

Отзыв официального оппонента
на диссертационную работу Кузнецова Никиты Михайловича
**«ЭЛЕКТРОРЕОЛОГИЧЕСКИЕ ЖИДКОСТИ: СОСТАВ, СТРУКТУРА,
СВОЙСТВА»**,

представленную на соискание ученой степени доктора физико-математических наук по специальности 1.3.17. – Химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества.

Диссертационная работа Н.М. Кузнецова посвящена актуальной проблеме современного материаловедения – выявлению фундаментальной взаимосвязи структура-свойства при создании стимул-чувствительных материалов – электрореологических жидкостей. Регулирование функциональных характеристик жидкостей как за счет применения наполнителей различной химической природы, так и путем их модификации открывает широкие возможности для изменения эксплуатационных свойств материалов, исходя из практических задач. Создание новых электрореологических жидкостей, проявляющих стабильный и высокий отклик на внешний стимул, демонстрирующих контрастное изменение свойств за счет низкой концентрации дисперсной фазы и обладающих при этом седиментационной и термической устойчивостью является **актуальной научной задачей**, и позволит расширить область применения таких материалов. Разработка устройств, функционирующих на новых принципах, является активно развивающимся направлением современного материаловедения. Немаловажным аспектом низкоконцентрированных дисперсий является более низкая стоимость, поскольку именно наполнитель зачастую является самым дорогостоящим компонентом.

Диссертационная работа отличается несомненной **научной новизной**, которая заключается в разработке подхода к управлению свойствами электрочувствительных дисперсных систем и установлении закономерностей электрореологического эффекта суспензий на основе дисперсионных сред и наполнителей различной природы. Полученные результаты расширяют представления о стабильности дисперсных систем и природе взаимодействия наночастиц в неполярных жидких средах. В работе показана эффективность наноразмерных частиц, склонных к формированию фрактальных структур, высокоанизотропных наночастиц, а также высокопористых полимерных частиц в качестве наполнителей электрореологических жидкостей. Впервые в качестве наполнителя исследованы детонационные наноалмазы, изучена роль размера частиц и природы функциональных групп на поверхности как на структурную организацию частиц в различных средах, так и реологическое поведение суспензий без и под действием

электрического поля. С помощью исследований рентгеновского рассеяния в больших углах *in situ* изучены особенности структурной организации частиц монтмориллонита в дисперсиях при течении и действии электрического поля. Показана перспективность высокопористых полимерных наполнителей для создания электрореологических жидкостей с повышенной седиментационной устойчивостью и стабильно высоким откликом на внешний стимул. Впервые получен высокопористый композиционный наполнитель на основе хитозана с наночастицами серебра и целлюлозы, и, таким образом, выявлена принципиальная возможность направленного изменения электрических характеристик жидкостей и их электрореологического поведения.

Практическая значимость результатов обусловлена возможностью создавать на основе полученных знаний новые высокоэффективные жидкости с заранее заданными, управляемыми свойствами, проявляющие контрастное изменение отклика с вязкого на упругий под действием электрического поля, для применения в системах демпфирования и сцепления, микрофлюидных чипах, датчиках тактильного отклика, мягкой робототехнике, и др.

Диссертационная работа Н.М. Кузнецова состоит из введения, шести глав, заключения и выводов, оценки относительной эффективности и экономической привлекательности исследованных материалов, списка сокращений и условных обозначений, списка литературы из 619 наименований, списка публикаций и докладов по материалам диссертации, и списка иллюстративного материала. Работа изложена на 335 листах, содержит 85 рисунков, 15 таблиц и 29 приложений.

Во **Введении** обоснована актуальность темы исследований, приведена необходимая терминология для анализа результатов работы, сформулированы цель и задачи диссертационной работы, а также положения, выносимые на защиту, отмечена новизна полученных результатов, их теоретическая и практическая значимость.

Глава 1 посвящена обзору литературы и анализу современного состояния исследований в области электрореологии, существенный акцент сделан на факторах, влияющих на электрореологический эффект, и многообразии материалов, рассматриваемых в качестве наполнителей.

В **Главе 2** перечислены основные экспериментальные подходы, применяемые в работе, которые включают широкий спектр современных физико-химических методов исследования, а также приведены используемые в работе материалы и реактивы.

В **Главе 3** исследованы особенности структурирования наноалмазов детонационного синтеза в дисперсионных средах различной природы – воде, силиконовом и минеральном маслах. Использование методов атомистического моделирования

позволило объяснить особенности золь-гель перехода гидрозолей детонационных наноалмазов при низкой концентрации и определить ключевую роль химических групп на поверхности частиц. Выявлено, что последние оказывают критическое влияние на поведение наноалмазов в диэлектрических жидких средах под действием электрического поля – гидрированные наноалмазы проявляют положительный электрореологический эффект, сопровождающийся ростом значений предела текучести, тогда как карбоксилированные частицы подвержены электрофоретическому движению, наблюдается отрицательный электрореологический эффект. Показано, что при уменьшении среднего размера наноалмазов от 5 до 3 нм из-за возрастающей дефектности огранки меняется структурная организация гидрированных частиц, и, как следствие, суспензия в минеральном масле обладает в 1,5 раза более низкими значениями предела текучести в электрическом поле.

В **Главе 4** рассмотрены вопросы структурирования высокоанизотропных частиц слоистых алюмосиликатов монтмориллонита (пластины) и галлуазита (трубки) под действием внешних сил – напряжения сдвига и электрического поля, а также влияния вязкости дисперсионной среды на свойства жидкостей. Показано, что за счёт высокого характеристического отношения частиц и их ориентации под действием электрического поля, и, как следствие, образования перколяционной сетки, возможно получение электрореологических жидкостей при низкой концентрации наполнителя до 8 мас.%. Модификатор в структуре монтмориллонита определяет ориентацию пластин в потоке при течении и под действием электрического поля, а высокая полидисперсность галлуазита, в свою очередь, препятствует выраженной ориентации нанотрубок. Обнаружено, что изменение вязкости силиконового масла в восемь раз от 50 до 400 сСт не влияет на электрореологические свойства жидкостей, наполненных галлуазитом и монтмориллонитом, но определяет их седиментационную устойчивость – повышение вязкости приводит к росту стабильности дисперсий.

В **Главе 5** показана эффективность наночастиц α -хитина в качестве наполнителя электрореологических жидкостей наряду с другими биополимерными частицами. Высокое характеристическое отношение ~ 70 обуславливает контрастное изменение свойств суспензий и высокое значение предела текучести до 220 Па в электрическом поле при содержании наполнителя до 1 мас.%. Недостатком исследованных жидкостей является плохая совместимость α -хитина и силиконового масла, которая выражается в низкой седиментационной устойчивости. Решить эту проблему удалось за счет перевода полисахарида в растворимую форму – хитозан, и создания нового высокопористого наполнителя, что позволило повысить эффективность жидкостей и добиться в два раза

более высоких значений предела текучести жидкостей под действием электрического поля при том же массовом содержании наполнителя (1 мас.%). Пористость наполнителя значительно увеличивает седиментационную устойчивость суспензий за счёт образования протяженной дисперсной фазы и обуславливает стабильность отклика на внешний стимул в широком диапазоне температур от 0 до 50°C. Особого внимания заслуживают полученные полностью природные жидкости на основе пористых частиц и оливкового масла, для которых наблюдаются особенности электрореологического поведения, обусловленные электрическими свойствами дисперсионной среды. Таким образом, показана принципиальная возможность создания эффективных экологичных материалов, соответствующих принципам зеленой химии.

В Главе 6 предложен способ регулирования электрических и электрореологических свойств дисперсной фазы и жидкостей соответственно путем создания композиционных наполнителей и включения в полимерный каркас частиц с диэлектрической проницаемостью, отличной от матрицы. На примере высокопористых частиц хитозана с целлюлозой выявлено принципиальное влияние качества и однородности распределения частиц целлюлозы в составе наполнителя на седиментационную устойчивость и электрореологическое поведение жидкостей. При создании композиционных частиц хитозана с серебром в качестве функционального наполнителя суспензий исследовано влияние соотношения исходных компонентов как на кинетику восстановления серебра *in situ* из раствора нитрата серебра с формированием наночастиц, так и агрегацию наночастиц с образованием малиноподобных агрегатов. Выявлено влияние вязкости исходного раствора на размер формируемых частиц высокопористого наполнителя. Увеличение содержания серебра в составе композиционного наполнителя привело к интенсификации электрореологического эффекта, вызванной соответствующим изменением электрических характеристик. В главе показана перспективность создания композиционных наполнителей с целью изменения электрореологических характеристик жидкостей путём варьирования состава частиц дисперсной фазы.

Понимание связи между функциональными характеристиками жидкостей и структурной организацией наполнителей позволило получить расширенное представление о природе электрореологического эффекта и разработать новые жидкости на основе дисперсионных сред различной природы с низкой концентрацией наполнителя, составляющей единицы массовых процентов, и проявляющие высокий электрореологический отклик и контрастное изменение свойств под действием внешнего стимула.

Приведенная в конце диссертационной работы **оценка относительной эффективности и экономической привлекательности исследованных материалов** позволяет провести сравнение исследованных в работе составов между собой как по контрастности изменения свойств под действием электрического поля, так и по стоимости.

Надежность и достоверность результатов диссертационной работы, а также **научная обоснованность** сделанных выводов обусловлены использованием комплекса взаимодополняющих методов исследования, воспроизводимостью и непротиворечивостью данных, и основаны на современных научных представлениях в области электрореологии.

Автореферат отражает содержание диссертации.

По материалам диссертации опубликовано 62 работы, из которых 20 статей в рецензируемых журналах, индексируемых в российских и международных базах данных (Web of Science, Scopus, РИНЦ) и рекомендованных ВАК РФ, 9 статей входят в журналы первого квартиля согласно SJR, а также тезисы 42 докладов в сборниках трудов конференций.

Диссертационная работа Кузнецова Н.М. представляет собой законченное научное исследование, выполненное на высоком уровне, является научно-квалификационной работой, в которой на основании проведенных исследований изложены новые научно обоснованные технические, технологические или иные решения, внедрение которых вносит значительный вклад в развитие страны. Вместе с тем, некоторые аспекты диссертационной работы, как и любого значительного научного исследования, требуют дополнительного пояснения, что вызвало ряд **вопросов и замечаний**:

1. Обзор литературы содержит подробное описание результатов исследования различных электрореологических композиций, однако механизмы электрореологического эффекта обсуждаются очень коротко. На мой взгляд, более подробное изложение было бы полезным. В частности, чем обусловлена верхняя теоретическая граница значения предела текучести? Кроме того, как в обзоре, так и в оригинальной части диссертации изменения наклона зависимости предела текучести от напряжённости поля трактуются как переходы от одного механизма к другому, однако, что это за механизмы, не объяснено.

2. Возникает вопрос, какова стабильность полученных ЭРЖ при циклической работе (сколько циклов включения-выключения поля выдерживают ЭРЖ без значительного изменения своих свойств), что чрезвычайно важно для практического применения. И какие конкретные практические применения представляются наиболее перспективными для изучаемых систем?

3. В главе 4 на основе отсутствия зависимости предела текучести от молекулярной массы ПМС делается вывод о том, что дисперсионная среда не влияет на поведение ЭРЖ в поле (стр.150). Было бы полезно привести данные не только о значениях предела текучести, но также вязкости и упругом отклике ЭРЖ в поле. Влияет ли на эти величины вязкость дисперсионной среды и другие характеристики электрореологических жидкостей?

4. К сожалению, в работе присутствуют опечатки, орфографические ошибки и неточности формулировок. Например, употребляется выражение «ширину времен релаксации» (стр. 26) вместо «ширину распределения времен релаксации», «Ньютоновская жидкость» вместо «ньютоновская жидкость» в первых главах работы, «отношение гидродинамических сил к тепловому движению» - как силы могут относиться к тепловому движению? Стр. 116: «Молекулы воды обладают высокой диэлектрической проницаемостью». Диэлектрическая проницаемость является характеристикой среды, а не молекул. Подпись на оси ординат Рис.59б не соответствует представленной величине – вместо предела текучести должно быть указано напряжение сдвига.

Следует отметить, что высказанные замечания не снижают ценности работы, не противоречат положениям и не нарушают целостность диссертации. Подводя итог оценке диссертационной работы Кузнецова Н.М. «Электрореологические жидкости: состав, структура, свойства», считаю, что по своей актуальности, научной новизне, значимости полученных результатов и личному вкладу автора, она **полностью соответствует** паспорту специальности 1.3.17. – Химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества, п. 2. в части «структура и свойства кристаллов, аморфных тел, жидкостей; поведение веществ и структурно-фазовые переходы в экстремальных условиях – в электрических и магнитных полях», п. 3 в части «молекулярная динамика, межмолекулярные потенциалы и молекулярная организация веществ; компьютерная молекулярная динамика как метод диагностики структуры и динамики веществ» и **соответствует критериям**, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени доктора физико-математических наук в соответствии с пунктами 9-14 Положения о присуждении ученых степеней, утвержденного Постановлением Правительства РФ от 24.09.2013 г. № 842 (в ред. Постановлений Правительства РФ от 30.07.2014 № 723, от 21.04.2016 № 335, от 02.08.2016 № 748, от 29.05.2017 № 650, от 28.08.2017 № 1024, от 01.10.2018 № 1168, от 20.03.2021 № 426, от 11.09.2021 № 1539, от 26.09.2022 № 1690, от 26.01.2023 № 101, от 18.03.2023 № 415, от 26.10.2023 № 1786), а ее автор, Кузнецов Никита Михайлович, **заслуживает** присуждения

учёной степени доктора физико-математических наук по специальности 1.3.17. –
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: +7 915 493-23-50
e-mail: kram@polly.phys.msu.ru



/ Крамаренко Елена Юльевна

Дата «24» 12 2023 г.

Подпись Е.Ю. Крамаренко удостоверяю

И.о. декана физического факультета
Московского государственного университета
имени М.В. Ломоносова, профессор



В.В. Белокуров

