

## ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

**на диссертацию Кузнецова Никиты Михайловича на тему: «Влияние формы неорганических нанонаполнителей 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**

Диссертационная работа Н.М. Кузнецова посвящена исследованию особенностей структурных переходов в суспензиях наноразмерных частиц различной формы и их взаимосвязи с реологическими и электрофизическими свойствами. Практическая ценность данного исследования очевидна – поиск новых наполнителей, обеспечивающих высокую воспроизводимость эксплуатационных показателей электрореологических (ЭР) сред при минимальном содержании твердой фазы, является одной из наиболее важных прикладных задач. Опыт подсказывает, что данная задача может быть в принципе реализована при использовании легко агрегирующих наночастиц либо анизометричных включений с большим характеристическим отношением. Такие общие оценки, однако, не всегда ведут к достижению цели. Свойства ЭР жидкостей определяются комплексом физико-химических свойств частиц, включающим их структурную организацию, химическую природу поверхности, взаимодействие с дисперсной средой, отклик на внешние нагрузки и электрические поля, седиментационные особенности и пр. На этом фоне целенаправленный выбор новых наполнителей сталкивается с необходимостью проведения глубоких фундаментальных исследований природы ЭР суспензий в совокупности с совершенствованием методологической базы измерений и теоретического анализа. Такой комплексный подход относится к междисциплинарной задаче, а способы ее решения выходят за рамки устоявшихся методик. Все это свидетельствует о несомненной значимости и актуальности поставленных в работе задач.

Диссертация состоит из введения, трех глав, включающих литературный обзор, экспериментальную часть, результаты и их обсуждение, выводов и списка литературы из 232 наименований. Помимо этого, автор добавил 32 приложения, раскрывающих детали исследований. Материал работы изложен на 183 страницах, содержит 95 рисунков и 11 таблиц. В дополнение, в приложениях приведены еще 94 рисунка и 14 таблиц. Отмеченные цифры превышают среднестатистические показатели кандидатских диссертаций и свидетельствуют о значительном объеме проведенных исследований и полученных экспериментальных данных.

Во введении сформулированы актуальность и цель работы, научная новизна, практическая значимость и достоверность результатов, положения, выносимые на защиту, отмечается личный вклад автора, приведены необходимые данные об апробации работы.

В первой главе диссертации дан подробный литературный обзор, в котором раскрываются современные сведения о природе электрореологического эффекта, его физических механизмах, структуре ЭР жидкостей. Описываются известные типы наполнителей и данные о роли формы частиц. В заключение сформулированы основные задачи, поставленные в диссертационной работе.

Во второй главе приводится детальное описание используемых в работе материалов и методики приготовления ЭР суспензий. Обращает внимание разнообразие используемых экспериментальных методов – оптическая и электронная микроскопия, ИК и диэлектрическая спектроскопия, рентгеноструктурный анализ, реологические испытания, седиментационный анализ и пр. Их совокупность позволила автору диссертации подробно изучить физические эффекты, наблюдаемые ЭР жидкостях.

В третьей главе представлены результаты исследований ЭР жидкостей, содержащих три вида неорганических наполнителей – изометричные наноалмазы детонационного синтеза, слоистые монтмориллониты и нанотрубки галлуазита. Такой подход дал возможность выявить влияние формы наполнителей на электрореологические эффекты.

В первой части данной главы автор концентрируется на изучении взаимосвязи структуры агрегатов наноалмазов с реологическими и электрореологическими свойствами водных и полимерных суспензий. Была обнаружена корреляция наблюдаемых физических явлений с дзета-потенциалом наночастиц, измеренным в водной среде. Методом ИК-спектроскопии установлено, что данная характеристика определяется типом химических групп на поверхности частиц: в наноалмазах с положительным дзета-потенциалом преобладают углеводородные группы, в то время, как в частицах с отрицательным потенциалом доминируют группы молекул содержащие кислород. С помощью малоуглового рентгеновского рассеяния с использованием источника синхротронного излучения установлено, что отмеченные различия в химическом составе поверхности наноалмазов приводят к ряду специфических особенностей глобальной структуры наполненных ими суспензий. Важным результатом является доказательство фрактальной природы структуры агрегатов наноалмазов, обеспечивающих связность наночастиц на больших масштабах при малой концентрации наполнителя. При этом обнаружены малоугловые пики брэгговского отражения от периодических упаковок фрактальных структур в гидрозолях, а их угловое положение различно для наноалмазов с

положительным и отрицательным дзета-потенциалом. Существенно, что фрактальная структура агрегатов наноалмазов сохраняется и в полидиметилсилоксане (ПДМС), хотя отмеченные периодические структуры не были обнаружены. Показано, что установленные структурные различия отражаются на диэлектрических и реологических свойствах суспензий наноалмазов с различным знаком дзета-потенциала. Наиболее ярко эти различия проявляются а) в наличии или отсутствии предела текучести и б) возникновении положительного или отрицательного ЭР эффекта в суспензиях с положительным или отрицательным дзета-потенциалом, соответственно. Отмеченные явления сопровождаются образованием колончатых структур либо, напротив, разрушением первоначальной фрактальной структуры и миграцией наночастиц к одному из электродов. К важному результату можно отнести то, что в электрическом поле суспензии, наполненные наноалмазами с положительным дзета-потенциалом, демонстрируют высокий предел текучести в отсутствие релаксационных переходов поляризуемости наночастиц. Таким образом, можно заключить, что проведенная автором классификация свойств ЭР жидкостей по знаку дзета-потенциала позволила обосновать критерии отбора наноалмазов детонационного синтеза, которые обеспечивают наибольшие значения предела текучести при заданной напряженности электрического поля. Данный вывод имеет важное научное и прикладное значение.

Во второй части третьей главы диссертации рассматриваются ЭР жидкости, наполненные двумя модифицированными формами монтмориллонитов – натриевой Cloisite Na<sup>+</sup> и органомодифицированной Cloisite 30B. Методом рассеяния рентгеновского излучения показано, что в полимерной среде Cloisite Na<sup>+</sup> практически полностью эксфолирует на отдельные алюмосиликатные пластины, тогда как Cloisite 30B эксфолирует частично и его суспензии содержат набор эксфолированных и интеркалированных частиц. Установлено, что такие структурные отличия приводят к существенному различию диэлектрических и реологических свойств суспензий, от которых, в конечном счете, зависит их ЭР отклик. В диссертации обнаружен ряд новых релаксационных переходов. Убедительно доказано, что наблюдаемые частотные зависимости диэлектрических потерь обусловлены наличием в суспензии изолированных пластин и/или тактоидов. Используя уравнение Гавриилака-Негами, автор объяснил причины возникновения единственного высокочастотного перехода в суспензии с Cloisite Na<sup>+</sup> и двух релаксационных переходов (низко- и высокочастотного) в Cloisite 30B. Измеренные энергии активации таких переходов качественно согласуются с физико-химическими особенностями рассмотренных монтмориллонитов. Это указывает на достоверность физической интерпретации обнаруженных эффектов.

Значительная часть посвящена исследованию электрореологических свойств суспензий монтмориллонитов. Показано, что несмотря на более высокую диэлектрическую проницаемость и проводимость суспензий, наполненных натриевой формой монтмориллонита, данный наполнитель не может быть использован при напряженностях электрического поля выше 2,5 кВ/мм из-за возникновения электрического пробоя. С другой стороны, органофицированный Cloisite 30В демонстрирует высокие значения предела текучести (до 90 Па при  $E = 7$  кВ/мм). Оценка вращательного момента, действующего на наночастицы разной формы (пластины и тактоиды) показала, что относительно небольшое электрическое поле действительно позволяет преодолеть тепловые флуктуации и обеспечить устойчивость колончатых структур. Она нашла подтверждение в полученных картинах мало- и широкоугольного рассеяния синхротронного излучения. В частности, автором было доказано, что пластинки и стопки обеих форм монтмориллонита ориентируются вдоль силовых линий электрического поля. Исключение составляет Cloisite Na<sup>+</sup>, пластинки которого переориентируются в ортогональном направлении, если потенциал поля превышает 8 кВ. На основании данных исследований автор пришел к обоснованному выводу о том, что органофицированная форма монтмориллонита является наиболее пригодной для практических приложений.

В последней части третьей главы рассмотрены структурные и электрореологические свойства суспензий на основе ПДМС, наполненного многослойными нанотрубками галлуазита. Вытянутая форма наночастиц предполагает проявление новых особенностей структуры и электрореологических свойств таких суспензий. Их исследование проводилось по отработанной методике. Сравнивалось поведение двух типов наполнителя – исходный и осушенный галлуазит. Исследование их структуры методами электронной микроскопии и рентгеновского рассеяния не выявило видимых различий в межплоскостном расстоянии между алюмосиликатными слоями. Однако, частотные зависимости диэлектрических потерь этих наполнителей отличаются: релаксационные переходы в осушенном галлуазите смещаются в сторону низких частот, что говорит о снижении подвижности заряда при меньшем содержании воды. Интересно отметить, что в отсутствие электрического поля суспензии галлуазита обладают пределом текучести при концентрации выше 4 масс.%, что говорит о более прочной перколяционной структуре, чем у суспензий, наполненных монтмориллонитом. Этот вывод подтверждается результатами измерений модулей накоплений и потерь. Однако в электрическом поле пределы текучести суспензий с большой концентрацией галлуазита (8 масс.%) заметно ниже соответствующих значений для суспензий, наполненных

наноалмазами и частицами монтмориллонита. Методом малоуглового рассеяния показано, что наложение электрического поля не приводит к выраженной ориентации трубок галлуазита, что по-видимому объясняет их слабое взаимодействие и низкий предел текучести по сравнению со монтмориллонитом или наноалмазами детонационного синтеза. Данный результат подтверждается независимыми экспериментами, что подчеркивает его достоверность.

При чтении диссертации возникли следующие вопросы и замечания:

1) В первой части главы 3 подробно исследуется роль дзета-потенциалов детонационных наноалмазов, измеренных в водной среде. Однако, при обсуждении поведения тех же наполнителей в гидрофобном полидиметилсилоксане положительный и отрицательный дзета-потенциалы по-прежнему находят применение для классификации структурных и физических свойств электрореологических жидкостей. С чем связана возможность использования дзета-потенциалов в неполярной среде?

2) Исследование малоуглового рассеяния синхротронного излучения от суспензий натриевой формы монтмориллонита в электрическом поле дали интересный результат: увеличение потенциала поля до 20 кВ приводит к переориентации пластин данного типа монтмориллонита от продольного к поперечному по отношению к направлению вектора электрического поля. Автор объясняет причину данного явления в возможном отрыве ионов  $\text{Na}^+$  от поверхности пластин, что безусловно должно отразиться на изменении диэлектрических свойств наполнителя. Однако, согласно формуле (3.13) такая модификация не должна влиять на изменение знака момента сил, действующего на нанопластины. Было бы интересно выяснить истинную природу данного эффекта.

3) В работе отмечена относительно невысокая седиментационная устойчивость суспензий обоих типов монтмориллонитов. Необходимо прокомментировать как этот факт отражается на возможности практического применения таких электрореологических жидкостей.

4) Автор работы отмечает высокую полидисперсность порошка галлуазита. На мой взгляд, для выделения эффекта именно трубчатой формы наполнителя было бы полезно фракционировать частицы по размерам.

Приведенные замечания, однако, не влияют на общую положительную оценку рецензируемой диссертационной работы. Полученные в ней результаты являются оригинальными и обоснованными. Достоверность выводов не вызывает сомнений и подтверждается многочисленными взаимодополняющими данными и высокой воспроизводимостью обнаруженных эффектов.

Основные результаты изложены в четырех статьях, опубликованных в рейтинговых научных журналах, индексируемых в базах Web of Science и Scopus и 18 тезисах докладов всероссийских и международных конференций. Автореферат полностью отражает содержание диссертации.

Представленная диссертация является научно-квалификационной работой, в которой решены задачи создания новых ЭР жидкостей, наполненных наночастицами разной формы. Она соответствует паспорту специальности 01.04.17 – химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества (по физико-математическим наукам) и полностью удовлетворяет критериям, определенными в пунктах 9-14 «Положения о порядке присуждения учёных степеней», утвержденного Постановлением Правительства РФ № 842 от 24 сентября 2013 г., включая изменения Постановлений Правительства РФ от 21 апреля 2016 г. № 335, 2 августа 2016 г. № 748, 29 мая 2017 г. №650, 28 августа 2017 г. №1024 и 1 октября 2018 г. № 1168. На этом основании считаю, что соискатель Кузнецов Никита Михайлович безусловно заслуживает присуждения ученой 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, главный научный сотрудник,  
Федерального государственного бюджетного учреждения науки  
Институт химической физики Российской Академии наук им. Н.Н. Семенова,  
Отдел полимеров и композиционных материалов

119991, г. Москва, ул. Косыгина, д. 4, ИХФ РАН,  
Тел.: +7(495)9397770, e-mail: sapat@polymer.chph.ras.ru

Патлажан Станислав Абрамович

4 апреля 2019 г.



Подпись С.А. Патлажана удостоверяю

Ученый секретарь ИХФ РАН Стрекова Л. Н., к.х.н.

