

ОТЗЫВ официального оппонента
на диссертацию на соискание ученой степени кандидата физико-
математических наук Кострова Сергея Александровича
на тему: «Создание низкомолекулярных магнитоактивных полимерных
материалов и изучение их вязкоупругих свойств во внешних магнитных
полях»
по специальности 1.4.7. - Высокомолекулярные соединения

Диссертация Кострова Сергея Александровича посвящена исследованию структуры и свойств магнитоактивных эластомерных материалов. Чувствительность материалов к действию магнитного поля выражается в изменении механических характеристик – обратимом возрастании модуля упругости за счет реструктурирования частиц наполнителя и магнитных взаимодействий, сопровождающихся формированием цепочечных и колончатых структур, ориентированных в направлении действия магнитного поля. Такие материалы называют «умными», а эффект изменения упругих свойств – магнитореологическим. Создание новых высокоэффективных материалов, проявляющих значительное изменение свойств под действием внешнего стимула, и выявление взаимосвязи между структурой материалов и их свойствами несомненно является *актуальной научной задачей*, которая решается в рамках диссертационной работы.

Практическая значимость работы заключается в создании новых магниточувствительных эластомерных материалов, демонстрирующих значительное изменение механических свойств – наблюдается возрастание модуля упругости под действием магнитного поля величиной 1 Тл почти на три порядка величины. Такие материалы обладают потенциалом применения в магнитоактивных демпферах и тормозных механизмах, микрофлюидной технологии, медицине. Повышение срока службы, стабильности отклика магнитоактивных материалов и расширение диапазона магнитомеханических свойств также обуславливают практическую значимость диссертации.

Научная новизна диссертационной работы в первую очередь связана с разработкой нового типа магниточувствительных эластомерных материалов на основе мягких полимерных матриц с низким модулем упругости, обладающих несомненным преимуществом по сравнению с применением пластификаторов, а именно существенно большей долговечностью композиционного материала при сохранении функциональных свойств. Впервые получены материалы с многократно программируемыми свойствами за счет возможности изменения структурной организации магнитных частиц в полимерной матрице под действием температуры и магнитного поля. Проведено прямое сравнение влияния морфологии используемого наполнителя – частиц сферической и пластинчатой формы на свойства магнито реологических эластомерных материалов. Кроме того, рассмотрена роль анизотропии структуры, сформированной частицами дисперсной фазы, при создании магниточувствительных материалов. Ряд результатов в области магнитных эластомеров получен с мировым приоритетом, автор впервые использовал матрицы на основе гребнеобразных полимеров и на их примере показал возможность направленного изменения свойств магнито реологических материалов за счет управления структурой полимерной матрицы.

Общая характеристика работы. Диссертация Кострова С.А. изложена на 120 страницах машинописного текста, содержит 48 рисунков, 8 таблиц и 8 приложений. Список цитируемой литературы состоит из 116 источников. Работа содержит введение, обзор литературы, экспериментальную часть, результаты в трех главах, заключение и выводы, список сокращений, список литературы и приложения.

Во *введении* обозначена тема и объекты исследований, актуальность, научная новизна, теоретическая и практическая значимость работы, методология и методы диссертационного исследования, сформулированы

цель, задачи и положения, выносимые на защиту. Также содержатся сведения о личном вкладе соискателя и структуре работы.

В *первой главе* диссертации представлен достаточно краткий, но вполне емкий, обзор литературы, в котором содержится общая информация о природе магнитоареологического эффекта, отмечены основные современные тенденции исследований в данной области, направленные на создание материалов на основе полимерных матриц с низким модулем упругости за счет применения низкомолекулярных олигомерных пластификаторов, на разработку материалов с анизотропной структурой, а также на исследования магнитных эластомерных композиций с анизометричными наполнителями. Кроме того, рассмотрены параметры, определяющие магнитоареологическое поведение материалов, такие как тип полимерной матрицы и магнитного наполнителя, размер, концентрация, форма и пространственное распределение частиц наполнителя, конфигурация магнитных полей. Представленный обзор естественным образом обозначает значимость диссертационной работы.

Вторая глава содержит описание материалов, методик и методов, используемых в работе. Основным методом исследования магнитоареологических свойств материалов являлась осцилляционная реометрия в различных магнитных полях. Приведена характеристика морфологии частиц наполнителей, а также описаны типы используемых полимерных матриц, их различия, и способы получения магнитоэластомерных материалов, в том числе с анизотропной структурой наполнителя.

Третья глава посвящена созданию и исследованию магнитоактивных эластомерных композитов с высоким откликом на действие магнитного поля на основе полимерной матрицы с низким модулем упругости. Автором предложен подход, связанный с дополнительным введением в матрицу большого числа боковых цепей в точках ветвления, не участвующих в формировании узлов сетки зацеплений, для снижения механических характеристик матрицы. Показано, что модуль упругости эластомерных

материалов, наполненных карбонильным железом, слабо зависит от концентрации частиц в диапазоне от 70 до 80 масс.%, однако магнито-реологический эффект возрастает с увеличением концентрации. Относительный рост значений модуля упругости при этом в большей степени зависит от свойств матрицы, которые также можно регулировать в известных пределах степенью сшивки. Так, для слабо сшитого образца, содержащего 80 масс.% наполнителя, относительный рост модуля упругости в магнитном поле 1 Тл составил более 400 раз. Изменение структуры полимерной сетки на гребнеобразную, в которой боковые цепи, эффективно разбавляющие систему, плотно привиты вдоль основных цепей, позволяет направленно управлять механическими свойствами эластомера и, как следствие, магнито-реологическим откликом композиционных материалов за счет изменения параметров самих цепей — их длины, размера и плотности прививки боковых цепей. Используя такой подход, автору удалось добиться роста модуля упругости почти в 1000 раз в магнитном поле 1 Тл при содержании магнитных частиц 22,5 об.%. При этом отмечается, что композиции на основе гребнеобразных сополимеров демонстрируют сильно нелинейный упругий отклик, поскольку такие эластомеры находятся в режиме конечной растяжимости, что затрудняет движение магнитных частиц в магнитном поле при формировании колончатых структур. Дополнительно в главе рассмотрены вопросы линейного отклика материалов при деформации (эффект Пэйна) и гистерезис вязкоупругих свойств в магнитном поле.

В *четвертой главе* автор переходит к рассмотрению особенностей магнито-реологического поведения материалов с анизотропной структурой наполнителя, формируемой магнитным полем в процессе отверждения эластомерной композиции. Обнаружено, что модуль упругости материалов с анизотропным распределением частиц наполнителя оказывается в 2-3 раза выше по сравнению с изотропными образцами во всем исследуемом диапазоне концентраций. Аналогичная зависимость сохраняется и под действием магнитного поля, при этом максимальное значение модуля упругости порядка

1,5 МПа достигнуто для композиционного материала с анизотропной структурой, содержащего 83 масс.% наполнителя. Важно отметить, что относительный рост модуля упругости не зависит от структуры материалов (изотропной или анизотропной) и объясняется достаточно низким модулем упругости полимерной матрицы – отклик на приложенный стимул определяется как магнитными взаимодействиями частиц, так и их относительно свободным перемещением в матрице. Также в главе рассмотрены магнитореологические эластомеры, наполненные частицами сферической и пластинчатой морфологии. Показано, что при низких концентрациях наполнителя (менее 45 масс.%) более эффективным оказывается использование пластинчатых частиц в виду формирования перколяционной структуры за счет анизометрии формы и ориентации частиц в магнитном поле. Однако при высоких концентрациях вращение пластинчатых частиц становится затруднено и поэтому больший магнитный отклик наблюдается для материалов на основе сферических частиц.

В *пятой главе* обсуждается возможность многократного контролируемого программирования характеристик магнитореологических материалов. Разработанный подход основан на применении специальных полимерных матриц на основе гребнеобразных молекул с боковыми цепями различной химической природы. При комнатной температуре боковые цепи не совместимы и формируют в сетке мицеллоподобные агрегаты, которые обуславливают высокую прочность материала и поведение аналогичное эластомерам. При повышении температуры совместимость цепей возрастает, что приводит к разрушению агрегатов и размягчению матрицы – именно в этом состоянии у магнитного наполнителя появляется подвижность, и частицы могут быть структурированы магнитным полем с последующей фиксацией в матрице при охлаждении. Подобное изменение фазового состояния полимерной матрицы позволяет направленным образом изменять свойства магнитореологического материала исходя из практических задач. Универсальность подхода была продемонстрирована на двух полимерных

матрицах различной химической природы – полидиметилсилоксане и полиизобутилене.

Раздел «*Заключение и выводы*» суммирует основные результаты диссертационной работы и отражает успешное достижение цели исследования.

Оценивая работу в целом, необходимо отметить ее высокий научный уровень и корректность выполненных экспериментов, а результаты диссертации вносят фундаментальный вклад в развитие области стимул-чувствительных полимерных материалов.

Автореферат в полной степени отражает содержание диссертации.

По материалам диссертации опубликовано 17 работ, из которых 6 статей в высокорейтинговых журналах, индексируемых в международных базах данных Web of Science и Scopus, и тезисы 11 докладов в сборниках трудов конференций различного уровня.

Положительно оценивая диссертацию Кострова С.А., в тоже время следует отметить, что работа не лишена недостатков, и к работе имеются следующие *замечания*:

1. Автор отмечает, что исследования магнитореологического поведения проводили на реометре в плоскопараллельной геометрии ячейки, в этом случае для корректного проведения измерений принципиально важным становится прочность контакта между образцом и измерительной системой. К сожалению, в работе не отмечено, каким образом обеспечивался надежный контакт измерительной системы с материалом и какова была шероховатость поверхности исследуемых эластомерных композитов.

2. На рисунках 6 и 7 приведены изображения растровой электронной микроскопии, позволяющие оценить морфологию используемых наполнителей. Полезно было бы построить гистограммы распределения

частиц по размерам и оценить их среднее характеристическое отношение для более количественного сравнения результатов.

3. В таблице 4 фигурирует такой параметр как «количество магнитов», что строго не является физической характеристикой. Более корректно было бы указать величину магнитной индукции или напряженности магнитного поля.

4. В большей степени в качестве пожелания, чем замечания. В Главе 4 для анизотропных композиционных материалов было бы интересно сравнить механические характеристики в различных направлениях относительно ориентированной структуры наполнителя (в работе данные приведены только в направлении перпендикулярном цепочкам магнитных частиц, магнитное поле, наоборот, сонаправлено цепочкам).

Высказанные замечания *не влияют* на общую высокую оценку работы. Диссертация Кострова С.А. показывает достаточно высокий уровень квалификации соискателя, а работа представляет собой законченное научное исследование на актуальную тему.

В *заключение* необходимо отметить, что диссертация Кострова С.А. на тему «Создание низкомолекулярных магнитоактивных полимерных материалов и изучение их вязкоупругих свойств во внешних магнитных полях» обладает научной новизной и практической значимостью, содержит обоснованные положения и выводы, соответствует специальности 1.4.7. – Высокомолекулярные соединения (по физико-математическим наукам), и *полностью отвечает требованиям*, установленным в пп. 2.1-2.5 Положения о присуждении ученых степеней в Московском государственном университете имени М.В. Ломоносова, а также оформлена согласно требованиям Положения о совете по защите диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук, на соискание ученой степени доктора наук Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова.

Таким образом, Костров Сергей Александрович *заслуживает* присуждения ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.4.7. – Высокомолекулярные соединения.

Официальный оппонент:

Доктор физико-математических наук,

Старший научный сотрудник, и.о. начальника отдела нанобиоматериалов и структур Курчатовского комплекса НБИКС-природоподобных технологий Федерального государственного бюджетного учреждения «Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт»

КУЗНЕЦОВ Никита Михайлович

Дата *30.09.2024*

Контактные данные:

Тел.: +7 (499) 196-95-39, доб. 62-89

E-mail: Kuznetsov_NM@nrcki.ru

Шифр и наименование специальности, по которой официальным оппонентом была защищена диссертация: 1.3.17. – Химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества.

Адрес места работы: 123182 Россия, Москва, пл. Академика Курчатова, д. 1, отдел нанобиоматериалов и структур Курчатовского комплекса НБИКС-природоподобных технологий Федерального государственного бюджетного учреждения «Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт».

Тел.: +7 (499) 196-95-39; e-mail: nrcki@nrcki.ru

Подпись Кузнецова Н.М. заверяю.

Главный ученый с

к.ф-м.н.

Борисов К.Е.