ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

на диссертационную работу **Романова Никиты Сергеевича** на тему «Высокотеплопроводные полимерные композиционные наноматериалы на основе эксфолиированных нанолистов нитрида бора и графита», представленную на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности
2.6.6. «Нанотехнологии и наноматериалы» (технические науки)

Актуальность темы исследования. С развитием науки и передовых технологий внимание исследователей все чаще обращается на проблемы, связанные с отводом и рассеиванием избыточного тепла, выделяющегося при работе электронных устройств. Разработка новых материалов, способных эффективно отводить тепло, позволяет не только повысить срок службы электронного устройства, но и довести его эксплуатационные характеристики до максимальных значений.

В данном случае использование термоинтерфейсов в виде термопрокладок представляют значительный интерес, т.к. они обладают гибкостью, что обеспечивает плотное прилегание теплоотводящего и тепловыделяющего устройства, простотой в монтаже и обработке, низкой плотностью и т.д. А использование высокотеплопроводных слоистых наполнителей, таких как графит и гексагональный нитрид бора, позволяет не только повысить коэффициент теплопроводности, но и анизотропию коэффициента теплопроводности, что особенно важно для устранения локальных перегревов в электронной сборке. Более того, при увеличении аспектного отношения такого наполнителя возможно дополнительное улучшение теплофизических свойств термопрокладок. Одним из наиболее эффективных методов увеличения аспектного отношения слоистых кристаллов является УЗ эксфолиация. Однако описанные в литературе методы эксфолиации не позволяют получать значимые количества нанолистов для использования их в качестве наполнителя полимерных композиционных материалов.

Таким образом, диссертационная работа Романова Н.С. по разработке методов получения нанолистов нитрида бора и графита с высоким выходом для использования их в качестве наполнителя для термопрокладок является актуальной и перспективной.

Целью представленной диссертационной работы является разработка метода ультразвуковой эксфолиации для получения нанолистов нитрида бора и графита с высоким выходом (более 7 %) и высокотеплопроводных полимерных композиционных наноматериалов на их основе.

Научная новизна результатов исследования заключается в получении суспензии нанолистов нитрида бора концентрации до 3,3 г/л с выходом до 10% в водно-спиртовых средах и нанолистов графита концентрацией до 1,4 г/л с выходом до 14% в этаноле, что превосходит лучшие опубликованные данные, которые составляют 1,86 г/л для нанолистов нитрида бора в смеси моноэтаноламин/вода и 1,0 г/л для нанолистов графита в N-метил-2-пирролидоне.

В работе определены параметры растворимости Хансена для нанолистов нитрида бора и графита, полученных методом ультразвуковой эксфолиации. Определены оптимальные интервалы составов водно-спиртовых сред для проведения процесса ультразвуковой эксфолиации, а также термодинамические параметры (изменение энтропии смешения, энтальпии смешения и энергии Гиббса смешения) процесса эксфолиации.

Автором установлены зависимости выхода и концентрации нанолистов нитрида бора и графита от состава водно-спиртовой дисперсионной среды, начальной концентрации слоистого кристалла и продолжительности эксфолиации.

Получены полимерные композиционные материалы на основе графита с коэффициентом теплопроводности более 63 Вт/м·К при анизотропии коэффициента теплопроводности до 18. На основе нитрида бора получены диэлектрические материалы с коэффициентом теплопроводности более 5,5 Вт/м·К с диэлектрической проницаемостью менее 3,3 и тангенсом угла диэлектрических потерь менее 0,02. Свойства разработанных материалов превосходят лучшие опубликованные литературные данные.

Показано, что теплофизические свойства материалов со смешанными наполнителями выше, чем материалов, полученных с использованием только микро- или наночастиц, при этом максимальному коэффициенту теплопроводности 72 Вт/м·К для пленок силикон/графит и 6,9 Вт/м·К для пленок силикон/нитрид бора соответствует содержание нанолистов 5 % от общего объема наполнителя.

Теоретическая и практическая значимость заключается в том, что была показана возможность получения высококонцентрированных суспензий нанолистов нитрида бора и графита с помощью эксфолиации в ультразвуковой

ванне. Наиболее высокого выхода удалось достичь при продолжительности эксфолиации 24 часа, исходной концентрации частиц 10 г/л в этаноле для графита и в смеси вода/этанол для нитрида бора, что превосходит лучшие опубликованные данные.

В работе были рассчитаны параметры растворимости Хансена для нанолистов нитрида бора и графита. На основе полученных значений определен оптимальный состав водно-спиртовой дисперсионной среды для проведения эксфолиации и произведена оценка термодинамических параметров процесса эксфолиации.

Автором было показано, что использование графита и нитрида бора, в т.ч. с добавлением нанолистов, в качестве наполнителя позволяет получить наполненные силиконы с уникальным комплексом тепло- и электрофизических свойств, что открывает пути для использования их в качестве термоинтерфейсов для охлаждения современных теплонагруженных электронных устройств.

Положения, выносимые на защиту:

1) Закономерности влияния природы дисперсионной среды, исходной концентрации гексагонального нитрида бора и графита при ультразвуковой эксфолиации и продолжительности процесса на морфологию (латеральные размеры, толщина) и выход получаемых нанолистов;

2) Результаты исследования термодинамики процесса эксфолиации и эффективности дисперсионных сред различной природы при эксфолиации гексагонального нитрида бора и графита;

3) Условия получения полимерных композиционных материалов на основе графита с коэффициентом теплопроводности более 60 Вт/м·К и на основе нитрида бора с коэффициентом теплопроводности более 5 Вт/м·К и закономерности влияния состава на их теплофизические свойства;

4) Повышение коэффициента теплопроводности полимерных композиционных материалов за счет введения нанолистов в количестве 5 % от общего объема наполнителя на 16 % для пленок силикон/графит и на 23 % для пленок силикон/нитрид бора, и закономерности влияния состава смешанного наполнителя на теплофизические свойства получаемых композиционных материалов;

5) Закономерности влияния температуры на теплофизические свойства полученных композиционных материалов.

Общая характеристика диссертационной работы. Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения, перечня сокращений и

условных обозначений, списка использованной литературы. Общий объем работы 143 страницы, включая 54 рисунка, 13 таблиц, список литературы из 227 наименований.

Во введении обоснована актуальность работы, сформулированы цели исследования, изложена научная новизна, теоретическая и практическая значимость.

Первая глава – литературный обзор, посвященный современным представлениям о проблемах отвода тепла при эксплуатации электронных устройств. Автором были рассмотрены основные факторы, влияющие на коэффициент теплопроводности полимерных композитов, дан обзор способов получения анизотропных полимерных композитов и рассмотрена термодинамика процесса жидкофазной ультразвуковой эксфолиации. Кроме того было описано влияние параметров УЗ эксфолиации на свойства получаемых суспензий и частиц.

Во второй главе изложены методические основы определения параметров растворимости Хансена (HSP) слоистых кристаллов, методики получения суспензий нанолистов нитрида бора и графита, а также методики получения ПКМ на основе микро- и/или нанолистов.

В третьей главе была проведена комплексная экспериментальная работа по увеличению производительности метода ультразвуковой эксфолиации и повышения выхода нанолистов. Были определены параметры растворимости Хансена для нанолистов нитрида бора и эксфолиированного графита, с помощью которых были показаны эффективные жидкости для проведения эксфолиации, произведена оценка термодинамических параметров процесса эксфолиации и определен оптимальный состав дисперсионный среды вода/этанол для проведения ультразвуковой эксфолиации. Полученные значения параметров растворимости Хансена находятся в согласии с литературными данными.

Также были произведены исследования морфологии и структуры нанолистов нитрида бора и графита с помощью просвечивающей электронной микроскопии, атомно-силовой микроскопии, рентгенофазового анализа и ИК-спектроскопии, и были определены оптимальные параметры для проведения процесса эксфолиации – продолжительность эксфолиации, исходная концентрация слоистого кристалла.

В четвертой главе диссертации экспериментально установлено влияние природы полимерной матрицы и способа подготовки наполнителя на теплопроводность композитов и исследованы тепло- и электрофизические

свойства полимерных композиционных материалов на основе силикона. Показано, что добавка небольшого количества наночастиц позволяет увеличить теплопроводность силиконовых композитов на 16-23 %. Также было произведено сравнение полученных результатов с литературными источниками, в результате чего было показано, что разработанная рецептура позволяет получить полимерные композиционные материалы с комплексом высоких теплофизических свойств, которые превосходят литературные данные.

В заключении сформулированы ключевые выводы и предложены перспективные направления для будущих разработок.

Таким образом, автором работы проведена комплексная экспериментальная работа по увеличению производительности метода ультразвуковой эксфолиации и повышению выхода нанолистов нитрида бора и графита для использования их в качестве наполнителей для полимерных композиционных пленок для отвода тепла от электронных устройств.

Автореферат и приведенные публикации автора полностью отражают содержание диссертации. По теме диссертации опубликовано 16 научных работ, в том числе 5 статей в журналах, индексируемых в международной базе данных Scopus, 1 статья в журнале, индексируемом в базе данных РИНЦ, 8 тезисов докладов в материалах всероссийских и международных конференций, получено 2 патента РФ на изобретение.

Тем не менее, несмотря на общее положительное впечатление о работе, по ее содержанию имеются вопросы и замечания.

1. В формулировках положений, выносимых на защиту, хотелось бы видеть конкретный результат, а не общее описание положений.
2. В работе для получения нанодобавки в композиты была использована исходная концентрация суспензии h-BN 10 г/л, однако при 50 г/л наблюдается более высокая концентрация наночастиц. С чем связан этот выбор?
3. Из текста работы осталось не до конца ясно, какой механизм обусловливает увеличение коэффициента теплопроводности материала при введении наночастиц?
4. На странице 57 диссертации указано, что для получения образцов на основе ПВДФ использовался ДМФА, удаление которого осуществляли при конечной температуре 135 °С. ДМФА относится к классу высококипящих растворителей и, как правило, для его полного удаления из системы применяют вакуумную сушку при повышенной температуре. В связи с чем

возникает вопрос, как контролировалась полнота удаления растворителя? Если предположить, что растворитель удалился из системы не полностью, на сколько сильное влияние его остаточное количество могло оказать на конечные свойства образцов с ПВДФ?

5. На странице 79 диссертации присутствует фраза «разработанная в данной работе технология ультразвуковой эксфолиации…», которая, по-моему мнению, не отражает реального результата проделанной работы. Сложно назвать разработанных подход – технологией.

6. На странице 82 приводится очень интересный результат, который показывает, что в случае применения для эксфолиации графита систем этанол-вода, зависимости концентрации эксфолиированных частиц в суспензии от времени проходят через максимум. Автор объясняет этот эффект следующим образом: «Причина такого поведения может заключаться в том, что после определенной продолжительности эксфолиации в водно-спиртовой смеси происходит образование слишком большого числа частиц ЭГ и соответственно увеличение поверхности раздела фаз, что приводит к снижению агрегативной устойчивости суспензии». Возникает вопрос, почему тогда этот эффект не наблюдается в случае с суспензиями h-BN?

7. На странице 84 приводится анализ ПЭМ снимков эксфолиированных частиц графита. Автор подмечает совершенно неочевидный с точки зрения общих соображений результат «что заметная часть частиц ЭГ по форме представляет собой наноленты». Кажется, что при эксфолиации графитовых частиц должны получаться частицы случайной формы. Как объяснить полученный результат?

8. На странице 101 присутствует утверждение: «В результате эксперимента по получению образцов термопрокладок было установлено, что дальнейшее повышение концентрации для данной технологии и состава компаунда неблагоприятно сказывается на механических свойствах образцов», однако никаких данных по механическим свойствам не приведено.

Указанные замечания носят рекомендательный характер и не снижают положительную оценку диссертационной работы в целом.

По тематике, методам исследования, предложенным новым научным положениям диссертация Романова Н.С. соответствует паспорту научной специальности 2.6.6. «Нанотехнологии и наноматериалы»: п.1.1 «Технологические и экспериментальные исследования процессов получения наноматериалов и их обработки, в том числе посредством формирования наноструктур на подложках, объёмного модифицирования расплавов,

пластической деформации, консолидации нанопорошков, модифицирования поверхности материалов, облучения ускоренными частицами, термической и термомеханической обработки; разработка технологий и оборудования», п.1.2 «Исследование влияния параметров элементов структуры на свойства наноматериалов», п.1.3 «Исследование фазовых равновесий, фазовых переходов, поверхностных явлений в наноматериалах» и п.1.5 «Исследование взаимосвязи химического и фазового составов, структурного состояния с физическими, механическими, химическими, технологическими, эксплуатационными и другими свойствами наноматериалов».

Диссертационная работа Романова Никиты Сергеевича на тему «Высокотеплопроводные полимерные композиционные наноматериалы на основе эксфолиированных нанолистов нитрида бора и графита» отвечает требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям, определенным Положением о порядке присуждения учёных степеней в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева», утвержденным приказом и.о. ректора РХТУ им. Д.И. Менделеева от 14.09.2023 г. № 103 ОД, а ее автор, Романов Никита Сергеевич, заслуживает присуждения ему учёной степени кандидата технических наук по специальности 2.6.6. Нанотехнологии и наноматериалы.

Официальный оппонент

Гудков Максим Владимирович

кандидат химических наук, технический директор Общества с ограниченной ответственностью «М-Шейп»

«18» августа 2026 г.

Подпись к.х.н. М.В. Гудкова заверяю:

генеральный директор Общества с ограниченной ответственностью «М-Шейп»
Кирсанкина Гузель Равилевна

«М-ШЕЙП»