектрах можно различить два релаксационных процесса обусловленных поляризацией частиц дисперсной фазы. Первый пик находится в килогерцовой области спектров и связан с поляризацией индивидуальных частиц наполнителя. Второй процесс релаксации имеет неразрешенный пик диэлектрических потерь в низкочастотной области за пределами диапазона измерений и соответствует поляризации всего образца, то есть коллоидной структуры, образованной пористыми частицами. Важно отметить, что поляризация и релаксация наночастиц серебра – чрезвычайно быстрый процесс, который должен наблюдаться в области очень высоких частот, и также находится вне диапазона измерения. Таким образом, нельзя выделить поляризацию

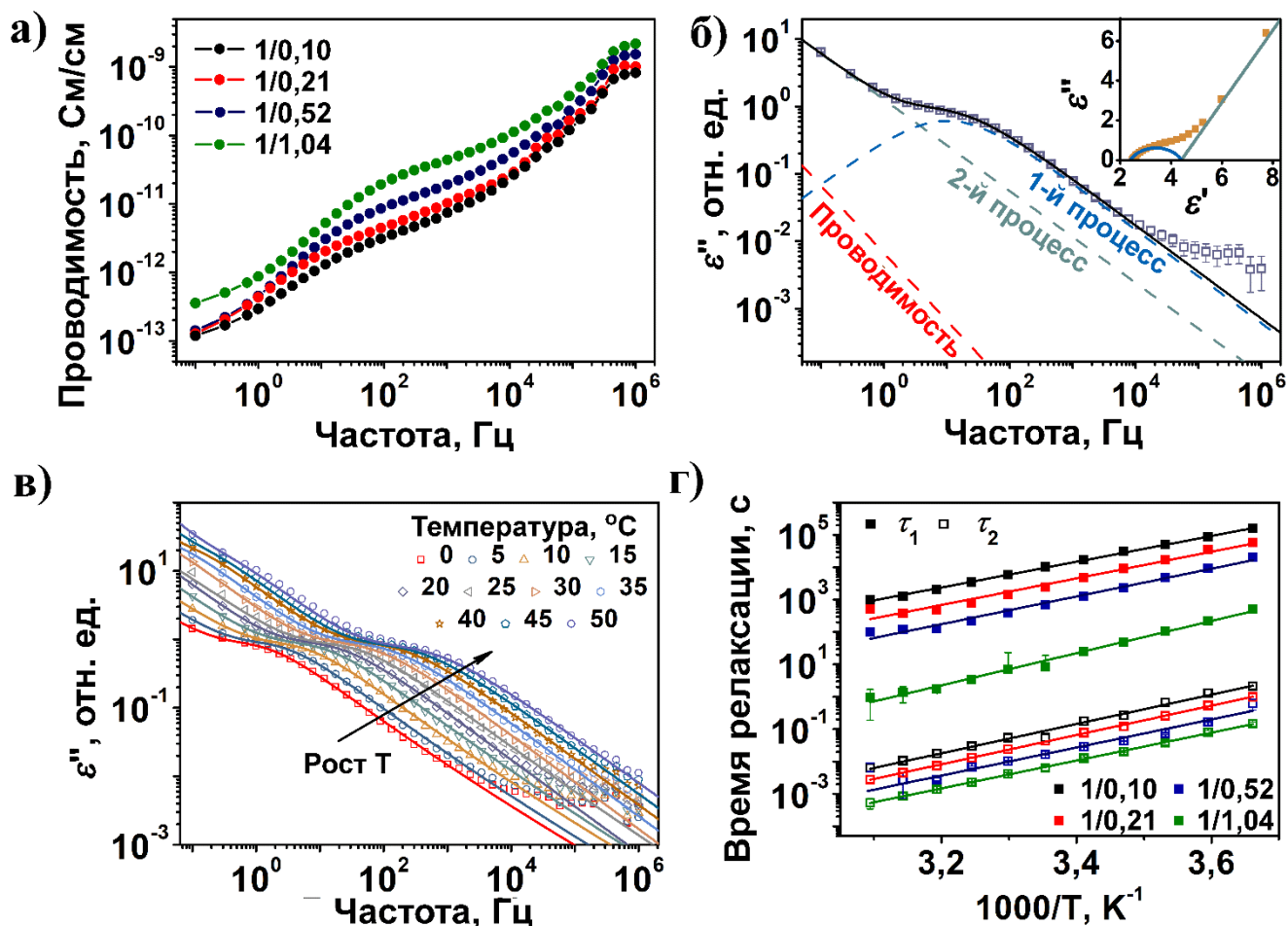


Рисунок 23. Частотная зависимость проводимости (а) для суспензий, наполненных композиционными частицами хитозана с серебром состава 1/0,10; 1/0,21; 1/0,52 и 1/1,04. График деконволюции частотной зависимости мнимой составляющей диэлектрической проницаемости (б). На вставке приведена диаграмма Коула-Коула представленного спектра. Частотная зависимость диэлектрических потерь при различных температурах для суспензии, наполненной частицами состава 1/1,04 (в). Время релаксации как функция обратной температуры (г)

наночастиц серебра в структуре пористого полимерного наполнителя, но можно анализировать эффекты, связанные с влиянием серебра на поляризацию наполнителя в целом. Чтобы разделить два наблюдаемых перекрывающихся процесса релаксации и обеспечить количественный анализ, диэлектрические спектры анализировали путём комбинации двух релаксаций Коула-Коула и проводимости на постоянном токе (рис. 23б). Релаксационный пик в килогерцовой области выявляется для всех образцов и особенно хорошо выражен для суспензии, наполненной частицами состава 1/1,04. Однако для жидкостей, наполненных чистыми частицами высокопористого хитозана, такой пик ранее не регистрировали, что, по-видимому, свидетельствует о значительно повышенной поляризации серебросодержащих частиц. Согласно предложенному электрореологическому механизму, скорость поляризации важна для сохранения колончатых структур, образованных частицами – для высокого электрореологического отклика требуется время релаксации 10^{-3} - 10^{-6} с, а также высокая сила диэлектрической релаксации. Слишком малое время релаксации не приводит к подходящей поляризации частиц в потоке, а слишком большое время релаксации может вызывать отталкивающее взаимодействие между частицами.

Суспензия, наполненная частицами состава 1/1,04 имеет наиболее предпочтительные электрофизические параметры: увеличение содержания серебра приводит к росту силы диэлектрической релаксации отдельных частиц (2 процесс) с 1,1 до 1,9, что является существенным изменением. С температурой пик диэлектрических потерь суспензий смещается в коротковолновую область спектра за счёт термической активации процесса релаксации (рис. 23в). Увеличение содержания серебра приводит к почти пропорциональному увеличению силы диэлектрической релаксации и уменьшению энергии активации (Табл. 3.)

Таблица 3. Значения энергии активации релаксации поляризационных процессов для суспензий, наполненных композиционными частицами хитозана с серебром состава 1/0,10; 1/0,21; 1/0,52 и 1/1,04

Состав наполнителя, хитозан/серебро	1/0,10	1/0,21	1/0,52	1/1,04
E_a 1 процесса, эВ	$0,34 \pm 0,01$	$0,35 \pm 0,01$	$0,37 \pm 0,02$	$0,43 \pm 0,004$
E_a 2 процесса, эВ	$0,39 \pm 0,01$	$0,39 \pm 0,003$	$0,34 \pm 0,01$	$0,37 \pm 0,003$

Полученная температурная зависимость в координатах Аррениуса и порядок величины энергий активации предполагают прыжковый механизм, а не ионный, на который обычно влияет молекулярная подвижность.

В последней части диссертации проведена оценка эффективности исследованных материалов и перспектив их применения.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Решение поставленных задач позволило разработать подходы для управления свойствами электрореологических жидкостей с низкой концентрацией наполнителя за счёт контролируемого изменения их состава, структуры, формы и электрофизических свойств наполнителя. Современными экспериментальными методами установлены особенности структурирования различных типов частиц в дисперсиях. Показана высокая эффективность метода диэлектрической спектроскопии при исследовании структурной организации наночастиц в диэлектрических жидких средах.

На основании экспериментальных данных предложен механизм золь-гель перехода в гидрозольх детонационных наноалмазов в зависимости от химического состава поверхностных групп. Методом МУРР обнаружено формирование частицами детонационных наноалмазов разветвлённых фрактальных структур с размерностью $d_m = 1,7 - 2,2$ в жидких дисперсионных средах различной природы (вода, силиконовое и минеральное масла) за счёт несферичности формы частиц и разного (не только по величине, но и по знаку) заряда на различных кристаллографических гранях индивидуальной частицы. Впервые формирование фрактальных структур частицами детонационных наноалмазов было напрямую доказано методом криоэлектронной томографии. Понимание процессов структурной организации гидрозолей детонационных наноалмазов позволило создать электрореологические жидкости на основе силиконового и минерального масел с высокой седиментационной устойчивостью при концентрации наполнителя, составляющей единицы массовых процентов. Выявлены качественные различия реологического поведения суспензий детонационных наноалмазов в силиконовом и минеральном маслах под действием электрического поля в зависимости от типа функциональных поверхностных

групп. Предложено теоретическое объяснение электрофоретического движения карбоксилированных частиц в диэлектрических жидких средах, связанное с взаимодействием карбоксильных групп с молекулами адсорбированной воды и образованием заряда на поверхности наночастиц. Обнаружено существенное влияние размера гидрированных частиц детонационных наноалмазов на их структурную организацию в минеральном масле и электрореологическое поведение суспензий.

На примере слоистых алюмосиликатов с морфологией пластины и трубки, а также наностержней α -хитина показана эффективность применения анизометричных частиц с высоким характеристическим отношением в качестве наполнителей. Исследованы процессы структурной организации частиц монтмориллонита (пластины) и галлуазита (трубки) в жидкой непроводящей матрице под действием электрического и сдвиговых полей. Выявлены различия в структурообразовании частиц в зависимости от формы и типа модификатора. Показана взаимосвязь между эксплуатационными характеристиками электрореологических жидкостей и ориентацией частиц наполнителя. Предложена модель различных структурных состояний анизометричных частиц в суспензии вне и под действием внешних сил. Полученные данные указывают на более высокую эффективность наполнителей с форм-фактором пластины за счёт образования ориентированной структуры по сравнению с трубчатыми частицами. Сравнение результатов структурной организации наполнителей под действием электрического поля при исследовании в жидкой среде и зафиксированных парафиновых плёнках выявило важность именно *in situ* рентгеноструктурных исследований.

Высокая поляризуемость частиц природных полисахаридов и анизометрия формы определили перспективность работы с надмолекулярной структурой хитина и хитозана, что привело к созданию суспензий, обладающих существенным электрореологическим откликом. Использование в качестве дисперсной фазы высокопористых микрочастиц хитозана позволило выявить ключевую роль перколяционного механизма для получения суспензий с высокой седиментационной устойчивостью и существенным изменением значений предела текучести под действием электрического поля при низкой концентрации дисперсной фазы (1 масс.%). Молекулы дисперсионной среды проникают в поры наполнителя, и разветвлённая структура частиц выступает в роли предварительно сформированного «жёсткого» каркаса.

Выявлен стабильный отклик электрореологических жидкостей в широком диапазоне температур, а также влияние различных допантов в структуре наполнителя (целлюлозы и серебряных наночастиц) на свойства суспензий. Применение в качестве дисперсионной среды оливкового масла показало принципиальную возможность создания экологически чистых материалов, не наносящих вреда окружающей среде. Впервые показана эффективность наноразмерных наполнителей, склонных к формированию фрактальных структур, а также высокопористых полимерных частиц для применения в электрореологических жидкостях. Исследования электрореологических жидкостей на основе масел различной природы показали роль дисперсионной среды в регулировании свойств стимул-чувствительных материалов.

Таким образом, использование комплексного подхода в исследовании позволило выявить взаимосвязь химической природы, размера и морфологии наполнителей с электрофизическими и электрореологическими свойствами их суспензий в различных диэлектрических средах. Полученные зависимости реологических параметров суспензий от концентрации наполнителя и напряжённости электрического поля позволяют в широком диапазоне регулировать свойства материалов. Разработанные материалы демонстрируют хорошую воспроизводимость эксплуатационных характеристик и могут успешно применяться в качестве альтернативы для используемых сегодня электрореологических жидкостей. Показана принципиальная возможность изменения свойств жидкостей путём варьирования состава наполнителя. Полученные результаты открывают новые возможности создания «умных» материалов с управляемыми физико-химическими свойствами.

Выводы:

1) Разработан подход к управлению свойствами низкоконцентрированных электрореологических жидкостей с контрастным изменением свойств под действием внешнего стимула, связанный с регулированием состава, структуры и электрофизических свойств частиц наполнителя, а также химической природы и вязкости дисперсионной среды. Установлены основные закономерности электрореологического эффекта – статического предела текучести, значений модулей накопления и потерь, а также воспроизводимости реологических параметров, суспензий на основе дисперсионных сред различной природы (силиконового, минерального и оливкового масел), наполненных частицами слоистых алюмосиликатов, детонационных наноалмазов, полисахаридов и их композитов.

2) Объяснена природа золь-гель перехода водных суспензий детонационных наноалмазов при концентрациях, составляющих единицы масс.%, за счёт формирования протяженных фрактальных структур из-за несферичности потенциала вокруг индивидуальной ограниченной частицы. Полученные представления о структурной организации детонационных наноалмазов в жидких средах позволило разработать низкоконцентрированные электрореологические жидкости с концентрацией дисперсной фазы до 4 масс.%, значениями статического предела текучести до 90 Па при напряжённости электрического поля 7 кВ/мм и равновесным седиментационным отношением >95%.

3) Обнаружено, что уменьшение средних размеров частиц детонационных наноалмазов от 5 до 3 нм приводит к снижению электрореологического отклика жидкостей в 1,5 раза, и равновесного седиментационного отношения до 74% из-за возрастающей дефектности огранки частиц и, как следствие, изменения структурной организации. Карбоксилирование поверхности детонационных наноалмазов приводит к электрофоретическому движению частиц под действием электрического поля в жидких диэлектрических средах, ключевую роль играет способность функциональной группы к диссоциации в присутствии малых количеств воды.

4) Выявлено, что в электрическом поле суспензии частиц с высоким характеристическим отношением проявляют контрастное изменение реологических свойств за счёт ориентации наполнителя и формирования

перколяционной сетки при более низкой концентрации по сравнению с традиционными изометричными частицами. Применение в качестве наполнителей наночастиц галлуазита, монтмориллонита и α -хитина позволяет регулировать ЭР поведение жидкостей в широком диапазоне: статический предел текучести изменяется до 40, 160, и 220 Па при напряжённости электрического поля до 7 кВ/мм и концентрации 8, 8 и 1 масс.% соответственно.

5) Показано, что ключевую роль в электрореологических свойствах материалов наряду с электрофизическими характеристиками наполнителей играет их надмолекулярная структура и организация в суспензии. Применение микроразмерных наполнителей с высокой пористостью позволило создать высокоэффективные электрореологические жидкости, обладающие значениями статического предела текучести до 540 Па при напряжённости электрического поля 7 кВ/мм и концентрации дисперсной фазы 1 масс.%. Жидкость обладает равновесным седиментационным отношением 98%, а также расширенным рабочим диапазоном температур при сохранении электрореологических характеристик.

Список статей в рецензируемых журналах, опубликованных работ по теме диссертации

1. Stolyarova D.Yu., **Kuznetsov N.M.**, Belousov S.I., Chvalun S.N. Electrorheological behavior of low filled suspensions of highly anisometric montmorillonite particles // *J. Appl. Polym. Sci.* 2019. V. 136. P. 47678 (9).
2. Shvidchenko A.V., Eidelman E.D., Vul' A.Ya, **Kuznetsov N.M.**, Stolyarova D.Yu., Belousov S.I., Chvalun S.N. Colloids of detonation nanodiamond particles for advanced applications // *Adv. Colloid Interface Sci.* 2019. V. 268. P. 64-81.
3. **Кузнецов Н.М.**, Бакиров А.В., Белоусов С.И., Чвалун С.Н. Ориентация частиц слоистых алюмосиликатов с высоким характеристическим отношением под действием электрического поля в парафине // *Доклады Академии наук.* 2019. Т. 486, № 6. С. 663-667.
4. **Kuznetsov N.M.**, Belousov S.I., Bakirov A.V., Chvalun S.N., Kamyshinsky R.A., Mikhutkin A.A., Vasiliev A.L., Tolstoy P.M., Mazur A.S., Eidelman E.D., Yudina E.B., Vul A.Ya. Unique rheological behavior of detonation nanodiamond hydrosols: The nature of sol-gel transition // *Carbon.* 2020. V. 161. P. 486-494.
5. Vdovichenko A.Yu., **Kuznetsov N.M.**, Shevchenko V.G., Belousov S.I., Yudina E.B., Chvalun S.N. The role of charge states in the self-organization of detonation nanodiamonds nanoparticles // *Diam. Relat. Mater.* 2020. V. 107. P. 107903 (8).
6. Malakhova Yu. N., Stupnikov A.A., Chekusova V.P., **Kuznetsov N.M.**, Belousov S.I. Rheological behavior of polydimethylsiloxane Langmuir layers at the air-water interface // *BioNanoSci.* 2020. V. 10. P. 403–408.
7. **Кузнецов Н.М.**, Шевченко В.Г., Белоусов С.И., Чвалун С.Н. Диэлектрические свойства суспензий нанотрубок галлуазита в полидиметилсилоксане // *Журнал физической химии.* 2020. Т. 94, № 2. С. 259-264.
8. **Kuznetsov N.M.**, Zagoskin Y.D., Vdovichenko A.Yu, Bakirov A.V., Kamyshinsky R.A., Istomina A.P., Grigoriev T.E., Chvalun S.N. Enhanced electrorheological activity of porous chitosan particles // *Carbohydr. Polym.* 2021. V. 256. P. 117530 (11).
9. **Kuznetsov N.M.**, Zagoskin Y.D., Bakirov A.V., Vdovichenko A.Yu., Malakhov S.N., Istomina A.P., Chvalun S.N. Is chitosan the promising candidate for filler in nature-friendly electrorheological fluids? // *ACS Sustain. Chem. Eng.* 2021. V. 9. P. 3802-3810.
10. Knizhnik A.A., Polynskaya Y.G., Sinitsa A.S., **Kuznetsov N.M.**, Belousov S.I., Chvalun S.N., Potapkin B.V. Analysis of structural organization and interaction mechanisms of detonation nanodiamond particles in hydrosols // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2021. V. 23. P. 674-682.
11. **Kuznetsov N.M.**, Belousov S.I., Kamyshinsky R.A., Vasiliev A.L., Chvalun S.N., Yudina E.B., Vul A.Ya. Detonation nanodiamonds dispersed in polydimethylsiloxane as a novel electrorheological fluid: Effect of nanodiamonds surface // *Carbon.* 2021. V. 174. P. 138-147.
12. **Kuznetsov N.M.**, Bakirov A.V., Banin E.P., Belousov S.I., Chvalun S.N. In situ X-ray analysis of montmorillonite suspensions in polydimethylsiloxane: Orientation in

shear and electric field // *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp.* 2021. V. 622. P. 126663 (9).

13. **Кузнецов Н.М.**, Ковалева В.В., Загоскин Ю.Д., Вдовиченко А.Ю., Малахов С.Н., Ястремский Е.В., Камышинский Р.А., Григорьев Т.Е., Чвалун С.Н. Особенности применения композиционных пористых полимерных частиц в качестве наполнителей электрореологических жидкостей // *Российские нанотехнологии*. 2021. Т. 16, № 1. С. 125-132.

14. Sokolov M.A., **Kuznetsov N.M.**, Belousov S.I., Chvalun S.N. Effect of the dispersion medium viscosity on the electrorheological behavior of halloysite suspensions in polydimethylsiloxane // *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2021. V. 64, № 11. P. 79-85.

15. 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. Low-filled suspensions of α -chitin nanorods for electrorheological applications // *Carbohydr. Polym.* 2022. V. 277. P. 118792.

16. Ковалева В.В., **Кузнецов Н.М.**, Вдовиченко А.Ю., Загоскин Ю.Д., Григорьев Т.Е., Чвалун С.Н. Влияние температуры на электрореологическое поведение частиц пористого хитозана в полидиметилсилоксане // *Доклады Российской Академии наук. Химия, науки о материалах*. 2022. Т. 502. С. 54-59.

17. **Kuznetsov N.M.**, Vdovichenko A.Yu., Bakirov A.V., Belousov S.I., Kamyshinsky R.A., Vasiliev A.L., Kulikova E.S., Svetogorov R.D., Chvalun S.N., Yudina E.B., Vul' A.Ya. The size effect of faceted detonation nanodiamond particles on electrorheological behavior of suspensions in mineral oil // *Diam. Relat. Mater.* 2022. V. 125. P. 108967.

18. **Kuznetsov N.M.**, Kovaleva V.V., Belousov S.I., Chvalun S.N. Electrorheological fluids: from historical retrospective to recent trends // *Mater. Today Chem.* 2022. V. 26. P. 101066.

19. **Kuznetsov N.M.**, Kovaleva V.V., Volkov D.A., Zagoskin Y.D., Vdovichenko A.Yu., Malakhov S.N., Bakirov A.V., Yastremsky E.V., Kamyshinsky R.A., Stupnikov A.A., Chvalun S.N., Grigoriev T.E. Porous chitosan particles doped by in situ formed silver nanoparticles: Electrorheological response in silicon oil // *Polym. Adv. Technol.* 2022. V. 33. P. 3643–3657.

20. Solodukhin E.S., **Kuznetsov N.M.**, Puchkov A.A., Belousov S.I., Chvalun S.N. The nature of the electrorheological and electrophoretic effects of detonation nanodiamonds suspensions in mineral oil // *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2022. V. 65, № 10. P. 61–69.

Результаты, полученные при выполнении работы, доложены и обсуждены на всероссийских и международных научных конференциях по химической физике, физике высокомолекулярных соединений, композиционным и химическим материалам и технологиям, и опубликованы в виде более 40 тезисов докладов.