В диссертационный совет 02.6.013.95
при Федеральном государственном бюджетном учреждении науки
Институте общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова
Российской академии наук

ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

на диссертационную работу Зуева Ярослава Игоревича

«РАЗРАБОТКА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ОСНОВ ПРОЦЕССОВ ПОЛУЧЕНИЯ КОМПОЗИТОВ ПОЛИМЕРА С ОДНОСТЕННЫМИ УГЛЕРОДНЫМИ НАНОТРУБКАМИ С ПОМОЩЬЮ СВЕРХКРИТИЧЕСКИХ ФЛЮИДОВ»,

представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 2.6.13. Процессы и аппараты химических технологий

Актуальность диссертационной работы. Разработка новых подходов к получению композиционных материалов на основе полимеров и наноматериалов, сочетающих высокую электропроводность с сохранением эластичности полимерной матрицы, является одной из ключевых задач современного материаловедения и химической технологии. Основным препятствием остается ограниченная эффективность существующих методов диспергирования наноматериалов в структуре полимеров. Зачастую существующие методы диспергирования ухудшают механические и функциональные свойств конечного материала. В связи с этим **актуальность** диссертационной работы Зуева Я.И., направленной на разработку и исследование процессов комбинированного сверхкритического флюидного (СКФ) метода, включающего стадии деагломерации (RESS) углеродных нанотрубок (УНТ) и их диспергирования в полимерной матрице (SAS), не вызывает сомнений. Предлагаемый подход обладает значительным потенциалом для разработки новых поколений гибкой электроники, электромагнитных экранов и датчиков.

Содержание работы. Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения, списка литературы из 194 наименований. Работа изложена на 125 страницах, содержит 29 рисунков и 5 таблиц.

Во введении отражены и обоснованы актуальность работы, представлены ее новизна, теоретическая и практическая значимости, методология и методы исследования. Сформулированы цель и задачи исследования, отмечен личный вклад автора, указаны сведения об апробации работы.

Первая глава посвящена всестороннему аналитическому обзору современных методов диспергирования УНТ и получения полимерных композитов на их основе, анализу возможностей сверхкритических флюидных технологий (RESS и SAS). На основе

проведенного анализа обоснована целесообразность применения комбинированного СКФ-подхода, сформулированы основные задачи диссертационной работы.

Вторая глава содержит описание использованных материалов, методик проведения процессов RESS и SAS. В работе использовались одностенные углеродные нанотрубки (ОУНТ) двух производителей: OCSiAl (Россиия, Новосибирск) и NoPo Nanotechnologies HIPco (Бангалор, Карнатака, Индия). Представлены технологические схемы для проведения процессов RESS и SAS. Диспергирование ОУНТ проводилось с использованием быстро расширения сверхкритической дисперсии. Получение композитов на основе полимеров и ОУНТ проводилось с использованием сверхкритического антисольвентного осаждения. Представлены диапазоны варьируемых технологических параметров процессов RESS и SAS. Кроме того, в главе представлено описание современных физико-химических методов исследования ОУНТ, исходных полимеров и полученных композитов (СЭМ, АСМ, КР-спектроскопия, импедансная и терагерцовая спектроскопия и др.).

Третья глава посвящена оценке влияния параметров (давление, температура, тип флюида, количество циклов) процесса RESS на эффективность диспергирования ОУНТ. Показано влияние параметров процесса RESS на кратность увеличения удельного объема. Установлено, что для ОУНТ от разных производителей эффективность процесса различна. Установлены количественные зависимости и выявлены различия в механизмах воздействия сверхкритических CO_2 и N_2.

Приведены результаты комплексных аналитических методов ОУНТ. Показано влияние многократного быстрого расширения сверхкритической дисперсии на кратность увеличения объема ОУНТ.

Четвертая глава содержит результаты исследования процесса SAS для получения композитов полиуретан-ОУНТ. Проведены варьирование параметров процесса (природы растворителя, концентрации полимера, расхода потока суспензии, диаметра сопла, содержания ОУНТ) и оценка их влияния на выход композита полиуретан-ОУНТ. В ходе первой серии экспериментов выбраны параметры процесса SAS, обеспечивающие максимизацию выхода продукта, давление 150 бар, температура 40 °С, диаметр сопла 200 мкм, расход суспензии 1мл/мин, растворитель ДМСО. С данными параметрами получена серия образцов композита полиуретан-ОУНТ с варьированием концентрации нанотрубок: 0.5, 0.1, 0.25, 0.5, 1, 5 масс.%. Приведены характерные СЭМ изображения полученного полиуретан-ОУНТ композита.

Пятая глава посвящено комплексной оценке и сравнению свойств композитов полиуретан-ОУНТ, полученных различными методами. В качестве ОУНТ использовались

исходные нанотрубки и обработанные методом RESS. Для получения композитов полиуретан-ОУНТ использовался метод коагуляционного осаждения в воде и метод SAS.

Представлены результаты исследования композитов спектроскопией комбинационного рассеяния, косвенно свидетельствующие о более равномерном распределении ОУНТ в композите, полученном методом SAS с использованием RESS обработанных нанотрубок.

Приведены результаты исследования проводимости композитов с использованием спектроскопии импенданса. Установлен низкий порог перколяции (0,007%) для композитов, полученных методом SAS с использованием RESS обработанных нанотрубок.

Проведена оценка механических характеристик полученных композитов. Добавление ОУНТ увеличивает модуль Юнга, эластичность практически не изменяется. Таким образом, показано, что механические свойства композитов полиуретан-ОУНТ не существенно изменяются при варьировании концентрации ОУНТ в рассматриваемом диапазоне.

Представлены результаты исследования потенциала полученных композитов для защиты от электромагнитных помех с использованием терагерцовой спектроскопии. Показано, что эффективность экранирования от электромагнитных помех улучшается с увеличением концентрации ОУНТ в композитах. Высказано предположение о возможности использования полученных композитов для поглощения электромагнитного излучения (ЭМИ).

Выводы содержат основные результаты диссертационной работы.

Научная новизна работы заключается в следующем:

1. Разработаны физико-химические основы процессов получения композитов полиуретан-ОУНТ с использованием технологий сверхкритических флюидов: RESS и SAS.
2. Установлены и количественно охарактеризованы зависимости эффективности деагломерации ОУНТ от параметров и количества повторений процесса RESS.
3. Впервые показано, что использование предложенного СКФ-метода позволяет получить композит полиуретан-ОУНТ с низким порогом перколяции (0,007 масс%) при сохранении механических свойств полимера и придании материалу свойств экранирования ЭМИ.

Практическая значимость работы состоит в разработке нового, экологически безопасного метода получения электропроводящих полимерных композитов с экранирующими свойствами по отношению к ЭМИ. Выявлены параметры проведения процесса RESS обеспечивающие максимизацию удельного объема ОУНТ. Установлены

параметры проведения процесса SAS обеспечивающие максимальный выход композита полиуретан-ОУНТ. Результаты работы являются основой при разработке гибкой электроники, датчиков деформации, суперконденсаторов и материалов для экранирования электромагнитного излучения.

Достоверность полученных результатов подтверждается использованием комплекса взаимодополняющих современных физико-химических методов исследования, хорошей воспроизводимостью экспериментальных данных, их статистической обработкой и корреляцией между результатами, полученными различными методами.

Кроме того, достоверность полученных результатов определяется выполнением диссертационной работы в научной школе с богатым успешным опытом в области исследования сверхкритических процессов.

Основное содержание диссертационной работы отражено в 9 печатных работах, из них 5 статей в рецензируемых научных журналах, индексируемых в Scopus и Web of Science и входящих в перечень ВАК, что удовлетворяет и превышает требования пунктов 2.3 и 2.4 Положения ИОНХ РАН.

В результате проведенного анализа диссертации, автореферата и публикаций Зуева Я.И. можно констатировать, что **поставленные цели и задачи выполнены, а научные положения и выводы являются обоснованными**. Автореферат и публикации адекватно отражают содержание диссертации.

Вместе с тем, в ходе ознакомления с работой возникли следующие вопросы и замечания:

1) При проведении процесса SAS представлено варьирование параметра «скорости потока суспензии». Однако, единицы измерения данного параметра как для объемного расхода - мл/мин (стр 83).
2) В чем именно состоят «физико-химические основы» процессов RESS и SAS? Какие принципиальные закономерности процессов можно отнести к «основам»?
3) Каков потенциал использования разработанной технологии SAS для получения композитов с другими полимерами?
4) Возможна ли реализации совмещенных процессов RESS и SAS для диспергирования ОУНТ и получения композитов полимер-ОУНТ в одном аппарате?
5) Почему в качестве технологии сравнения при получении композитов полиуретан-ОУНТ выбран метод коагуляционного осаждения в воде?
6) Проводилась ли статистическая оценка воспроизводимости измерений насыпного объема (число повторов, стандартное отклонение)? Насыпной объем

чувствителен не только к разрушению агломератов, но и к наэлектризованности, остаточным примесям и методике пересыпания.

7) Чем обусловлен выбор технологических параметров (давление, температура) процессов RESS и SAS?
8) Сложно говорить о повторении тенденции влияния параметров процесса RESS на увеличение удельного объема для ОУНТ разных производителей. Чем обусловлена такая разница в увеличение удельного объема ОУНТ для OCSiAl и HiPco? Может ли предложенный процесс RESS использоваться для других нанотрубок? Будут ли предложенные параметры процесса RESS эффективны?
9) Одинаковы ли параметры высушивания, термообработки и горячего прессования для образцов композитов полиуретан-ОУНТ SAS- и CP-серий? Выравнивались ли по массе и объему реальные содержания ОУНТ в образцах (учитывая возможный унос нанотрубок при коагуляции)? Как оценивалась точность дозирования ОУНТ в разных сериях?
10) Каковы основные ограничения для масштабирования предложенной технологии: потребление CO_2 и энергии, надежность сопла и фильтров, стоимость исходных ОУНТ? Какие решения можно предложить для преодоления этих барьеров при переходе к пилотной установке?
11) Встречаются опечатки и имеются незначительные недостатки при оформлении текста диссертации.

Высказанные замечания носят частный характер и не снижают высокой оценки проделанной работы, которая выполнена на современном научном уровне.

Заключение

Диссертационная работа Зуева Ярослава Игоревича «Разработка физико-химических основ процессов получения композитов полимера с одностенными углеродными нанотрубками с помощью сверхкритических флюидов» представляет собой законченное научно-квалификационную работу, в котором решена актуальная научная задача, имеющая существенное значение для развития химической технологии и материаловедения.

По объему, актуальности, научной новизне, достоверности результатов и их практической значимости диссертационная работа **полностью соответствует критериям пп. 9-14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24.09.2013 г. № 842 (в актуальной редакции) и пп. 2.1-2.5 «Положения о присуждении ученых степеней в Федеральном государственном учреждении науки Институте общей и неорганической**

химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук (ИОНХ РАН)», утвержденного приказом директора ИОНХ РАН от 29 марта 2024 г. (в актуальной редакции), предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук.

На основании изложенного, считаю, что диссертационная работа Зуева Ярослава Игоревича заслуживает защиты, а ее автор – присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 2.6.13. Процессы и аппараты химических технологий.

Официальный оппонент
Доцент кафедры «Химического и фармацевтического инжиниринга» ФГБОУ ВО РХТУ им. Д.И. Менделеева
к.т.н.

Цыганков Павел Юрьевич

«18» 11 2025

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева"
125047, г. Москва, Миусская площадь, д. 9
Телефон: +7(499)978-86-60
E-mail: pavel.yur.tsygankov@gmail.com

Личную подпись доцента кафедры химического и фармацевтического инжиниринга, к.т.н. Цыганкова П.Ю. удостоверяю

Ученый секретарь
РХТУ им. Д.И. Менделеева

Сведения об официальном оппоненте

по диссертационной работе Зуева Ярослава Игоревича «Разработка физико-химических основ процессов получения композитов полимера с одностенными углеродными нанотрубками с помощью сверхкритических флюидов», представленной на соискание учёной степени кандидата химических наук по специальности

2.6.13. Процессы и аппараты химических технологий

Фамилия Имя Отчество оппонента	Цыганков Павел Юрьевич
Шифр и наименование специальности, по которой защищается диссертация	2.6.13. Процессы и аппараты химических технологий
Учёная степень и отрасль наук	Кандидат технических наук, специальность 2.6.13. Процессы и аппараты химических технологий
Учёное звание	
Полное наименование организации, являющейся основньвя местом работы оппонента	Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева
Подразделение	Кафедра химического и фармацевтического инжиниринга
Занимаемая должность	старший научный сотрудник, доцент
Почтовый индекс, адрес	125047, г. Москва, Миусская площадь, д. 9
Телефон	
Адрес электронной почты	pavel.yur.tsygankov@gmail.com

Список публикаций официального оппонента по теме диссертации в рецензируемых научных изданиях за последние 5 лет (не более 15 публикаций)

1. Цыганков П. Ю. Исследование микронизации фавипиравира с помощью процесса быстрого расширения сверхкритического раствора / П. Ю. Цыганков, А. Ю. Кислинская, Е. А. Пашкин, Н. В. Меньшутина // Теоретические основы химической технологии. – 2024. – Т. 58, № 3. – С. 356–366.
2. Цыганков П. Ю. Новые процессы сушки с использованием сверхкритических флюидов. Моделирование / П. Ю. Цыганков, Н. В. Меньшутина // Теоретические основы химической технологии. – 2024. – Т. 58, № 4. – С. 420–434.
3. Кислинская А. Ю. Микронизация фавипиравира с использованием быстрого расширения сверхкритического раствора / А. Ю. Кислинская, Я. В. Парфильева, П. Ю. Цыганков // Успехи в химии и химической технологии. – 2024. – Т. 38, № 9. – С. 47–50.
4. Голубев Э. В. Разработка совмещенных процессов сверхкритической сушки и стерилизации высокопористых материалов / Э. В. Голубев, А. А. Абрамов, П. Ю. Цыганков, Н. В. Меньшутина // Российский химический журнал. – 2024. – Т. 68, № 2. – С. 93–100.
5. Михайлова С. Т. Исследование процесса формирования пористой структуры в каучуках различной химической природы с использованием сверхкритического диоксида углерода. Часть 1. Общие закономерности / С. Т. Михайлова, С. В. Резниченко, Д. С. Резниченко, П. Ю. Цыганков, Н. В. Меньшутина, И. Д. Симонов-Емельянов // Каучук и резина. – 2024. – Т. 81, № 2. – С. 84–89.
6. Цыганков П. Ю. Принципы работы и оборудование сверхкритических процессов для получения нано- и микрочастиц, волокон, пленок / П. Ю. Цыганков, А. Ю. Кислинская, Е. А. Пашкин, Н. В. Меньшутина // Химическая промышленность сегодня. – 2024. – № 1. – С. 24–33.

7. Михайлова С. Т. Исследование набухания каучуков различной химической природы в сверхкритическом диоксиде углерода / С. Т. Михайлова, С. В. Резниченко, Е. А. Красников, П. Ю. Цыганков, Н. В. Меньшутина, И. Д. Симонов-Емельянов // Тонкие химические технологии. – 2023. – Т. 18, № 6. – С. 534–548
8. Абрамов А. А. Получение, сушка и стерилизация в среде сверхкритического флюида высокопористых материалов медицинского назначения (на примере композиции альгинат натрия-желатин) / А. А. Абрамов, М. К. Окишева, О. А. Середа, П. Ю. Цыганков, Н. В. Меньшутина // Химическая промышленность сегодня. – 2024. – № 1. – С. 10–16.
9. Митрофанов С. А. Быстрое расширение сверхкритического раствора для микронизации рифабутина / С. А. Митрофанов, Е. А. Пашкин, А. Ю. Кислинская, П. Ю. Цыганков // Успехи в химии и химической технологии. – 2023. – Т. 37, № 4. – С. 137–140.
10. Сулханов Я. Д. Разработка конструкции установки для реализации процесса 3D-печати с использованием гетерофазной системы / Я. Д. Сулханов, П. Ю. Цыганков, А. А. Абрамов // Успехи в химии и химической технологии. – 2023. – Т. 37, № 4. – С. 70–73.
11. Абрамов А. А. Разработка «чернил» для реализации экструзионных методов 3D-печати вязкими материалами / А. А. Абрамов, П. Ю. Цыганков, М. К. Окишева, Н. В. Меньшутина // Российский химический журнал. – 2023. – Т. 67, № 2. – С. 74–82.
12. Menshutina N. Investigation of the 3D Printing Process Utilizing a Heterophase System / N. Menshutina, A. Abramov, M. Okisheva, P. Tsygankov // GELS. – 2023. – Vol. 9, № 7. – P. 1–15.
13. Nguyen Van D. Synthesis and properties of hybrid aerogel materials based on lignosulfonate and silica using supercritical drying / D. Nguyen Van, P. Tsygankov // Journal of Science and Technique. – 2023. – Vol. 1, № 01. – P. 19–29.

Официальный оппонент
«20» 10 2025 г. Цыганков П.Ю.

Подпись Цыганкова П.Ю. удостоверяю

Мирошников Владимир Сергеевич
Начальник управление организационного обеспечения

В.С. Мирошников