



## ОТЗЫВ

ведущей организации 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.

Представленная на отзыв диссертация Кузнецова Н.М. посвящена актуальной проблеме современной науки - созданию и исследованию «умных» материалов, которые способны обратимо изменять свои характеристики при внешнем воздействии, например в электрическом поле. Одним из перспективных направлений таких исследований является получение электрореологических жидкостей с низкой концентрацией дисперсной фазы, которые демонстрируют более контрастное изменение реологического поведения вязкого на упругое в электрическом поле. При создании подобных материалов существенное влияние на эксплуатационные характеристики может оказывать форма частиц наполнителя. До недавнего времени основное внимание исследователей было сосредоточено на поиске новых наполнителей, проявляющих электрореологическую активность, и способах их модификации. Эффект формы частиц при этом рассматривается крайне редко. **Актуальность работы** заключается в исследовании процессов структурной организации частиц различной формы с целью создания высокоэффективных электрореологических жидкостей с низкой концентрацией наполнителя и выявление влияния химической природы поверхности частиц на величину электрореологического эффекта.

Диссертационная работа Кузнецова Н.М. является фундаментальным научным исследованием, которое посвящено изучению влияния формы и размера наполнителей, природы их химической поверхности и электрофизических характеристик на электрореологическое поведение дисперсных систем на основе полидиметилсилоксана, а также изучению процессов структурной организации частиц наполнителя под действием электрического поля. В качестве наполнителей рассмотрены частицы различной

размерности: наноалмазы детонационного синтеза (0D), монтмориллонит (2D) и нанотрубки галлуазита (3D).

Диссертационная работа состоит из введения, литературного обзора (глава 1), экспериментальной части (глава 2), обсуждения результатов (глава 3), выводов, списка литературы (232 наименования) и приложений. Работа изложена на 183 страницах машинописного текста, содержит 95 рисунков, 11 таблиц и 32 приложения.

Во **введении** отражена актуальность темы, научная новизна и практическая значимость, сформулированы цель и задачи работы, приведены положения, выносимые на защиту, степень достоверности, указан личный вклад автора, а также представлены данные по апробации работы.

**В литературном обзоре (Глава 1)** детально рассмотрены природа электрореологического эффекта и существующие подходы к описанию его механизма. Отмечены факторы, влияющие на электрореологический отклик, такие как электрофизические характеристики наполнителя и дисперсионной среды; форма, размеры и структура частиц наполнителя; присутствие активирующих добавок; химическая природа дисперсионной среды. Описаны различные типы используемых в настоящее время наполнителей, проведено сравнение основных эксплуатационных характеристик различных электрореологических жидкостей. Сформулирована цель исследования.

**В экспериментальной части (Глава 2)** приведены подробные физико-химические характеристики используемых реактивов и материалов, методики получения и изучения свойств исследуемых электрореологических жидкостей. К методам исследования относятся оптическая и электронная микроскопия, ИК-спектроскопия, диэлектрическая спектроскопия, рентгеноструктурный анализ в малых и широких углах, реология и седиментационный анализ. Использование комплекса различных экспериментальных методов позволяет говорить о высокой надежности полученных данных. В работе изучены электрореологические жидкости на основе полидиметилсилоксана низкой молекулярной массы. В качестве наполнителей использовали частицы различной природы и формы: наноалмазы детонационного синтеза, отличающиеся составом поверхностных групп, природные слоистые алюмосиликаты: модифицированные монтмориллониты и нанотрубки галлуазита.

**Третья глава** диссертационной работы посвящена обсуждению полученных результатов.

Первый раздел посвящен электрореологическим жидкостям, наполненным наноалмазами детонационного синтеза. Проведено детальное исследование структурной организации и реологического поведения частиц наноалмазов в водной и полимерной

(полидиметилсилоксан) среде, в зависимости от химического состава поверхностных групп. В водной среде частицы наноалмазов обладают чрезвычайно высокой седиментационной стабильностью, при этом частицы склонны к образованию разветвленных фрактальных структур, что проявляется в появлении предела текучести и золь-гель переходе при содержании частиц менее 5-6 масс.%. В водной среде наноалмазы, независимо от химического состава поверхностных групп проявляют качественно схожее поведение. В среде полидиметилсилоксана алмазные наночастицы также обладают высокой седиментационной устойчивостью, а суспензии проявляют электрореологический эффект. При этом состав поверхностных групп частиц оказывает критическое влияние. В полимерной среде частицы с поверхностными C–H группами, под действием электрического формируют колончатые структуры, которые отвечают за появление упругой составляющей в образце и рост значений предела текучести – наблюдается положительный электрореологический эффект. В случае частиц с преимущественно карбоксильными группами на поверхности, наблюдается явление электрофореза и снижение величины предела текучести. В разделе показана эффективность применения наноразмерного наполнителя способного к образованию пространственных структур в жидкой полимерной среде при создании низкоконцентрированных электрореологических жидкостей.

Во втором разделе работы рассмотрены электрореологические жидкости, наполненные различными модифицированными монтмориллонитами. В работе использовали два типа монтмориллонита: натриевую (Cloisite Na<sup>+</sup>) и органомодифицированную форму (Cloisite 30B). Особая тактоидная структурная организация монтмориллонита – способность к интеркаляции и эксфолиации может существенно изменять электрореологическую активность его суспензий в полидиметилсилоксане. Методом широкоугольного рентгеновского рассеяния была оценена степень эксфолиации наполнителя в полимерной среде в зависимости от концентрации частиц. Сопоставление результатов с данными диэлектрической спектроскопии продемонстрировал возможность применения метода диэлектрической спектроскопии в качестве дополнительного при исследовании структуры слоистых наносиликатов в полимерных жидкостях наряду с методами рассеяния рентгеновских лучей и вискозиметрией. При наполнении полидиметилсилоксана различными модифицированными монтмориллонитами на кривых течения не появляется предела текучести, то есть перколяционная сетка не образуется. При приложении электрического поля предел текучести появляется, и его значения возрастают с напряженностью поля: суспензии проявляют электрореологический эффект. Натриевая форма наполнителя

демонстрирует более высокие значения предела текучести при невысоких напряженностях поля менее 2,5 кВ/мм. Приложение более высоких полей к образцам содержащим Cloisite Na<sup>+</sup> оказалось невозможным из-за возникающего электрического пробоя. При анализе эффекта формы были проведены исследования ориентации анизометричных частиц в электрическом поле. В работе рассмотрена теоретическая модель, которая была верифицирована методом рассеяния рентгеновских лучей в *in situ* эксперименте с использованием источника синхротронного излучения. Показана взаимосвязь между ориентацией частиц монтмориллонита, модификацией и реологическими характеристиками суспензий.

В третьем разделе представлены исследования электрореологических жидкостей, наполненных галлуазитом, обладающим формой трубки. На примере суспензий галлуазита также показан активирующий эффект малых количеств воды на электрореологические характеристики образцов. При наполнении полидиметилсилоксана галлуазитом до 4 масс.% наблюдается появление предела текучести, что говорит об образовании слабой перколяционной сетки. При приложении электрического поля значения предела текучести возрастают, причем для исходного наполнителя более существенно, чем для галлуазита после сушки. В электрическом поле наблюдается образование колончатых структур, однако в отличие от суспензий монтмориллонитов структура не однородна – наблюдаются области сгущения наполнителя и пустоты, по-видимому заполненные дисперсионной средой. Рассмотренная на примере монтмориллонита модель применена и для частиц галлуазита с учетом формы и факторов деполяризации. При верификации модели на источнике синхротронного излучения перераспределения интенсивности рефлексов не наблюдается, следовательно строгой ориентации трубок в структуре колонн не происходит. Одним из возможных объяснений является высокая полидисперсность наполнителя, определенная методами электронной микроскопии, которая приводит к хаотичной ориентации частиц. И обуславливает сниженные эксплуатационные характеристики суспензий по сравнению с пластинчатым наполнителем.

Оценка новизны работы:

- 1) Обнаружен электрореологический эффект в суспензиях наноалмазов детонационного синтеза, диспергированных в полидиметилсилоксане.
- 2) Впервые в широком диапазоне напряженностей электрического поля исследованы концентрационные зависимости реологического поведения суспензий галлуазита и наноалмазов детонационного синтеза.

3) Определены концентрационные пороги протекания исследованных систем. Для описания процессов структурирования анизометричных частиц предложен новый подход, связывающий влияние вращательного момента, действующего на частицу в электрическом поле, с электрофизическими характеристиками и анизометрией формы наполнителя.

4) Продемонстрирована высокая эффективность метода диэлектрической спектроскопии при исследовании структуры слоистых наносиликатов в полимерных жидкостях наряду с методами рассеяния рентгеновских лучей и вискозиметрией.

5) Впервые для исследуемых электрореологических жидкостей проведены *in situ* эксперименты по изучению структурной организации частиц наполнителя в полидиметилсилоксане с использованием источника синхротронного излучения.

В разделе «**Выводы**» сформулированы основные результаты работы, полностью соответствующие её целям и задачам.

Вместе с тем по диссертационной работе необходимо сделать несколько **замечаний**:

1) В представленной работе удачно сочетаются реологические испытания и структурные исследования. Однако заключительного сравнения основных реологических параметров, таких как предел текучести, вязкость суспензий при различных скоростях сдвига, величин модулей накопления и потерь и др. в дисперсиях различных наполнителей в полимерной среде не проведены. Такой анализ позволил бы предсказать электрореологическое поведение суспензий при различных концентрациях частиц дисперсной фазы и напряженности электрического поля.

2) Работа носит фундаментальный характер, видимо, поэтому концентрации наполнителя невысокие, и соответствующие эксплуатационные характеристики рассмотренных электрореологических жидкостей не достигают реальных практических значений.

3) На мой взгляд, недостаточно внимания уделено явлению переориентации частиц натриевой формы монтмориллонита в электрическом поле.

### **Заключение**

Указанные недостатки диссертационной работы не снижают ее общую высокую оценку, а также не влияют на научную и практическую значимость полученных результатов. Рассмотренная диссертационная работа Кузнецова Никиты Михайловича «**Влияние формы неорганических нанонаполнителей на электрореологическое поведение полимерных жидкостей**» представляет собой целостное и завершённое квалификационное исследование, выполненное на высоком уровне. Основные результаты

диссертационной работы изложены в 22 печатных работах (из них 4 статьи опубликованы в рецензируемых научных журналах, в т.ч. высокорейтинговых, соответствующих требованиям ВАК) и неоднократно апробированы на российских и международных конференциях. Автореферат диссертации отражает содержание работы.

Научные результаты диссертационной работы являются достоверными и новыми и соответствуют паспорту специальности 01.04.17 – химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества.


Диссертационная работа соответствует разделу II Положения о порядке присуждения ученых степеней, утвержденного постановлением Правительства РФ от 24.09.2013 г. №842, предъявляемым ВАК РФ к работам, представленным на соискание ученой степени кандидата наук, а ее автор, Кузнецов Никита Михайлович, заслуживает присуждения ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.17 – химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества.

Доклад и отзыв по диссертационной работе Кузнецова Н.М. заслушан и обсужден на заседании семинара лаборатории «Реологии полимеров» института нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук (протокол № 21 от «25» февраля 2019 г.).

Отзыв составил:

д.ф-м.н., проф.  
alex\_malkin@mig.phys.msu.ru

Главный научный сотрудник  
лаборатории «Реологии полимеров» ИНХС РАН



А.Я. Малкин

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Ордена Трудового Красного Знамени Институт нефтехимического синтеза им. А.В.Топчиева Российской академии наук (ИНХС РАН)

Ленинский проспект, 29, г. Москва , 118881 ГСП-1.

Телефон +7 495 954 42 75

Электронный адрес tips@ips.ac.ru

Подпись \_\_\_\_\_  
д.ф-м.н., проф. Малкин А.Я.

«завершено»  
Ученый секретарь ИНХС РАН  
к.х.н., доцент



Ю.В. Костина