

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

Диссертационная работа Кострова С.А. посвящена исследованию композитных материалов с полимерной матрицей, наполненной магнитными микрочастицами. Во внешнем магнитном поле структура и физико-механические свойства таких материалов могут претерпевать значительные изменения, что относит их к классу умных материалов. Такие композитные материалы находят разнообразные применения в качестве демпферов, затворов для микрожидкостных устройств, регуляторов электропроводности и диэлектрических свойств, а также модификации степени гидрофобности свободных поверхностей. Свойства магнитоактивных композитов во многом зависят от природы и реологических характеристик связующих, а также особенностей взаимодействия магнитных частиц. Поэтому исследование возможностей применения эластичных полимерных матриц взамен жидких связующих представляет особый научный интерес. С этой точки зрения, создание новых магнитоактивных материалов на основе низкомолекулярных полимерных сеток и гребнеобразных сополимеров и последовательное изучением их реологических свойств во внешних магнитных полях является весьма **актуальной задачей**. Это обещает существенное расширение диапазона применений таких материалов, что определяет **практическую значимость** представленной диссертационной работы.

Диссертация Кострова С.А. состоит из Введения, 5 глав, заключения и выводов, списков сокращений, цитируемой литературы из 116 наименований, публикаций по материалам диссертации и Приложения. Работа включает 48 рисунков, 8 таблиц и дополнительные иллюстрации в Приложении на 8

рисунках. Результаты работы отражены в 6 статьях, опубликованных в рецензируемых рейтинговых журналах, а также в 11 докладах на общероссийских и международных конференциях, симпозиумах и школах.

Во **введении** сформулированы цели и задачи диссертационной работы, обоснованы актуальность, новизна и практическая значимость диссертации.

В **первой главе** диссертационной работы приведен литературный обзор магнитоактивных полимерных материалов и их физико-механических свойств. Описана суть магнитореологического (МР) эффекта, которая заключается в сильной взаимосвязи динамических модулей упругости магнитоактивных материалов с внешним магнитным полем связанной с изменениями структуры агломератов частиц магнитного наполнителя. Автор диссертации отмечает, что величина МР эффекта зависит от большого числа параметров – молекулярной структуры и реологических свойств полимерной матрицы, размера, концентрации, формы и пространственного распределения магнитных частиц, величины и направления магнитного поля. Особое внимание в обзоре уделено практическим приложениям магнитоактивных композитов. Анализ литературных данных позволил определить нерешенные проблемы и сформулировать задачи, решению которых посвящена рецензируемая диссертационная работа.

Во **второй главе** дано описание полимерных и магнитных материалов, которые были использованы для создания магнитоактивных эластомеров и методы их исследования. В частности, приведены данные о магнитных свойствах, размерах и форме частиц карбонильного железа, применяемого в качестве магнитного наполнителя. Приведена информация о химическом строении и молекулярной массе высокомолекулярных соединений, использованных для синтеза сетчатых и гребнеобразных термопластичных сополимеров. Описана технология изготовления исследуемых магнитоактивных эластомеров. Также приведен перечень научных приборов

и методология определения реологических свойств и структуры таких материалов.

Третья глава диссертации Кострова С.А. посвящена изучению свойств низкомолекулярных магнитоактивных эластомеров. Показано, что такие материалы демонстрируют большой отклик на внешнее магнитное поле. Эти результаты согласуются с литературными данными, что указывает на их достоверность. Вместо традиционно используемых низкомолекулярных пластификаторов автор предложил создавать полимерные матрицы с боковыми цепями, привитыми к основной цепи. Это устраняет трансляционную подвижность характерную для пластификаторов, которые постепенно вымываются из полимерной матрицы под действием внешних нагрузок. Такая идея была реализована в двух вариантах. В первом случае боковые цепи были локализованы в узлах полимерной сетки, а втором – путем сшиванием гребнеобразных полимеров с плотно привитыми боковыми цепями. Дано подробное описание приготовления полимерных композитов, наполненных частицами карбонильного железа. Методом динамического механического анализа установлена аномально высокая эффективность приготовленных магнитоактивных композитов. В частности, показано, что включение магнитного поля величиной 1 Тл приводит к росту модуля накоплений более чем в 400 раз. Данный результат намного превосходит мировые достижения в данной области. Также в работе было показано, что рост магнитореологического эффекта связан со снижением плотности сшивок синтезированных полимерных сеток и, тем самым, доказать, что данный эффект связан со снижением жесткости полимерной матрицы, благоприятствующей более легкому смещению магнитных частиц под действием магнитного поля с формированием цепочек и колончатых структур.

В **четвертой главе** диссертации были изучены реологические свойства анизотропных магнитоактивных композитов на основе ПДМС

сеток с боковыми цепями в узлах, наполненных магнитными частицами разной формы. Для фиксации анизотропного распределения наполнителя композитные материалы были синтезированы в однородном магнитном поле. Автор диссертации установил, что образовавшиеся в процессе синтеза цепочечные структуры из частиц наполнителя приводят к росту модуля упругости полученных композитов в несколько раз. Включение магнитного поля приводит к еще большему увеличению модуля упругости анизотропных композитов по сравнению с изотропными аналогами. С другой стороны, при равной концентрации магнитных частиц относительный прирост модулей упругости анизотропных и изотропных материалов в магнитном поле примерно одинаков. Этот факт указывает на то, что частицы карбонильного железа могут легко смещаться в низкомолекулярной полимерной матрице под действием магнитного поля. Такие же процессы протекают и в изотропных композитах, что приводит к одинаковому относительному увеличению модуля упругости.

В диссертации подробно исследовано влияние амплитуды деформации на модуль упругости магнитополимерных композитов в присутствии магнитного поля (эффект Пэйна). Установлено, что в анизотропных композитах падение модуля упругости с ростом амплитуды колебаний более выражено, чем в изотропных материалах. Это связано с тем, что начальные модули упругости у анизотропных композитов в несколько раз выше, чем у изотропных аналогов. Поэтому при больших деформациях вклад, связанный с деформационными разрушениями сетки магнитных частиц, возрастает. Автор диссертации впервые исследовал влияние магнитного поля на механические свойства полимерных композитов на основе пластинчатых магнитных частиц. Было показано, что при низких концентрациях таких частиц магнитоактивные эластомеры демонстрируют более высокий отклик на магнитное поле, чем соответствующие композиты, наполненные сферическими частицами. Это объясняется тем, что порог перколяции

анизодиаметричных частиц ниже, чем у сферических частиц. Однако, увеличение концентрации пластинчатых частиц приводит к снижению магнитной активности наполненных ими эластомеров, что связано со стерическими ограничениями последних. Экспериментально установлена критическая концентрация наполнителя – 45 масс.%, выше которой эффективность материалов, содержащих сферические частицы карбонильного железа, становится больше.

Пятая глава посвящена изучению магнитоактивных термопластичных эластомеров (МАТЭ). Рассматриваются два типа полимерных матриц, состоящих из гребнеобразных сополимеров на основе ПИБ или ПДМС. Эти сополимеры включают небольшую долю цепей ПС, которые при комнатной температуре несовместимы с боковыми цепями и, таким образом, образуют мицеллярные сшивки. С увеличением температуры такие физические сшивки распадаются и связующее переходит в жидкое состояние. Автор диссертации нашел способ использовать отмеченные свойства термопластичных матриц для многократного переключения пространственного распределения магнитных частиц из изотропного в анизотропное состояние при переключениях магнитного поля. Было показано, что в отсутствие магнитного поля нагревание материала переводит композит в изотропное состояние с наименьшим модулем упругости, а последующее охлаждение до комнатной температуры в присутствии магнитного поля приводит к образованию жесткого анизотропного магнитополимерного материала. Таким образом, в отличие от химически сшитых полимерных матриц синтезированные термопластичные эластомеры демонстрируют возможность многократного изменения распределения магнитных частиц. Полученный результат, представляет заметный интерес с точки зрения создания новых магнитоактивных материалов с управляемыми физико-механическими свойствами.

При ознакомлении с диссертационной работой Кострова С.А. возникли следующие вопросы и замечания:

1. В первой главе диссертации имеются некоторые неточности. В частности, утверждается, что магнитоактивные полимерные материалы активно исследуются, начиная с 90-х годов прошлого века. Это не совсем точно. Магнитореологический эффект был открыт в начале 50-х годов 20-го века на примере жидких ферромагнитных суспензий и активно исследовался в Институте тепло- и массообмена Белорусской академии наук СССР. Результаты этих работ были суммированы в книге Шульмана З.П. и Кордонского В.И. под названием «Магнитореологический эффект», которая была издана в 1982 году. К сожалению, эти факты не нашли отражения в диссертационной работе.

2. В низко модульных эластомерах частицы магнитного наполнителя имеют более ограниченную подвижность, чем в жидких средах. В связи с этим было бы уместно сопоставить время установления равновесных значений модулей упругости магнитоактивных эластомеров с временами релаксации полимерных матриц с разной плотностью сшивок при разных значениях магнитного поля.

3. Полимерные матрицы на основе гребнеобразных полимеров имеют специфические упругие свойства: их жесткость сильно возрастает с увеличением степени растяжения. Отсюда можно предположить, что с ростом магнитного поля магнитореологический эффект будет снижаться подобно тому, как это наблюдалось автором диссертации в более жестких полимерных сетках. В связи с этим было бы целесообразно измерить упругий отклик рассматриваемых композитов при меньших магнитных полях, когда жесткость гребнеобразных полимеров не столь велика, как при $B = 1$ Тл. В этом случае можно было бы ожидать увеличения магнитореологического эффекта. Проводил ли автор подобные исследования?

4. Рисунок 35 на странице 67 показывает, что относительное уменьшение модуля упругости с ростом деформации – эффект Пэйна – в образцах с анизотропным распределением сферических магнитных частиц выше, чем у соответствующих композитов, наполненных пластинчатыми частицами. В то же время в изотропных образцах эффект Пэйна в композитах с пластинчатыми частицами несколько выше, чем у материалов, включающих сферический наполнитель. Было бы желательно объяснить данное расхождение.

5. На рисунках 26, 39г и 45в,г приведены отклики исследованных магнитоактивных эластомеров на циклические переключения магнитного поля. Полученные данные демонстрируют, что созданные автором диссертации композиционные материалы полностью восстанавливают исходные и индуцированные модули упругости при циклическом изменении магнитного поля с периодом порядка 10 минут. Было бы интересно исследовать зависимость предельных значений модулей упругости при более высоких частотах осцилляций магнитного поля. На наш взгляд, это позволило бы установить взаимосвязь наблюдаемого динамического эффекта с реологическими свойствами полимерных матриц, а также определить пороговую частоту осцилляций магнитного поля, при которой полученные материалы способны полностью восстанавливать свои предельные механические свойства.

Вместе с тем, приведенные замечания не снижают значимости и общей положительной оценки диссертационной работы Кострова С. А. Основные положения и выводы диссертации **полностью обоснованы** и непротиворечивы. Приведенные данные получены с помощью взаимодополняющих экспериментальных методов и согласуются с известными литературными данными, что подтверждает **достоверность** полученных результатов. Некоторые решения поставленных в диссертации задач являются уникальными. Это относится к синтезу новых

низкомодульных полимерных матриц с привитыми монофункциональными боковыми цепями, а также достижению рекордно высоких значений модулей упругости магнитоактивных эластомеров во внешнем магнитном поле напряженностью 1 Тл. Синтезированные в работе термопластичные матрицы дают возможность создавать магнитоактивные полимерные композиты с управляемыми структурой и свойствами. Эти факты указывают на несомненную **оригинальность и новизну** полученных в диссертации результатов.

Автореферат полностью отражает содержание диссертационной работы, а опубликованные труды соискателя в полной мере соответствуют результатам и положениям, представленным к защите.

Диссертация Кострова Сергея Александровича отвечает требованиям, установленным Московским государственным университетом имени М.В. Ломоносова к работам подобного рода. Содержание диссертации соответствует специальности 1.4.7. – Высокомолекулярные соединения (по физико-математическим наукам), а именно следующим ее направлениям: Реология полимеров и композитов и Целенаправленная разработка полимерных материалов с новыми функциями и интеллектуальных структур, обладающих характеристиками, определяющими области их использования в заинтересованных отраслях науки и техники, а также критериям, определенным пп. 2.1-2.5 Положения о присуждении ученых степеней в Московском государственном университете имени М.В. Ломоносова. Диссертация оформлена в соответствии с требованиями 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, соискатель Костров Сергей Александрович заслуживает присуждения ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.4.7. – Высокомолекулярные соединения.

Официальный оппонент:

доктор физико-математических наук, главный научный сотрудник ФГБУН Федерального исследовательского центра химической физики им. Н.Н. Семенова РАН, отдел полимеров и композиционных материалов, лаборатория физики и механики полимеров

ПАТЛАЖАН Станислав Абрамович

9 октября 2024 г.

Контактные данные:

Тел.: +7-495-939-72-35, E-mail: sapat@chph.ras.ru

Шифр и наименование специальности, по которой официальным оппонентом была защищена диссертация: 02.00.06 – Высокомолекулярные соединения.

Адрес места работы: 119991, Москва, ул. Косыгина, 4, ФГБУН Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова РАН (ФИЦ ХФ РАН).

Интернет-страница: <https://www.chph.ras.ru/>

Тел.: +7 499 137-29-51, E-mail: icp@chph.ras.ru

Подпись д.ф.-м.н., г.н.с. ФИЦ ХФ РАН Патлажана С.А. удостоверяю:

Ученый секретарь ФИЦ ХФ РАН, к.ф.-м.н. _____ / Михалёва М.Г./

9 октября 2024 г.