

Отзыв официального оппонента  
на диссертационную работу Кузнецова Никиты Михайловича  
**«ВЛИЯНИЕ ФОРМЫ НЕОРГАНИЧЕСКИХ НАНОПОЛНИТЕЛЕЙ  
НА ЭЛЕКТРОРЕОЛОГИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ ПОЛИМЕРНЫХ  
ЖИДКОСТЕЙ»,**

представленную на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.17 – Химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества

Создание новых «умных» материалов, то есть, материалов, физическими свойствами которых можно управлять с помощью внешних воздействий, является актуальной задачей современной науки. Электрореологические жидкости, изучению которых посвящена диссертационная работа Кузнецова Н.М., относятся к такого рода материалам, и в настоящее время они привлекают возрастающий интерес ученых благодаря целому комплексу фундаментальных явлений, происходящих в них под действием внешних электрических полей, а также широкому спектру их возможных применений, в частности, в качестве рабочих элементов амортизаторов, регулируемых демпфирующих и запирающих устройств, находящих применение в машиностроении, в робототехнике, космической промышленности и других отраслях науки и техники. Дальнейшее развитие этих материалов требует комплексных исследований, направленных на выявление фундаментальной взаимосвязи между составом композиций, процессами структурной организации наполнителя в дисперсионной среде под действием электрического поля и электрореологическим откликом материала. Именно такие исследования, актуальность и важность которых трудно переоценить, и проводятся в диссертационной работе Кузнецова Н.М., основной акцент которых направлен на выявление влияния формы, размера, а также поверхностных свойств частиц наполнителя на процессы его структурирования и реологический отклик композита. В качестве дисперсионной среды в работе используется полидиметилсилоксан, а в качестве наполнителя рассмотрены три типа частиц: нанодиамазы детонационного синтеза, монтмориллонит и галлуазит. Новизна работы заключается в том, что автором впервые получены концентрационные зависимости электрореологического эффекта суспензий на основе этих наполнителей в широком диапазоне концентраций, который удалось связать со структурными перестройками наполнителя под действием электрических полей.

Диссертация изложена на 183 страницах и имеет традиционную структуру: введение, в котором отражена актуальность работы, ее цель и научная новизна, описана практическая значимость работы, 3 главы, содержащие литературный обзор, экспериментальную часть и обсуждение результатов, выводы, список цитируемых литературных источников (232 ссылки) и 32 приложения. В диссертации содержится большое количество рисунков (95) и таблиц (11), что облегчает восприятие ее содержания.

Первая глава представляет собой обзор литературы по теме исследования и включает 3 раздела. Раздел 1.1 посвящен описанию электрореологического эффекта (ЭРЭ), рассмотрены активаторы ЭРЭ, влияние дисперсионной среды на ЭРЭ, а также структура электрореологических жидкостей и предложенные в литературе механизмы ЭРЭ. Подробно описаны работы, в которых изучалось влияние формы частиц наполнителя на ЭРЭ. В разделе 1.2 рассмотрены используемые на данный момент наполнители для электрореологических жидкостей. В разделе 1.3 сформулированы выводы анализа литературы по теме диссертации. Кузнецов Н.М. подчеркивает, что несмотря на большое количество работ в области создания ЭР жидкостей, вопросы влияния химической природы дисперсионной среды и частиц наполнителя, формы и структурной организации наполнителя на ЭРЭ остаются практически не изученными, что еще раз доказывает актуальность диссертационной работы Кузнецова Н.М.

Вторая глава представляет собой экспериментальную часть, в которой описываются реактивы и материалы, используемые в работе (раздел 2.1), а также методы исследования полученных ЭР жидкостей (раздел 2.2). Следует отметить широкий круг используемых в работе экспериментальных методов исследования, в частности, оптическая и электронная микроскопии, ИК-спектроскопия и диэлектрическая спектроскопия, рентгеноструктурный анализ, реология и седиментационный анализ. Комбинация этих методов позволяет всесторонне охарактеризовать как особенности строения частиц, так и их структурную организацию в материале в отсутствие и в присутствии электрического поля, а также определить связь между структурой наполнителя и реологическим откликом композита. Следует отметить, что диссертантом была создана оригинальная электрореологическая ячейка для исследования *in situ* процессов структурообразования наполнителя под действием электрического поля методом рентгеновского рассеяния.

Основные результаты диссертации и их обсуждение представлены в Главе 3. В разделе 3.1 рассмотрены электрореологические жидкости на основе наноалмазов детонационного синтеза. Построение этой главы имеет внутреннюю логику: вначале

представлены результаты исследования структуры частиц наноалмазов детонационного синтеза, а также особенности химического состава поверхностей двух типов частиц, обладающих в водной среде разными дзета-потенциалами – отрицательным и положительным. Приводятся данные по ИК-спектрам порошков, седиментационной устойчивости суспензий наноалмазов с разным знаком дзета-потенциала в полидиметилсилоксане. Далее исследуется структура агрегатов частиц наполнителя в полидиметилсилоксане и в водной среде методом МУРР. Показано, что частицы наноалмазов образуют в растворах «рыхлые» агрегаты с фрактальной структурой. Далее изучаются диэлектрические характеристики суспензий наноалмазов детонационного синтеза в полидиметилсилоксане в зависимости от концентрации и типа наполнителя. Наконец, в последнем подразделе раздела 3.1 представлены результаты реологических исследований водных суспензий наноалмазов детонационного синтеза разных концентраций, а также суспензий наноалмазов в полидиметилсилоксане в зависимости от концентрации наполнителя и величины приложенного электрического поля. Одним из важнейших результатов этого раздела является вывод о возможности и перспективности использования наноалмазов в качестве наполнителей для создания ЭРЖ и довольно высокие значения предела текучести, реализуемые при низких концентрациях наполнителя.

В разделе 3.2 представлены результаты исследований ЭРЖ на основе монтмориллонитов различного строения. Используются два типа монтмориллонита, которые различаются химическим строением модификаторов, и в качестве первого шага в работе исследуется структура наполнителей методом электронной микроскопии, а затем методом рентгеновского рассеяния оценивается степень эксфолиации порошков двух типов в суспензиях полидиметилсилоксана в зависимости от концентрации. Показано, что степень эксфолиации в случае натриевой формы монтмориллонита близка к ста процентам, в то время как для органо-модифицированного монтмориллонита доля эксфолиированной части дисперсной фазы значительно меньше, и она уменьшается с ростом концентрации наполнителя в суспензиях. При этом седиментационная стабильность оказывается выше у натриевой формы монтмориллонита.

В подразделе 3.2.2 изучаются диэлектрические свойства порошков монтмориллонита двух типов и их суспензий различных концентраций в полидиметилсилоксане. Найдено, что натриевая форма монтмориллонита имеет более высокие значения диэлектрической проницаемости по сравнению с органо-модифицированной формой во всем исследуемом диапазоне частот. Важным

результатом этого подраздела является обнаружение релаксационных процессов разной природы и определение их энергии активации.

В подразделе 3.2.3 исследуется реологическое поведение суспензий монтмориллонитов двух типов в полидиметилсилоксане. Показано, что в отсутствие электрического поля суспензии демонстрируют поведение близкое к ньютоновской жидкости. Интересно, что в отличие от суспензий наноалмазов, в данных композитах предел текучести не проявляется даже при максимальном содержании наполнителя равным 8 масс%. В то же время, предел текучести возникает при приложении электрического поля, и его значение растет с увеличением напряженности электрического поля и концентрации наполнителя. Важно, что в случае натриевой модификации порошка при напряженности поля выше 2.5 кВ/мм возникает электрический пробой, в то время как в органомодифицированном случае измерения могут быть проведены при значительно более высоких напряженностях электрического поля. Следует отметить довольно высокие значения предела текучести (около 90 Па), полученные для 8масс% суспензий. Сравнительный анализ поведения суспензий с различными наполнителями позволил диссертанту сделать вывод о том, что ввиду нулевого предела текучести в отсутствие электрического поля относительная эффективность ЭРЖ на основе органомодифицированного монтмориллонита выше, чем у ЭРЖ на основе наноалмазов, которые характеризуются отличными от нуля значениями предела текучести вне электрического поля.

К числу важных итогов данного раздела следует также отнести вывод о структурировании частиц монтмориллонита вдоль линий электрического поля, обоснованный расчетами момента сил, действующего на частицы разных типов в электрическом поле.

Далее в разделе 3.3 представлены результаты исследования ЭР жидкостей на основе галлуазита, частицы которого представляют собой многослойные алюмосиликатные нанотрубки. Применение методов сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии позволили диссертанту получить данные о распределении частиц по характеристическому отношению, оценить количество слоев в стенках нанотрубок и их межплоскостное расстояние, а также показать, что присутствие воды не оказывает влияние на структуру используемого галлуазита (подраздел 3.2.1). В подразделе 3.2.2 приведены результаты изучения диэлектрических характеристик галлуазита и его суспензий в полидиметилсилоксане, при этом исследование проводится как для

исходного, так и для осушенного галлуазита, что позволяет сделать вывод о влиянии воды на свойства как порошков, так и суспензий разных концентраций на их основе.

В подразделе 3.3.3 показано, что особенности структурной организации и электрофизических свойств суспензий галлуазита проявляются в их реологических свойствах. Детальный анализ кривых течения, а также частотных зависимостей модуля накопления и модуля потерь ЭРЖ, полученных как на основе исходных, так и осушенных порошков галлуазита разных концентраций, позволил диссертанту сделать важный вывод об образовании перколяционной сетки в суспензиях с концентрацией галлуазита 4 и 8 масс%. Реологические исследования, проведенные в электрических полях, продемонстрировали возникновение предела текучести при низких концентрациях наполнителя.

Следует особо отметить обстоятельство подхода при выполнении реологических исследований. В частности, при получении частотных зависимостей модулей накопления и потерь ЭРЖ в электрическом поле предварительно проводятся амплитудные тесты при всех используемых напряженностях поля для определения линейной области, что является подтверждением достоверности полученных результатов.

Наконец, в разделе 3.3.4 проведен анализ процессов структурирования в суспензиях галлуазита в полидиметилсилоксане под действием электрического поля. Применение различных методов (оптической микроскопии, численных расчетов, метода рентгеновского рассеяния) позволил диссертанту сделать важный вывод об отсутствии строго выраженной ориентации частиц наполнителя в электрическом поле, на основании которого объяснить более низкие значения предела текучести суспензий галлуазита по сравнению с монтмориллонитами различной модификации и с наноалмазами детонационного синтеза.

Диссертационная работа завершается разделом, в котором сформулированы основные выводы работы.

Анализ содержания диссертационной работы Кузнецова Н.М. позволил заключить, что в ней действительно получены новые результаты, а на их основе сделаны важные выводы о взаимосвязи структурной организации наполнителей разного типа и электрореологическими свойствами суспензий на их основе.

Обоснованность и достоверность основных результатов и выводов работы обеспечиваются надежностью экспериментальных методов исследования, корректными процедурами обработки результатов, комплексностью подхода и отсутствием противоречий в интерпретации результатов.

Автореферат отвечает содержанию диссертации.

По материалам диссертации опубликовано 22 работы, из которых 4 статьи в рецензируемых журналах из перечня ВАК и тезисы 18 докладов в сборниках трудов конференций различного уровня.

**Вопросы и замечания по работе:**

1. В литературном обзоре приводятся данные по ЭР жидкостям то в терминах массовой доли частиц, то объемной, что затрудняет сравнительный анализ их свойств. Поскольку плотности используемых наполнителей различны, то было бы полезно сравнивать ЭРЖ по объемным долям наполнителя. То же касается и результатов исследования ЭРЖ на основе разных наполнителей, проводимого в диссертационной работе.
2. При исследовании процессов структурирования анизотричных частиц наполнителя под действием электрического поля проводятся расчеты момента сил, действующего на частицы в поле. При этом момент сравнивается с энергией теплового движения частиц, что терминологически неправильно, в частности, фраза «возникающий момент при напряженности поля 1 кВ/мм на несколько порядков выше теплового движения частиц» некорректна. Следовало бы рассуждать об сравнении электростатической энергии частиц во внешнем электрическом поле с энергией теплового движения.
3. В таблицах 3.5 и 3.9 приведены диэлектрические характеристики полидиметилсилоксана, при этом значения проводимости различаются почти в два раза, не вполне понятно, с чем это связано. Хорошо было бы привести погрешности измерения представленных в таблицах величин.
4. На рис. 3.30 и 3.31 следовало указать направление приложенного электрического поля.
5. В качестве пожелания: на основе результатов диссертации было бы полезно сформулировать общее заключение о свойствах полученных ЭРЖ в свете их сравнения с существующими аналогами и перспективы их дальнейшего развития.

Высказанные замечания не влияют на общую высокую оценку работы. Диссертация Кузнецова Н.М. показывает достаточно высокий уровень квалификации соискателя, а работа представляет собой законченное научное исследование на актуальную тему.

Давая общую оценку диссертационной работы Кузнецова Н.М. «Влияние формы неорганических нанонаполнителей на электрореологическое поведение полимерных жидкостей», считаю, что по своей актуальности, научной новизне, значимости полученных результатов и личному вкладу автора она полностью соответствует паспорту специальности 01.04.17 – Химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества, п.2 в части «... структура и свойства ... жидкостей» и в части «...

поведение веществ и структурно-фазовые переходы в экстремальных условиях – в электрических ... полях» и соответствует критериям, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук в соответствие с пунктами 9-14 Положения о присуждении ученых степеней (утверждено Постановлением Правительства РФ от 24.09.2013 г. № 842, с изменениями Постановлений Правительства РФ от 21.04.2016 г. № 335; 02.08.2016 № 748; 29.05.2017 № 650; 28.08.2017 № 1024; 01.10.2018 № 1168), а ее автор, Кузнецов Никита Михайлович, заслуживает присуждения учёной степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.17 – Химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества.

### Официальный оппонент

доктор физико-математических наук, профессор кафедры  
физики полимеров и кристаллов  
физического факультета  
Федерального государственного бюджетного  
образовательного учреждения высшего образования  
«Московский государственный университет  
имени М.В. Ломоносова»,  
119991, г. Москва, ГСП-1, Ленинские горы, д. 1, стр. 2,  
Физический факультет МГУ,  
Кафедра физики полимеров и кристаллов,  
Тел: 7(495)939-4013  
e-mail: kram@polly.phys.msu.ru



/ Крамаренко Елена Юльевна

Дата « 01 » 04 2019 г.

Подпись Е.Ю. Крамаренко удостоверяю

Декан Физического факультета  
Московского государственного университета  
имени М.В. Ломоносова, профессор

