

**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**

Диссертация Кузнецова Никиты Михайловича посвящена исследованию реологического поведения дисперсных систем на основе диэлектрических сред, содержащих дисперсную фазу как неорганической, так и полимерной, в том числе композиционной, природы без и под действием электрического поля. Чувствительность дисперсий к электрическому полю выражается в резком изменении реологического поведения и переходе в упругое состояние – такие дисперсии называют «умными», а эффект – электрореологическим. Ввиду быстрого и обратимого отклика такие материалы находят применение в демпферах, клапанах, микрофлюидных чипах, акустических линзах, тактильных датчиках, процессах шлифования и полировки, и др. Создание новых высокоэффективных материалов, проявляющих контрастное изменение свойств под действием внешнего стимула, и выявление связи между структурой дисперсий, механизмом электрореологического эффекта и свойствами обуславливают *актуальность* диссертационной работы.

Практическая значимость работы заключается в создании новых электрореологических жидкостей с низкой концентрацией дисперсной фазы, седиментационной устойчивостью, высокими значениями статического предела текучести, а также обратимо демонстрирующих быстрый переход от вязкого отклика к упругому под действием электрического поля и наоборот.

Научная новизна диссертационной работы не вызывает сомнений. В ходе детальных исследований Кузнецовым Н.М. разработан подход к управлению реологическими характеристиками электро-чувствительных дисперсных систем за счет изменения морфологии, состава и электрофизических характеристик частиц дисперсной фазы. В диссертации сформулированы принципы создания высокоэффективных низкоконцентрированных электрореологических жидкостей и установлены основные закономерности электрореологического эффекта.

Ряд результатов в области электрореологии получен с мировым приоритетом. Так, автор впервые использовал в качестве дисперсной фазы

наноалмазы детонационного синтеза и показал роль химической природы поверхности и размера частиц в их структурной организации в жидких средах и поведение суспензий в электрическом поле. Впервые особенности структурирования слоистых алюмосиликатов при одновременном действии сдвигового течения и электрического поля были исследованы методом рассеяния рентгеновских лучей *in situ*. Также впервые получены электрореологические жидкости с высокопористыми частицами хитозана и показана их эффективность к упорядочению в электрическом поле при крайне низких концентрациях (менее 1 масс.%). В рамках развития этого направления были созданы композиционные наполнители и показана перспективность такого подхода для направленного изменения свойств дисперсий в электрическом поле.

Научная новизна и высокий уровень представленных в диссертации результатов подтверждается тем, что основные результаты работы опубликованы в виде 20 научных статей в ведущих научных журналах, индексируемых Web of Science и Scopus, причем 14 из них опубликованы в изданиях 1-го и 2-го квартилей. О достаточной апробации работы свидетельствуют более 40 тезисов конференций международного и всероссийского уровня.

Общая характеристика работы. Диссертация Кузнецова Н.М. изложена на 335 страницах машинописного текста, содержит 85 рисунков, 15 таблиц и 29 приложений. Список цитируемой литературы состоит из 619 источников. Работа структурирована стандартным образом и содержит введение, анализ современного состояния исследований (обзор литературы), четыре главы полученных результатов, заключение и выводы. Кроме того, автор провел оценку относительной эффективности и экономической привлекательности исследованных материалов, а также привел список сокращений и условных обозначений, список литературы и приложения.

Во **Введении** отражены актуальность темы исследований и степень ее разработанности, научная новизна, теоретическая и практическая значимость работы, методология и методы диссертационного исследования, сформулированы положения, выносимые на защиту. Также содержатся сведения о личном вкладе соискателя, публикациях, апробации и структуре работы.

Цель работы заключалась в разработке подходов к созданию новых электрореологических жидкостей с заранее заданными, управляемыми свойствами. Для достижения поставленной цели автором был решен ряд задач,

в том числе выявлена фундаментальная взаимосвязь между химическим строением, надмолекулярной структурой микро- и наночастиц различной природы и электрореологическими свойствами дисперсий, определены зависимости электрореологического эффекта от типа дисперсионной среды, природы, формы, концентрации и степени анизотропии частиц наполнителя, а также напряженности электрического поля, разработаны методики получения высокопористых композиционных частиц на основе хитозана, изучена морфология и состав, а также их изменение в процессе модификации или синтеза. В широком диапазоне частот исследовано изменение электрических характеристик дисперсий в зависимости от природы наполнителя, температуры и других факторов. Существенный акцент в работе сделан на исследовании реологических свойств дисперсий.

Глава 1 посвящена обзору литературы и содержит как общую информацию о природе электрореологического эффекта, так и детальное описание результатов исследований последних лет, причем особое внимание уделено наполнителям, появившимся последнее время, а также факторам, определяющим электрореологическое поведение новых дисперсных систем. В обзоре отмечены работы как зарубежных, так и отечественных ученых, и глава дает достаточно полное представление о состоянии электрореологии как науки на сегодняшний день и очевидным образом подчеркивает актуальность и обозначает задачи представленной диссертационной работы.

Глава 2 содержит описание материалов, методик и методов, используемых в работе. Последние включают широкий набор инструментальных методов анализа как спектральных, например, ИК-, ЯМР- и импедансная спектроскопия, так и структурных – методы микроскопии и рентгеновского рассеяния, а также физических и химических – реология, титрование и др. На примере выбранных автором наполнителей различной природы и морфологии возникает возможность оценки роли формы и структурной организации частиц дисперсной фазы в электрореологическом поведении дисперсных систем.

Глава 3 посвящена детальному исследованию реологического поведения наноалмазов детонационного синтеза с различной химической природой функциональных групп. С позиций структурной самоорганизации наночастиц объяснены обнаруженные ранее различия в реологическом поведении гидрозолей и гидрогелей карбоксилированных и гидрированных наноалмазных частиц, а полученные представления о формировании разветвленных фрактальных структур согласуются с результатами атомистического моделирования. Обнаруженные особенности

структурирования наноалмазов в водной среде и сохранение структурной организации частиц в диэлектрических средах (силиконовом и минеральном маслах) позволили получить новые электрореологические жидкости, чувствительные к действию электрического поля, при концентрации, составляющей единицы весовых процентов. При этом была выявлена роль природы поверхностных групп на наблюдаемые электрокинетические явления – электрофорез в случае карбоксилированных наноалмазов и электрореологический эффект для дисперсий гидрированных частиц, величина которого, в свою очередь, зависит от размера частиц и определяется дефектностью их формы. В полной мере использованы возможности метода импедансной спектроскопии для выявления структурных единиц в дисперсиях – присутствие индивидуальных частиц наряду с наноалмазными кластерами.

В *Главе 4* автор переходит к рассмотрению особенностей структурной организации высокоанизотропных частиц слоистых алюмосиликатов галлуазита (трубки) и монтмориллонита (пластины). Основное внимание уделено *in situ* рентгеноструктурному анализу под действием как электрического поля, так и сдвигового течения. В результате большого числа уникальных экспериментов удалось систематизировать возможные структурные состояния слоистых алюмосиликатов в дисперсии в зависимости от модификации наполнителя и действующего стимула в виде гипотетической модели. Так, автор выделяет структуры типа «карточный домик», «колода карт», «колончатая», «линейная» и «наклонная». На примере алюмосиликатных наполнителей также рассмотрена роль вязкости дисперсионной среды на электрореологическое поведение суспензий. Показано, что изменение вязкости от 50 до 400 сСт не влияет на величину электрореологического отклика, однако определяет контрастность изменения реологического поведения под действием электрического поля и повышает седиментационную устойчивость суспензий.

Глава 5 посвящена исследованию электрореологического поведения жидкостей, наполненных частицами полисахаридов, а именно анизотропными стержнями α -хитина и высокопористыми микрочастицами его растворимой формы – хитозана. Достоинствами этого раздела диссертации являются самостоятельное выделение наночастиц хитина из панцирей креветок, а также формирование высокопористых микрочастиц хитозана по разработанной методике, а не использование готовых коммерческих продуктов. За счет высокого характеристического отношения наностержней автору удалось получить жидкости, предел текучести которых достигает 220

Па при концентрации дисперсной фазы всего 1 масс.% и напряженности электрического поля 7 кВ/мм. На примере суспензий α -хитина также показано несовершенство существующих реологических моделей для описания кривых течения сложных жидкости под действием электрического поля. Детальные исследования свойств суспензий показали низкую седиментационную устойчивость α -хитина в силиконовом масле, которую удалось существенно повысить за счет использования высокопористых микрочастиц хитозана, выполняющих функцию предварительно сформированного каркаса. Жидкости с таким наполнителем демонстрируют рост статического предела текучести до 540 Па при той же концентрации (1 масс.%) и напряженности поля (7 кВ/мм).

Важно отметить, что полученные значения предела текучести являются рекордными для дисперсий при столь малом содержании функционального наполнителя. Дополнительно, электрореологическое поведение дисперсий с высокопористыми частицами было исследовано в диапазоне температур от 0 до 50°C и выявлено сохранение значений предела текучести под действием электрического поля и снижение напряженности электрического пробоя с ростом температуры до 5 кВ/мм при 40°C и 3 кВ/мм при 50°C, что сопровождается ростом значений тока утечки. Применение в качестве дисперсионной среды оливкового масла показало принципиальную возможность создания полностью экологически чистых материалов с воспроизводимыми характеристиками.

Развивая подход, предложенный в предыдущем разделе, в *Главе 6* на основе высокопористых частиц хитозана созданы композиционные наполнители с целлюлозой и серебром. На примере композиционных частиц с целлюлозой показано, что однородность получаемого наполнителя и сохранение высокопористого каркаса играет важную роль и определяет как реологическое поведение дисперсий без и под действием электрического поля, так и седиментационную устойчивость. Уникальность композиционных частиц с серебром заключается в восстановлении серебра в растворе хитозана и, как следствие, *in situ* включении наночастиц в хитозановую матрицу при формировании композиционных микрочастиц. Таким образом, подтверждена перспективность создания комбинированных композиционных наполнителей для контролируемого изменения свойств жидкостей при электростимулировании.

Интересным и важным дополнением работы является *оценка эффективности и экономической привлекательности исследуемых материалов*, которая хотя и является в большей степени качественной, чем

количественной, но позволяет сравнить полученные автором композиции между собой по различным параметрам – контрастности изменения реологического поведения при стимулировании электрическим полем и стоимости. Так, для дисперсий, наполненных монтмориллонитом, несмотря на относительно низкую контрастность изменения свойств, характерна низкая цена, а золотую середину занимают жидкости, наполненные высокопористыми частицами, в том числе композиционными, которые демонстрируют и контрастный отклик при относительно невысокой стоимости.

Раздел *«Заключение и выводы»* суммирует основные результаты диссертационной работы и отражает успешное достижение цели исследования. Содержание *автореферата* в полной мере отражает результаты диссертации.

Оценивая работу в целом, необходимо отметить ее высокий научный уровень, системность и корректность выполненных экспериментов, расчетов и анализа полученных результатов. Иллюстративный материал отличается высокой плотностью информации, четкостью отображения данных и наглядностью. Результаты работы вносят фундаментальный вклад в развитие области поведения и структурирования дисперсных систем в экстремальных условиях – под действием электрического поля.

В результате работы разработан подход к управлению свойствами низкоконцентрированных электрореологических жидкостей, проявляющих контрастное изменение свойств под действием внешнего стимула, связанный с регулированием состава, структуры и электрофизических свойств частиц дисперсной фазы, а также химической природы и вязкости дисперсионной среды. Автором установлены основные закономерности электрореологического эффекта, в частности выявлены зависимости предела текучести, значений модулей накопления и потерь в линейной области вязкоупругости от напряженности электрического поля, показана воспроизводимость реологических параметров жидкостей на основе дисперсионных сред различной природы (силиконового, минерального и оливкового масел), наполненных частицами детонационных наноалмазов, слоистых алюмосиликатов, полисахаридов, а также высокопористыми композиционными микрочастицами на основе хитозана. Цикл работ, выполненных в представленном диссертационном исследовании, развивает новое научное направление – низконаполненные электро-чувствительные дисперсные системы с регулируемыми характеристиками.

Положительно оценивая диссертацию Кузнецова Н.М., в тоже время следует отметить, что работа не лишена недостатков, и в качестве *замечаний* возникают следующие вопросы:

1. В работе автор указывает возможность достижения величин предела текучести, являющегося мерой прочности возникающего электрореологического контакта, равных 220 и 540 Па. Не мог бы автор указать, в каких устройствах целесообразно использовать такие суспензии?
2. В работе показано, что метод рассеяния рентгеновских лучей позволяет определять ориентацию стопок монтмориллонита в суспензии как под действием электрического поля, так и сдвигового течения. Однако, монтмориллонит склонен к эксфолиации в дисперсии и достаточно большая доля частиц не имеет слоевой структуры и малоуглового отражения на рентгеновской дифрактограмме. Каким образом можно оценить степень ориентации таких эксфолиированных частиц?
3. Насколько предложенная методика получения высокопористых полимерных частиц является универсальной, какие есть ограничения по типам полимерных матриц и наполнителей?
4. Для дисперсий гидрированных наноалмазов в силиконовом масле при концентрации 4 масс.% наблюдается гистерезис в режиме многократного стимулирования, который выражается в протяженном во времени увеличении и уменьшении напряжения сдвига при включении и выключении электрического поля соответственно, что не характерно для дисперсии с концентрацией 1 масс.% (рис. 31в). Чем обусловлено такое различие реологического поведения?

Однако, высказанные замечания *не снижают* ценности научной и практической составляющих диссертации.

В *заключение* необходимо отметить, что диссертация Кузнецова Н.М. на тему «Электрореологические жидкости: состав, структура, свойства» является законченной научно-квалификационной работой, обладает научной новизной и практической значимостью, содержит обоснованные выводы, соответствует паспорту специальности 1.3.17. – Химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества, и *полностью отвечает критериям и требованиям*, предъявляемым к докторским диссертациям, раздела II Положения о присуждении ученых степеней, утвержденного Постановлением Правительства РФ от 24.09.2013 г. № 842 в последней редакции.

Кузнецов Никита Михайлович *заслуживает* присуждения ученой степени доктора физико-математических наук по специальности 1.3.17. – Химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества.

Официальный оппонент:

Член-корреспондент РАН, профессор, доктор химических наук, главный научный сотрудник лаборатории реологии полимеров федерального государственного бюджетного учреждения науки Ордена Трудового Красного Знамени Института нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук (ИНХС РАН)

Подпись:  Куличихин Валерий Григорьевич

Дата: 19.01.2024г.

Подпись официального оппонента заверяю:

Ученый секретарь ИНХС РАН,

Д.Х.Н., доцент





Ю.В. Костина