УТВЕРЖДАЮ
Проректор по научной работе и инновациям федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Казанский национальный исследовательский технологический университет», доктор технических наук

_____ И.М. Гильмутдинов
«12» 12 2025 г.

ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

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 научной специальности 2.6.13. Процессы и аппараты химических технологий

Актуальность темы исследования

Представленная диссертационная работа посвящена решению комплексной научно-технической проблемы создания новых функциональных композиционных материалов на основе полиуретана и одностенных углеродных нанотрубок (ОУНТ) с использованием перспективных сверхкритических флюидных технологий (СКФТ). Актуальность исследования обусловлена растущей потребностью в разработке электропроводящих полимерных композитов, сочетающих высокие механические характеристики матричного полимера с функциональными свойствами углеродных наноматериалов.

Особую значимость работе придает решение фундаментальной проблемы агломерации УНТ, которая традиционно ограничивает их практическое применение. Предложенный автором комбинированный подход, основанный на последовательном применении методов быстрого расширения сверхкритических суспензий (RESS) и сверхкритического антисольвентного осаждения (SAS), представляет собой принципиально

новое направление в технологии получения нанокомпозитов. Практическая востребованность таких материалов в электронике, аэрокосмической отрасли, при создании электромагнитных экранов и гибкой электроники не вызывает сомнений.

Работа полностью соответствует направлению из Стратегии научно-технологического развития Российской Федерации (Утверждена Указом Президента Российской Федерации от 28 февраля 2024 г. № 145), а именно «переход к передовым технологиям проектирования и создания высокотехнологичной продукции, основанным на применении интеллектуальных производственных решений, роботизированных и высокопроизводительных вычислительных систем, новых материалов и химических соединений, результатов обработки больших объемов данных, технологий машинного обучения и искусственного интеллекта».

Структура и объем диссертации

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

Общая характеристика работы

Во введении обоснована актуальность, сформулированы цель и задачи, положения, выносимые на защиту, научная новизна, теоретическая и практическая значимость.

В первой главе представлен аналитический обзор современных методов диспергирования УНТ и получения полимерных композитов. Проведен критический анализ традиционных подходов и обоснована перспективность использования СКФ-технологий, в частности методов RESS и SAS, для создания композиционных материалов с улучшенными функциональными свойствами.

Вторая глава посвящена описанию методик эксперимента, использованных материалов и аппаратурного оформления установок для проведения процессов RESS и SAS. Подробно охарактеризованы методы исследования полученных продуктов: СЭМ, ПЭМ, АСМ, КР-спектроскопия, импедансная и терагерцовая спектроскопия, механические испытания.

В третьей главе представлены результаты исследования процесса деагломерации одностенных УНТ (ОУНТ) методом RESS. Установлено влияние технологических параметров (давление, температура, природа СК-флюида – CO_2 и N_2) на эффективность диспергирования. Впервые показана возможность и эффективность многократной последовательной RESS-

обработки для управления степенью деагломерации. Комплексное применение методов КР-спектроскопии и анализа удельного объема позволило количественно охарактеризовать результаты обработки.

Четвертая глава содержит исследование процесса получения композитов полиуретан-ОУНТ методом SAS. Изучено влияние природы растворителя (ДМСО, НМП), концентрации полимера, геометрических параметров установки на морфологию и выход продукта. Оптимизированы параметры процесса для обеспечения максимального выхода и однородности композитов.

Пятая глава посвящена комплексному изучению свойств полученных композитов. Проведено сравнение свойств материалов, полученных методом SAS и методом коагуляционного осаждения, с использованием как исходных, так и RESS-обработанных ОУНТ. Установлено, что комбинация методов RESS и SAS позволяет достичь низкого порога перколяции и значительного повышения электропроводности композитов при сохранении механических свойств полиуретана. Методами импедансной и терагерцовой спектроскопии продемонстрировано наличие электропроводящих свойств и свойств экранирования электромагнитного излучения.

В заключении приводятся выводы по работе.

Соответствие автореферата основным положениям диссертации

Автореферат диссертации в полном объёме соответствует содержанию диссертационной работы.

Степень обоснованности научных положений, выводов и их достоверность

Диссертация представляет собой законченное научное исследование, отличающееся глубиной проработки рассматриваемых вопросов и комплексностью подхода. Автором последовательно решен ряд взаимосвязанных задач, что позволило достичь поставленной цели - разработки физико-химических основ процесса получения композитного материала.

Методологическая основа работы базируется на современных физико-химических методах исследования, включая сканирующую и просвечивающую электронную микроскопию, атомно-силовую микроскопию, комбинационную спектроскопию, рентгенофазовый анализ, импедансную и терагерцовую спектроскопию, механические испытания. Такой комплексный подход обеспечил высокую достоверность полученных результатов, их статистическую значимость и воспроизводимость.

Материалы диссертации опубликованы в 9 работах, из них 5 статей в журналах, включенных в перечень рецензируемых научных изданий (РИНЦ, Scopus, Web of Science) и входящих в перечень изданий ВАК РФ, 4 тезиса в сборниках докладов научных конференций. Результаты апробированы на 4 российских конференциях.

Научная новизна заключается в следующих достижениях:

- Впервые разработаны физико-химические основы процессов получения композиционных материалов на основе полиуретана и одностенных углеродных нанотрубок с помощью совместного использования методов сверхкритического антисольвентного осаждения (SAS) и быстрого расширения сверхкритических суспензий (RESS).

- Установлены зависимости эффективности диспергирования ОУНТ от параметров процесса RESS (давление, температура, тип флюида). Показано, что диспергирование более эффективно из среды сверхкритического азота (СК-N_2) при 150 бар и 40 °С, чем из СК-CO_2 при 200 бар и 100 °С.

- Впервые установлено, что степень деагломерации можно изменять за счет количества последовательных обработок методом RESS. Методом комбинационного рассеяния (КР-спектроскопии) подтверждено, что последовательные циклы обработки позволяют эффективно улучшить степень деагломерации УНТ.

- Установлены зависимости между параметрами SAS процесса и свойствами получаемого композита. Методами импедансной и терагерцовой спектроскопии установлено, что увеличение концентрации нанотрубок с равномерным распределением их в полимере с помощью СКФ приводит не только к увеличению электропроводящих свойств композита, но и к увеличению свойств экранирования электромагнитного излучения.

- Показано, что с помощью СКФ процессов можно получать композиты с электропроводящими свойствами и значительно снизить порог перколяции (до 0,007%) по сравнению с композитами, полученными другими способами, а также придавать экранирующие свойства композиту по отношению к электромагнитному излучению, не ухудшая его механических характеристик в сравнении с исходным полимером.

Теоретическая и практическая значимость

Теоретическая значимость работы заключается в том, что результаты диссертационной работы расширили научные знания в области получения композитных материалов с углеродными наноструктурами для получения электропроводящих полимеров. Полученные зависимости между параметрами СКФ процессов и свойствами композитов вносят существенный

вклад в развитие физико-химических основ химико-технологических процессов.

Практическая значимость состоит в том, что результаты диссертационной работы представляют собой новый подход к созданию композиционных материалов на основе полимера с добавлением углеродных нанотрубок. Выявление оптимальных параметров процессов открывает перспективы для разработки электропроводящих материалов, которые могут найти применение в различных электронных устройствах, таких как электросхемы, конденсаторы, датчики деформации. Процессы деагломерации нанотрубок и диспергирования их в матрицу полимера могут стать основой для технологии получения изоляторов и экранов от электромагнитного излучения. Практическая реализация результатов диссертационной работы может быть использована для получения покрытий от электромагнитного излучения, а также для проектирования пилотных установок для получения композитов на основе полимеров с углеродными нанотрубками.

Работа обладает значительным практическим потенциалом и может быть использована в различных отраслях промышленности.

Соответствие диссертации критериям, установленным в п. 2.1–2.5 Положения ИОНХ РАН

1. В соответствии с пунктом 2.1 Положения, диссертация Зуева Я.И. является научно-квалификационной работой, в которой содержатся новые научно-обоснованные технические и технологические решения, имеющие существенное значение для развития химической технологии и смежных отраслей промышленности.

2. В соответствии с пунктом 2.2, работа обладает внутренним единством, содержит новые научные результаты и положения, выдвигаемые для публичной защиты. Личный вклад автора является значительным и подтвержден публикациями и заключением лаборатории. Приведены конкретные рекомендации по практическому использованию полученных результатов.

3. В соответствии с пунктами 2.3 и 2.4, основные научные результаты диссертации опубликованы в 9 работах, включая 5 статей в рецензируемых научных журналах, индексируемых в международных базах данных Scopus и Web of Science, и входящих в перечень ВАК, в том числе в высокорейтинговых журналах Q1. Количество и качество публикаций существенно превышают установленные требования.

4. В соответствии с пунктом 2.5, в диссертации и публикациях соблюдены требования к корректным заимствованиям и оформлению ссылок на использованные работы.

Замечания и рекомендации

Несмотря на высокий научный уровень работы, следует отметить некоторые вопросы, которые могли бы быть дополнительно раскрыты в диссертации:

1. Возникает вопрос по методике диспергирования углеродных нанотрубок метом RESS. В камере суспензирования, согласно применяемой методике, отсутствуют перемешивающие устройства. Учитывая, что нанотрубки не растворяются в СК CO_2, возникает вопрос о возможности расслоения и осаждения УНТ в камере суспензирования в процессе выдержки. Также необходимо уточнить, каким образом был подтвержден факт формирования равномерной суспензии.
2. В работе говорится, что для дальнейших исследований были выбраны два растворителя — диметилсульфоксид и N-метилпирролидон. Оба растворителя хорошо растворяют ТПУ, и их растворимость в сверхкритическом диоксиде углерода соответствует условиям процесса. Однако в тексте не приводятся конкретные числовые значения растворимости органических растворителей в СК-CO_2. Также не уточняется, как именно растворимость удовлетворяет условиям процесса. Для более полного понимания необходимо знать эти данные.
3. В работе критерием для выбора параметров процесса SAS (150 бар и 40 °С) послужило достижение полного смешивания выбранных растворителей и CO_2. Как определялись термодинамические параметры однофазного состояния системы «органический растворитель- CO_2»?
4. В диссертации утверждается, что двухфазовое равновесие возможно только в смесях (а не в чистых веществах), где компоненты частично или полностью расслаиваются. Однако двухфазовое равновесие «пар-жидкость» существует и для чистых компонентов.
5. Имеются незначительные недостатки при оформлении таблиц и рисунков.

Заключение

Отмеченные недостатки не влияют на общую положительную оценку диссертационной работы.

Рассмотренная диссертационная работа Зуева Ярослава Игоревича «Разработка физико-химических основ процессов получения композитов полимера с одностенными углеродными нанотрубками с помощью сверхкритических флюидов» является научно-квалификационной работой, в которой содержится новое решение актуальной научной задачи, имеющее значение для развития химической технологии и материаловедения. В работе разработан и исследован новый комбинированный подход к получению полимерных композитов с углеродными нанотрубками, обладающих уникальным комплексом свойств.

Диссертационная работа Зуева Ярослава Игоревича представляет собой значительное научное исследование, вносящее существенный вклад в развитие процессов и аппаратов химических технологий. Полученные результаты обладают научной новизной, теоретической и практической значимостью.

Работа соответствует всем требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям, а ее автор зарекомендовал себя как квалифицированный исследователь, способный к самостоятельной научной деятельности.

Диссертация соответствует критериям, установленным пунктами 2.1–2.5 Положения о присуждении ученых степеней в ИОНХ РАН, а также всем требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям.

Таким образом, диссертация Зуева Ярослава Игоревича 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. В целом, не вызывает сомнений тот факт, что по научному уровню, объему и практической значимости проведенных исследований Зуев Я.И. достоин присуждения ученой степени кандидата химических наук по научной специальности 2.6.13. Процессы и аппараты химических технологий.

Диссертационная работа Зуева Я.И. была рассмотрена и получила положительную оценку, отзыв был заслушан, обсужден и одобрен на расширенном заседании кафедры «Теоретических основ теплотехники» ФГБОУ ВО «КНИТУ», протокол №6 от 05.11.2025 г.

Отзыв составлен:

И.о. заведующего кафедрой
«Теоретические основы теплотехники»,
доктор технических наук по специальности
01.04.14 – «Теплофизика и теоретическая
теплотехника», доцент Хайрутдинов Венер Фаилевич

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Казанский национальный исследовательский технологический университет» (ФГБОУ ВО «КНИТУ»), 420015, Казань, ул. Карла Маркса, д. 68
Тел.: +7 (843) 238-56-94, +7 (843) 231-42-16
e-mail: office@kstu.ru

Подпись Хайрутдинов ВФ
удостоверяю.
Начальник отдела
кадрового делопроизводства
ФГБОУ ВО «КНИТУ»
«12» 11 2025

Сведения о ведущей организации по диссертационной работе
Зуева Ярослава Игоревича
«Разработка физико-химических основ процессов получения композитов полимера с одностенными углеродными нанотрубками с помощью сверхкритических флюидов»
по специальности 2.6.13. Процессы и аппараты химических технологий
на соискание ученой степени кандидата химических наук.

Полное название организации в соответствии с уставом и сокращенное название	**Название структурного подразделения, составляющего отзыв**	**ФИО (полностью), ученые степени, ученые звания, должности лиц, подписывающих отзыв; Контактная информация (сайт, почтовый адрес и e-mail)**	**Список основных публикаций работников ведущей организации, подписывающих отзыв, по теме диссертации в рецензируемых научных изданиях за последние 5 лет**
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Казанский национальный исследовательский технологический университет» (ФГБОУ ВО «КНИТУ»)	Кафедра «Теоретические основы теплотехники»	Хайрутдинов Венер Фаилевич, доктор технических наук, доцент, и.о. заведующего кафедрой теоретических основ теплотехники Сайт: http://www.kstu.ru Адрес: 420015, Российская Федерация, Республика Татарстан, Казань, ул. К.Маркса, 68 Тел.: +7 (843)231-42-11, E-mail: kvener@yandex.ru	1. Khairutdinov V.F., Khabriev I.S., Khuzakhanov, R.M., R. M. Garipov, L.Yu. Yarullin, I.M. Abdulagatov. Effects of the Blend Ratio and Operating Conditions (T and P) on the Thermal and Mechanical Properties of Polymer (EVA-113/Nitrile-Butadiene Rubber) Blends Prepared by Supercritical CO2. Journal of Chemical & Engineering Data. 2024. Vol 69/Issue 11. P.3872–3885. 2. V.F. Khairutdinov, I.Sh. Khabriev,T.R. Akhmetzyanov, L.Yu. Yarullin,, L. Yu. Sabirova, A. Hernándezb, I. M. Abdulagatov. Isothermal vapor-liquid equilibrium measurements and PC-SAFT, PR78, and CPA phase behavior modeling of n-tricosane + SC CO2 mixtures / Journal of Molecular Liquids. 2023. Vol. 390, Part B, 15, 123172. 3. V.F. Khairutdinov, I.S. Khabriev, F. M. Gumerov, R. M. Khuzakhanov, R.M. Garipov, L.Yu.Yarullin, I.M. Abdulagatov. Blending of the Thermodynamically Incompatible Polyvinyl Chloride and High-Pressure Polyethylene Polymers Using a Supercritical Fluid Anti-Solvent Method (SEDS) Dispersion Process. Polymers. 2023 . Vol. 15, issue 9, article number 1986.

			4. V.F. Khairutdinov, I.Sh. Khabriev, F.M. Gumerov, R. M. Khuzakhanov, R. M. Garipov, L. Yu. Yarullin, I. M. Abdulagatov. Phase Equilibrium (VLE) Measurements in Ternary Mixture of SC CO2+ (0.564 Toluene/0.436 Chloroform) Underlying the SEDS Dispersion Process of Immiscible Polymer Blending. International Journal of Thermophysics. 2023. V.44, 43. P. 1-22. 5. Хузаханов Р.М., Хайрутдинов В.Ф., Хабриев И.Ш., Гумеров Ф.М., Гарипов Р.М., Абдулагатов И.М. Морфология частиц полимерных композитов различного строения, полученных с использованием сверхкритических флюидных сред. КОМПОЗИТЫ И НАНОСТРУКТУРЫ. 2022. Т.14, № 4 Стр. 201-207 6. Khairutdinov V. F. VLE property measurements and PC-SAFT/ CP- PC-SAFT/ E-PPR78 modeling of the CO2 + n-tetradecane mixture / V. F. Khairutdinov, F. M. Gumerov, I. S. Khabriev, T. R. Akhmetzyanov, I. Z. Salikhov, I. Polishuk, I. M. Abdulagatov // Fluid Phase Equilibria. – 2023. – Vol. 564. – Art. № 113615. – DOI: 10.1016/j.fluid.2022.113615. 7. Khairutdinov V. F. Isothermal vapor-liquid equilibrium measurements and PC-SAFT, PR78, and CPA phase behavior modeling of n-tricosane + SC CO2 mixtures / V. F. Khairutdinov, I. Sh. Khabriev, T. R. Akhmetzyanov, L. Yu. Yarullin, L. Yu. Sabirova, A. Hernandez, I. M. Abdulagatov // Journal of Molecular Liquids. – 2023. – Vol. 390, Part B. – Art. № 123172. – DOI: 10.1016/j.molliq.2023.123172. 8. Билалов Т. Р. Фазовое равновесие бинарной системы "вода-пропан/бутан" / Т. Р. Билалов, И. Ш. Хабриев, В. Ф. Хайрутдинов, Ф. М. Гумеров // Сверхкритические флюиды: теория и практика. – 2022. – Т. 17, № 1. – С. 66–75. 9. И.Ш. Хабриев, И.М. Гильмутдинов, Л.Ю. Яруллин, В.Ф. Хайрутдинов, Ф.М. Гумеров. Фазовое равновесие бинарной системы «декалин – диоксид углерода»". Сверхкритические флюиды: теория и практика. 2022. Т. 17. № 3. С. 78-87. 10. R. M. Khuzakhanov, A. N. Ibatullin, I. Sh. Khabriev, V. F. Khairutdinov, F. M. Gumerov, A. R. Khuzakhanov, R. M. Garipov. Influence of the Mixing Method on the Structure and Properties of Blends

			Based on Polyethylene and Copolymers of Ethylene. Russian Journal of General Chemistry, 2022, Vol. 92, No. 3, p. 489–496. 11. V. F. Khairutdinov, I. Sh. Khabriev, F. M. Gumerov, R. M. Khuzakhanov, R. M. Garipov, T. R. Akhmetzyanov, A. N. Ibatullin and I. M. Abdulagatov. Dispersion of the Thermodynamically Immiscible Polypropylene and Ethylene—Propylene Triple Synthetic Rubber Polymer Blends Using Supercritical SEDS Process: Effect of Operating Parameters. Energies. 2022, 15, 6432. 12. И.Ш. Хабриев, В.Ф. Хайрутдинов, Ф.М. Гумеров, Р.М. Хузаханов, Р.М. Гарипов, Л.Ю. Сабирова, И.М. Абдулагатов. Смешение термодинамически несовместимых полиэтилена низкого давления и тройного этиленпропиленового каучука в процессе диспергирования методом SEDS. Сверхкритические флюиды: теория и практика. 2021. Т. 16. № 2. С. 73-79. 13. I. Sh. Khabriev, V. F. Khairutdinov, F. M. Gumerov, R.M. Khuzakhanov, R. M. Garipov, I.M. Abdulagatov. VLE properties and the critical parameters of ternary mixture of CO2 + toluene/dichloromethane involved in the SEDS precipitation process. Journal of Molecular Liquids, 2021, 337, 116371/ 14. Хузаханов Р.М., Ибатуллин А.Н., Хабриев И.Ш., Хайрутдинов В.Ф., Гумеров Ф.М., Хузаханов А.Р., Гарипов Р.М. Влияние способа смешения на структуру и свойства смесей на основе полиэтилена и сополимеров этилена. Российский химический журнал. 2021. Т. 65. № 1. С. 47-55. 15. Гумеров Ф.М., Хайрутдинов В.Ф., Зарипов З.И. Дополнительное условие эффективности сверхкритического флюидного экстракционного процесса. Теоретические основы химической технологии. 2021. Т. 55. № 3. С. 273-285.

Проректор по научной работе и инновациям,
доктор технических наук

И.М. Гильмутдинов

20.10.2025