

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.

Со времени открытия электрореологического (ЭР) эффекта в 1938 году опубликовано большое число работ, в которых исследовались механизмы воздействия электрического поля на свойства суспензий, суть которых состоит в поляризации частиц наполнителя и, как следствие, их перераспределения в дисперсионной среде, приводящего к переходу суспензии в упругое состояние. С развитием нанотехнологий интерес к ЭР жидкостям получил новый импульс, который обусловлен возможностью достигать значительного и обратимого ЭР отклика при малой концентрации наполнителя. Такой эффект связан с агрегационной неустойчивостью наночастиц, которая приводит не только к значительному снижению порога перколяции но и, что важно, к кардинальному изменению характера взаимодействия наполнителя с электрическим полем. По этой причине многие ранее полученные результаты не применимы к суспензиям наночастиц, что требует постановки и решения новых задач, связанных с учетом физико-химических особенностей наночастиц. Создание стимул-чувствительных материалов с малой концентрацией нанонаполнителя требует развития системного подхода к направленному регулированию их электрофизических свойств. Практическая значимость подобных ЭР суспензий определяется возможностью их применения в разнообразных технических, медицинских и биологических приложениях, вплоть до решения глобальных проблем накопления и передачи энергии. В свою очередь, в современной химической физике значительный интерес представляют вопросы о природе структурных перестроек и механических свойств дисперсных систем в экстремальных условиях электрических полей высокой напряженности и больших скоростей сдвига, что, в свою очередь, диктует необходимость развития фундаментальных представлений о свойствах ЭР жидкостей. Это определяет **актуальность и практическую значимость** диссертационной работы Кузнецова Н.М. **Научная новизна** данной работы определяется выбором объектов исследования, которые позволили автору обобщить современные представления о свойствах широкого класса ЭР жидкостей с низкой концентрацией нанонаполнителей.

Диссертация состоит из введения, шести глав, включающих обзор научной литературы по теме работы, экспериментальную часть, результаты исследований, заключения и выводов, а также содержит исчерпывающее число дополнительных

материалов, содержащих оценку относительной эффективности и экономической привлекательности исследованных материалов, список сокращений и обозначений, список литературы, список публикаций автора по материалам диссертации, список докладов на всероссийских и международных конференциях, список иллюстративного материала и различные приложения. Объем работы составляет 335 страниц, включающих 85 рисунков, 15 таблиц и 29 приложений, которые содержат рисунки и таблицы, способствующие детальному пониманию полученных результатов. Список цитируемой литературы включает 619 наименований.

В соответствии с требованиями к структуре и оформлению диссертаций во **Введении** сформулированы актуальность исследуемой проблемы, цель работы, ее научная новизна, теоретическая и практическая значимость, а также положения, выносимые на защиту. Указанные сведения изложены лаконично и четко, что дает ясное представление о научной и прикладной значимости результатов, полученных в рамках работы.

В литературном обзоре, приведенном в **главе 1**, дан исчерпывающий анализ публикаций по теме диссертационной работы. На примере большого числа наполнителей различного химического строения (как неорганических, так и полимерных) и составов суспензий, автор подробно анализирует природу ЭР эффекта. Отдельно хочется отметить стремление автора провести сравнительный анализ свойств различных ЭР жидкостей по различным параметрам, что нашло отражение в информативных таблицах приложений 1-6. Безусловным достоинством литературного обзора является то, что автору удалось выявить и сформулировать нерешенные научные задачи, которые стали предметом диссертационной работы. Составленный обзор, несомненно, самодостаточен и представляет интерес не только для исследователей, работающих в области стимул-чувствительных материалов, но и специалистов, занимающихся изучением дисперсных систем в экстремальных условиях.

В **главе 2** подробно описаны использованные в работе материалы – наполнители и дисперсионные среды – и экспериментальные методы их исследования. Это позволило автору проследить влияние не только химической природы, но также формы и размеров частиц дисперсной фазы на свойства ЭР жидкостей. Фактически, в работе прослеживается переход от квазиульмерных частиц (наноалмазы детонационного синтеза) через одномерные (нанотрубки галлуазита и наностержни α -хитина) и двумерные наночастицы (различные типы монтмориллонитов) к трехмерным наполнителям (микросферы хитозана и композиты на их основе). Отдельного внимания заслуживает раздел применяемых в работе экспериментальных методов и подходов, включающих широкий набор средств научного анализа, в том числе методы атомистического моделирования. Некоторые из

используемых экспериментальных методов являются уникальными и малодоступными, включая криоэлектронную томографию и рентгеновское рассеяние синхротронного излучения в условиях *in situ* воздействию сдвигового течения и электрического поля. Столь разнообразный инструментарий взаимодополняющих методов анализа позволил обеспечить высокое качество и **достоверность научных результатов**.

Третья глава посвящена изучению взаимодействия наноалмазов детонационного синтеза в полярных и неполярных дисперсионных средах. Методами атомистического моделирования показана существенная роль ограниченной формы индивидуальных наноалмазов на характер их взаимодействия, а также карбоксильных и углеводородных групп на их поверхности. Установлено, что такие химические группы приводят к различным механизмам кластеризации наноалмазов. В частности, методом функционала плотности было доказано, что для пары частиц, взаимодействующих одноименными гранями, кулоновское отталкивание приводит к возникновению энергетического барьера, препятствующего агрегации, тогда как при взаимодействии разноименными гранями выигрыш в энергии взаимодействия составляет порядка 0.5 эВ. Это позволило объяснить наблюдаемое формирование протяженных наноалмазных кластеров фрактальной структуры. Формирование протяженных фракталов позволяет получить перколяционную структуру при очень низкой концентрации наноалмазов, что в свою очередь, объяснило природу заметного ЭР эффекта дисперсий гидрированных наноалмазов в силиконовом (ПДМС) и минеральном масле. Напротив, электрофорез наблюдаемый в дисперсиях карбоксилированных наноалмазов, как показано, делает такие частицы непригодными для использования в ЭР жидкостях. Важным результатом работы представляется выявление влияния размеров гидрированных наноалмазов на фрактальную размерность агрегатов (измерена методом МУРР), седиментационную устойчивость и предел текучести ЭР жидкостей, что дает возможность регулирования свойств соответствующих суспензий.

В **четвертой главе** рассмотрены два важнейших аспекта значительно влияющих на свойства ЭР жидкостей. К ним относится 1) анизометрия формы наночастиц алюмосиликатов (характеристическое отношение) и 2) вязкость неполярной дисперсионной среды. В работе обнаружено, что большая степень полидисперсности наночастиц может нивелировать эффект анизометрии формы. Так в суспензиях, наполненных нанотрубками галлуазита, практически не наблюдалась их суммарная ориентация в электрическом поле. Автору диссертации удалось доказать, что структурирование слоистых наночастиц монтмориллонита и их ориентация под действием электрического поля определяются в значительной степени составом и строением модификатора, что, в конечном счете, обуславливает различные ЭР свойства

соответствующих суспензий. Рентгеноструктурные эксперименты, проведенные *in situ* на источнике синхротронного излучения, позволили выявить два типа ориентации пластинок алюмосиликатов – вдоль и перпендикулярно вектору электрического поля. Первый из установленных ориентационных эффектов связан с большим характеристическим отношением листов монтмориллонита, что и приводит к заметному ЭР эффекту при низкой концентрации монтмориллонитов. Важным результатом исследований реологических свойств суспензий пластинчатых алюмосиликатов в ПДМС разной вязкости является доказательство того, что вязкость дисперсионной среды определяет лишь седиментационную устойчивость суспензий, но не влияет на характеристики ЭР эффекта.

В пятой главе подробно исследованы суспензии частиц полисахаридов в среде ПДМС и оливкового масла. Суспензии, наполненные наностержнями α -хитина, подтвердили существование высокого (~ 70) характеристического отношения частиц наполнителя, которого достаточно для достижения порога перколяции в условиях воздействия электрического поля. В частности, в диссертации показано, что при исследуемых низких концентрациях (0.5 и 1 масс.%) дисперсии α -хитина проявляют свойства вязких жидкостей, тогда как в электрическом поле появляется предел текучести, что позволяет создавать ЭР жидкости с контрастным изменением реологического поведения. Особый научный и практический интерес связан с созданием наполнителя на основе высокопористых микрочастиц хитозана. Такие частицы относятся к наноструктурированным образованиям ввиду чрезвычайно малой толщины полимерных прослоек между пораами. Формирование разветвленной полимерной наноструктуры в микронных частицах хитозана создает ряд новых перспектив для производства ЭР жидкостей. К ним относятся исключительно высокая седиментационная устойчивость, крайне эффективное соотношение предела текучести и концентрации высокопористого хитозана в электрическом поле, а также их температурная стабильность. Необыкновенно большой предел текучести суспензий этого наполнителя в ПДМС (до 540 Па при напряженности электрического поля 7 кВ/мм), а также стабильность ЭР отклика таких суспензий при циклическом переключении электрического поля делает их весьма привлекательными с практической точки зрения.

В шестой главе было впервые изучено влияние композитного состава микрочастиц пористого хитозана на поведение ЭР жидкостей. В качестве наполнителей рассмотрены композиции хитозана с серебром и целлюлозой при различном соотношении компонентов. Установлено, что подобные композитные частицы проявляют контрастный ЭР отклик при малой концентрации наполнителя (1 масс.%). При этом интенсивность ЭР

эффекта растет с увеличением содержания серебра. В свою очередь, добавление целлюлозы продемонстрировало ряд ранее неизвестных реологических эффектов. В частности, обнаружено, что при малой скорости сдвига вязкость и напряжение суспензии возрастают на несколько порядков при малой доле целлюлозы относительно концентрации хитозана, тогда как увеличение содержания целлюлозы приводит к резкому падению указанных характеристик. Данный эффект возрастает при наложении электрического поля. Рассмотренные ЭР жидкости проявляют приемлемую седиментационную стабильность и воспроизводимый отклик при импульсном переключении напряженности электрического поля. Полученные в главе результаты показали, что изменения морфологии микрочастиц хитозана за счет добавления в них целлюлозы или допирования наночастицами серебра приводят к модификации реологического поведения суспензий как без, так и под действием электрического поля, что открывает новые возможности для управления свойствами ЭР жидкостей.

Полученные в диссертационной работе результаты значительно расширяют представления о природе ЭР эффекта в суспензиях, наполненных нано- и микрочастицами различного химического строения, морфологии и функционализации объемных и поверхностных свойств, а также о механизмах взаимодействия наночастиц в полярных и неполярных жидких средах. Тем не менее, при чтении диссертации возникает ряд вопросов и замечаний:

1. В третьей главе установлено, что седиментационное отношение гидрированных детонационных наноалмазов в минеральном масле значительно повышается с увеличением среднего размера наночастиц от 3 до 5 нм. В диссертации этот эффект связывается с тем, что осаждение дисперсии более крупных наночастиц сопровождается меньшей степенью уплотнения вследствие более высокой фрактальной размерности агрегатов наноалмазов, которая была измерена методом малоуглового рассеяния рентгеновского излучения. Было бы желательно подтвердить данное объяснение путем измерения фрактальной размерности тех же дисперсий после осаждения твердой фазы.

2. В работе показана существенная температурная зависимость действительной и мнимой частей электрического модуля суспензий гидрированных наноалмазов, что, по-видимому, связано с изменением структуры их перколяционной сетки. В связи с этим, можно ожидать изменение предела текучести суспензий гидрированных наноалмазов с повышением температуры. Подтверждается ли это предположение в эксперименте?

3. Известно, что макроскопические свойства суспензий слоистых алюмосиликатов зависят от степени их эксфолиации. Можно ли объяснить наблюдаемое различие в ЭР поведении рассмотренных в работе модификаций монтмориллонитов Cloisite Na⁺, Cloisite

30В и Nanofil SE3010 разной степенью их эксфолиации, и проводилось ли такое исследование?

4. В диссертации обнаружен интересный эффект значительного увеличения вязкости и напряжения сдвига суспензии при малой доле целлюлозы в пористых композитных частицах хитозана. Напротив, увеличение концентрации целлюлозы в таких частицах приводит к уменьшению этих реологических характеристик. Было бы интересно объяснить механизм данного эффекта.

5. При оценке критической объемной доли случайно ориентированных стержнеобразных частиц α -хитина, соответствующей порогу перколяции, в процентах в формуле 41 следовало бы добавить множитель 100.

6. В диссертационной работе изучено большое число нанонаполнителей, которые способны к проявлению выраженного ЭР эффекта в неполярных средах. Какие из них на взгляд автора являются наилучшими кандидатами для конкретных применений? С учетом большого числа эксплуатационных параметров (физико-химическая природа наночастиц, их форма, рабочая концентрация, эксплуатационные напряженности электрического поля, порог текучести дисперсий, седиментационное отношение и пр.) было бы, по-видимому, целесообразно построить сравнительную диаграмму, позволяющую выбрать наиболее оптимальные нанонаполнители.

Приведенные вопросы и замечания **не влияют** на общую положительную оценку рецензируемой диссертационной работы и нисколько **не снижают** ее научной ценности. **Достоверность полученных результатов** не вызывает сомнения. Они убедительно обоснованы путем применения широкого набора современных и взаимодополняющих экспериментальных и расчетных методов анализа.

Автореферат хорошо структурирован, сочетает ясность и строгость изложения и **полностью отражает содержание** диссертации. Представленный в автореферате иллюстративный материал делает его весьма информативным.

По материалам диссертации соискатель опубликовал 62 работы, из которых 20 статей было опубликовано в рецензируемых научных изданиях, индексируемых в российских и международных базах данных (РИНЦ, Web of Science, Scopus) и рекомендованных Высшей аттестационной комиссией Министерства науки и высшего образования Российской Федерации. Доклады по материалам диссертации представлены на ведущих конференциях в области проведенных исследований. Опубликованные работы **полностью отражают** результаты и положения, представленные к защите.

Диссертационная работа Кузнецова Никиты Михайловича **отвечает всем требованиям**, предъявляемым к докторским диссертациям, в соответствии с п. 9-14

раздела II «Положения о порядке присуждении ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства РФ от 24.09.2013 г. № 842 в действующей редакции. Диссертация является законченной научно-квалификационной работой, в которой на основании выполненных автором исследований разработаны положения, совокупность которых можно квалифицировать, как **новое научное направление** – низконаполненные электро-чувствительные дисперсные системы с заранее заданными, регулируемые характеристиками. Данную работу отличает внутреннее единство, актуальность, новизна и обоснованность полученных результатов и положений, а также общенаучная и практическая значимость. Результаты работы вносят фундаментальный вклад в развитие дисперсных систем и стимул-чувствительных материалов. На этом основании считаю, что автор представленной диссертационной работы Кузнецов Никита Михайлович, несомненно, **заслуживает** присуждения искомой ученой 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, главный научный сотрудник Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова» Российской Академии наук,

Патлажан Станислав Абрамович,

17 января 2024 г.

Контактные данные: 119991, г. Москва, ул. Косыгина, д. 4, ФИЦ ХФ РАН,
Тел.: +7 (916) 100 62 09, e-mail: sapat@polymer.chph.ras.ru и sapat@yandex.ru

Подпись С.А. Патлажана удостоверяю:

Ученый секретарь ФИЦ ХФ РАН, к.ф.-м.н. Ларичев М.Н.

Подпись М.Н. Ларичева
зам. научн. секр. отделе кадров
Э.Н. Симонова



удостоверяю:
отдела кадров
Э.Н. Симонова