



Министерство науки и высшего образования  
Российской Федерации

Федеральное государственное  
бюджетное учреждение науки  
**ФЕДЕРАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ  
ЦЕНТР ХИМИЧЕСКОЙ ФИЗИКИ**  
им. Н.Н. Семенова  
Российской академии наук  
(ФИЦ ХФ РАН)

119991 г. Москва, ул. Косыгина, д.4  
Телефон: (499)137-29-51; Факс: (495) 651-21-91  
E-mail: icp@chph.ras.ru

*27.03.2024 № 68-11/323*

На № \_\_\_\_\_

УТВЕРЖДАЮ

И.о. директора ФИЦ ХФ РАН,  
Д.Ф.м.н. Чертович А.В.



\_\_\_\_\_ 2024 г.

## ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

Федерального государственного бюджетного учреждения науки  
Федерального исследовательского центра химической физики  
им. Н.Н. Семенова Российской академии наук (ФИЦ ХФ РАН)

на диссертационную работу

**Гарипова Раниса Рамисовича**

**«ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ  
КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ И  
УГЛЕРОДНЫХ НАНОСТРУКТУР»,**

представленную на соискание ученой степени кандидата физико-  
математических наук по специальности 1.3.11 – Физика полупроводников

### **Актуальность темы выполненной работы**

В настоящее время химическая промышленность, в частности полимерная, достигла максимальной реализации свойств производимых материалов. При этом дальнейшее увеличение свойств полимерных материалов возможно за счет модифицирования промышленных полимеров

разными видами добавок. К одному из таких модификаторов можно отнести сравнительно недавно открытые углеродные нанотрубки (УНТ). Углеродные нанотрубки способны изменять характеристики полимеров, в том числе придавать им специфические свойства, например, электропроводность. При этом весь комплекс свойств таких композиций будет определяться структурой материала и способами ее создания.

Диссертационная работа Гарипова Р.Р. посвящена разработке оригинальных методик создания композиционных материалов на основе реактопластов и функционализированных углеродных нанотрубок и установлению закономерностей изменения их электрофизических свойств в зависимости от условий функционализации (способов и параметров их обработки) УНТ, а также методов приготовления данных композитов. Таким образом, создание композитных структур на основе полимеров и углеродных нанотрубок с заданными физико-химическими свойствами, несомненно, представляет собой актуальное направление в современном материаловедении. Кроме этого, следует отметить, что при введении в полимерные матрицы нанотрубок удается создать сверхнизкий порог перколяции. В представленной работе предложены методы достижения сверхнизкого порога перколяции.

### **Содержание диссертационной работы**

Диссертационная работа Гарипова Р.Р. состоит из введения, 5 глав, заключения, списка авторской и цитируемой литературы и 1 приложения. Содержит 135 страниц текста, включая 56 рисунков и 4 таблицы.

Во **введении** обоснована актуальность диссертационной работы, сформулированы цель и задачи исследования, основные положения, выносимые на защиту, представлены научная новизна, теоретическая практическая значимость работы, сведения об апробации и публикациях.

**В первой главе** проведен обзор литературы, содержащей современные достижения в исследуемой области науки, установлены основные недостатки

существующих методов поверхностной обработки углеродных нанотрубок и способов получения композиционных материалов.

**Во второй главе** представлена экспериментальная часть диссертационной работы. Приведена информация об экспериментальных методах и установках, описаны компоненты образцов и методы их получения.

**В третьей главе** приведены результаты исследования поверхности углеродных нанотрубок после их травления в разных средах. Показано, что в зависимости от способа термохимической обработки на поверхность нанотрубок удается привить гидроксильные, кетонные и эфирные группы. Присутствие в смеси окислителя пергидроля приводит к значительному снижению количества эфирных групп и увеличению содержания гидроксильных и кетонных групп.

**В четвертой главе** приведены результаты исследования влияния термохимической обработки углеродных нанотрубок на морфологию и электрофизические свойства композиционных материалов на их основе. Методами просвечивающей оптической и сканирующей электронной микроскопии визуализировано распределение углеродных нанотрубок в полимерной матрице полиметилметакрилата и сформулированы выводы о необходимости обработки нанотрубок и эффективности разработанных методик получения композиционного материала. Исследованы концентрационные зависимости электропроводности образцов композиционного материала на основе углеродных нанотрубок, обработанных в различных составах, и сделаны выводы об эффективности определенных составов окислителей.

**В пятой главе** представлены результаты исследования температурных и концентрационных зависимостей электропроводности образцов композиционного материала для определения механизмов переноса носителей заряда и порога перколяции. Исследовано влияние внешних электрических полей, прикладываемых в процессе отверждения эпоксидной

смолы, на электропроводящие свойства композиционного материала и распределение углеродных нанотрубок в полимерной матрице, определены механизмы формирования структуры в области порога перколяции. Представлено описание методики обработки углеродных нанотрубок и способа их введения в полимерную матрицу для получения электропроводящих композиционных материалов.

**В заключении** представлены основные результаты диссертации и возможные области их применения.

Работа выполнена на хорошем научном уровне, выводы последовательно изложены и основаны на достоверных экспериментальных результатах.

**Научную новизну работы** Гарипова Р.Р. определяют следующие результаты, полученные в работе:

- разработана оригинальная методика одностадийной термохимической обработки углеродных нанотрубок для очистки и функционализации углеродных нанотрубок с целью их последующего введения в полимерную матрицу и получения электропроводящих композиционных материалов;

- установлено, что образцы композиционного материала на основе ЭД-20 и углеродных нанотрубок имеют сверхнизкий порог перколяции, достигнутый при введении 0,006 вес.% ОУНТ;

- установлено, что углеродные нанотрубки в полимерной матрице отделены друг от друга диэлектрической прослойкой, и перенос носителей заряда в образцах осуществляется в соответствии с моделью туннелирования, индуцированного тепловыми флуктуациями;

- установлено что в процессе формирования композиционного материала воздействие электрического поля приводит к перераспределению углеродных нанотрубок в полимерной матрице и их переориентации вдоль направления электрического поля, что приводит к увеличению электропроводности композиционного материала.

**Теоретическая значимость работы** заключается в расширении представлений о влиянии условий обработки углеродных нанотрубок на их структурные свойства и электрофизические свойства, а также электрофизические свойства полимерных композиционных материалов на их основе.

**Практическая значимость работы** заключается в разработке методов создания композиционных материалов на основе реактопластов и углеродных нанотрубок для получения электропроводящих, антистатических и экранирующих материалов и покрытий с заданной величиной электропроводности.

**Обоснованность и достоверность выводов и полученных результатов** не вызывает сомнений, так как они основываются на соблюдении соответствующих методик, использовании современных методов исследования и анализе точности измерений. Интерпретация результатов исследований базируется на современных представлениях о структуре и физико-химических свойствах полимерных композиционных материалов. Теоретические положения согласуются с экспериментальными данными, в том числе с результатами исследований других авторов. Автореферат и опубликованные работы полностью отражают содержание диссертации. По результатам работы опубликованы 4 статьи в рецензируемых научных изданиях, индексируемых в международных базах данных Web of Science и Scopus, 7 тезисов докладов международных конференций.

**Замечания по диссертационной работе:**

1 Не описана методика получения температурных зависимостей электропроводности от 4,2 К до 280 К.

2 В диссертационной работе говорится об эффективности разработанной методики получения композиционных материалов, но не хватает сравнения с результатами, полученными с применением общеизвестных методов.

3 В диссертационной работе в основном представлены результаты по композиционным материалам на основе эпоксидной смолы ЭД-20. Будут ли разработанные методики применимы в случае использования других полимеров?

#### **Рекомендации по использованию результатов и выводов диссертации**

Полученные в диссертации результаты и выводы, а также методические подходы могут быть рекомендованы различным организациям, таким как ООО «Нанотехцентр», компания «OCSiAl», компания «LG Chem», которые занимаются производством углеродных нанотрубок и добавок на их основе; производителям полимеров и полимерной продукции, таким как ПАО «Казаньоргсинтез», НПК «Полимерные материалы и композиты», ЗАО «ХимЭкс Лимитед» и др.

#### **Заключение по диссертационной работе**

Вышеописанные замечания носят рекомендательный характер и не снижают высокую оценку работы. Диссертация является законченной научно-квалификационной работой, в которой содержится решение задач в области создания электропроводящих композиционных материалов, а также оптимизации процессов их производства.

Диссертационная работа Гарипова Раниса Рамисовича на тему «Исследование структуры и электрофизических свойств композитов на основе полимерных материалов и углеродных наноструктур» по объему выполненного исследования, его актуальности, новизне и значимости полученных результатов соответствует требованиям «Положения о присуждении ученых степеней», предъявляемым к кандидатским диссертациям, а сам автор, Гарипов Ранис Рамисович, заслуживает присуждения ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.11 – Физика полупроводников.

Диссертационная работа Гарипова Раниса Рамисовича на тему «Исследование структуры и электрофизических свойств композитов на

основе полимерных материалов и углеродных наноструктур» обсуждена, отзыв на нее рассмотрен и утвержден на межлабораторном семинаре Отдела полимеров и композиционных материалов ФИЦ ХФ РАН 21 марта 2024 г.

Отзыв подготовил:

Научный руководитель Федерального государственного бюджетного учреждения науки Федерального исследовательского центра химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук, доктор химических наук (специальность 02.00.06 – Высокомолекулярные соединения), академик РАН

Берлин Александр Александрович

Почтовый адрес: 119991, г. Москва, улица Косыгина д.4, корпус 1, комната 101

Телефон +7 (495) 939-72-49

Электронная почта: [berlin@chph.ras.ru](mailto:berlin@chph.ras.ru)

Сайт ведущей организации: <https://www.chph.ras.ru/>

Подпись Берлина А.А. заверяю:

Ученый секретарь ФИЦ ХФ РАН к.х.н.



Ларичев М.Н.

Чертovich Александр Викторович,

И.о. директора Федерального государственного бюджетного учреждения науки Федерального исследовательского центра химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук, доктор физико-математических наук

Почтовый адрес: 119991, г. Москва, улица Косыгина д.4, корпус 1, комната 94, тел.: +7 (495) 939-71-84

Электронная почта: [chertov@chph.ras.ru](mailto:chertov@chph.ras.ru)