

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу Шитова Дмитрия Юрьевича «Разработка наномодифицированных полиолефинов», представленную на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.17.06 - Технология и переработка полимеров и композитов.

В настоящее время в области полимерных материалов всё больше внимания уделяется разработке нанокпозиционных материалов, содержащих нанонаполнители – наночастицы, нановолокна и нанотрубки, в т. ч. углеродной природы. Такие материалы отличаются повышенными механическими, теплофизическими и другими свойствами в сравнении с аналогами, не содержащими подобных наполнителей.

Проблемой модификации полимеров за счёт использования нанонаполнителей занимаются большое количество коллективов ведущих технологических институтов и фирм во всём мире. Публикуется большое количество исследований, издано ряд крупных серьёзных монографий, статей и др.

Однако, широкое практическое использование наномодифицированных полимерных композитов по настоящему только начинает свой путь. Пожалуй, наиболее интересные результаты осуществляются в настоящее время в автопроме.

Основными проблемами в этом направлении являются: технологии введения и распределения наночастиц в полимере, высокие требования к качеству нанонаполнителей, их цена и, как следствие этих причин – эффективность производства и применения таких материалов взамен существующих. И, тем не менее, в этой области исследований имеется ещё много возможностей для творчества.

Диссертация Шитова Дмитрия Юрьевича направлена на исследование влияния различных нанонаполнителей на повышение физико-механических и эксплуатационных свойств полиолефинов, главным образом полипропилена, не

только из-за того, что полиолефины наиболее крупнотоннажные полимеры, а из-за того, что в этой области имеется достаточно широкое поле для исследований.

Актуальность работы обусловлена растущими темпами потребления и производства новых полимерных материалов, в т. ч. на основе полиолефинов, а также большим интересом к технологиям создания нанокомпозитов.

Целью диссертации Шитова Д.Ю. явилось разработка и создание композиционных материалов на основе полиолефинов с нанодисперсными и волокнистыми наполнителями, отличающихся повышенными технологическими и эксплуатационными свойствами, в том числе с «гибридными» наноуплотненными системами, то есть с использованием наноуплотнителей с нано- и микроразмерными характеристиками. Важно было определить механизм увеличения ударной прочности и модуля упругости при сдвиге, межфазных связей и инициируемых наноуплотнителем процессов кристаллизации.

Диссертационная работа состоит из введения, литературного обзора, главы, посвященной описанию объектов и методов исследования, 3^х глав с описанием проведенных экспериментов и их обсуждением, главы, посвященной практическому применению полученных в диссертационной работе результатов, выводов, списка литературы из 130 наименований и приложения.

Общее содержание работы достаточно полно отражено в рисунках и таблицах. Полученные результаты подробно обсуждены в соответствующих разделах и выводах.

К достоинству работы следует отнести использование очень широкого спектра методов оценки физико-химических свойств образцов исследуемых различных композиционных материалов, начиная от простейших исследований механических свойств и кончая использованием методов ИК-спектроскопии, дифференциальной сканирующей калориметрии, рентгенофазовой, электронной микроскопии и др. (всего около 20 методов).

К научным достижениям диссертанта относится следующее:

- проведено глубокое всестороннее исследование влияния наполнения углеродными нанодобавками на структуру и, соответственно, на широкий

комплекс физико-механических и ряда эксплуатационных свойства композитов на основе полипропилена. Показано влияние качественных характеристик нанонаполнителей в том числе геометрической формы, удельной поверхности и количества введенного нанонаполнителя на структуру композитов, комплекс их технологических и эксплуатационных свойств. Разработан метод воздействия ультразвука на стадии введения нанонаполнителя, что усилило модифицирующий эффект наполнения. Представленные в диссертации методы и технологические параметры получения композитов могут быть рекомендованы в качестве методов разработки технических композитов на основе нанодобавок, в т.ч. с использованием ультразвукового воздействия;

- разработаны методы оценки эффективности воздействия на комплекс свойств композитов с полипропиленовой матрицей для каждого вида использованных нанодобавок. Обнаружено, что наполнение полипропилена углеродными нановолокнами и частицами графенов позволяет повысить ударную вязкость, прочность при разрыве и изгибе с сохранением высокого показателя текучести расплава, причем оптимальная степень наполнения углеродными нановолокнами составляет 1 мас.%, тогда как наполнение частицами графенов позволяет достичь близких показателей уже при их массовой доле 0,01 мас.%;

- установлено, что введение углеродных нанодобавок оказывает непосредственное воздействие на процесс кристаллизации полипропилена; природа нанодобавки влияет на изменение степени кристалличности и увеличение размеров кристаллитов, что непосредственно сказывается на повышении уровня свойств;

- установлена корреляция между теплофизическими свойствами и содержанием в полипропилене наноразмерных частиц разной структуры и протяженности графитовых плоскостей, причем это особенно проявляется при наполнении малым количеством частиц графена;

- показана возможность более эффективного направленного регулирования физико-механических и технологических свойств полипропилена с получением гибридных композитов, содержащих базальтовое волокно и нанодобавки. Установлено, что в

этом случае эффект упрочнения волокнистым наполнителем возрастает, особенно в условиях деформации изгиба.

Изложенное выше позволяет заключить, что выполненная диссертационная работа характеризуется существенной научной новизной и представляет большой научный интерес.

На основании полученных научных результатов и проведенных исследований решена комплексная задача, включающая разработку методов получения наноуплотненных композиционных материалов на основе полипропилена, отработки в широком диапазоне методов оценки их технологических и эксплуатационных свойств и выпуска опытной партии композитов. Существенно повышается ударная прочность для полипропилена, наполненного 0,01 мас.% частиц графенов, в том числе при пониженных температурах. Широкий диапазон методов оценки исследованных образцов позволил оценить долговременные эксплуатационные характеристики полученных материалов. Показано, что изменение свойств при воздействии УФ излучения, наблюдается в меньшей степени при введении в полипропилен углеродных наноуплотнителей. Эффективность модификации частицами графенов подтверждается также для армированных базальтовым волокном композитов с полипропиленовой матрицей. Это направление заслуживает дальнейшего исследования различных комбинаций с микро- и наноразмерными наполнителями. Полученные результаты могут быть рекомендованы для производства изделий из наномодифицированных полиолефинов, которые эксплуатируются в более широком диапазоне температур и при повышенных ударных нагрузках в различных отраслях промышленности.

Одним из важных выводов данной работы является то, что оптимальная концентрация вводимых нанодобавок различных форм и строения существенно зависит от их структуры и протяженности графитовых плоскостей и меняется от 0,01 мас.% до 1 мас.%, что сказывается на изменении структурных и физико-механических свойств композитов на основе полипропилена и полиэтилена низкой плотности в процессе переработки.

Одна из главных задач при создании нанокompозитов - это равномерное распределение малых количеств нанодобавок. В работе была показана возможность использования ультразвукового воздействия с целью решения этой задачи.

Работа носит цельный характер и заканчивается получением опытных партий композиционных материалов в НПП «Полипласт». Акт испытаний данных материалов положительно оценивает их физико-механические свойства.

К недостаткам диссертации можно отнести следующее.

1. Графики по оценкам физико-механических характеристик полученных образцов представлены без учёта разброса данных экспериментов. Поэтому незначительные отклонения показателей, зависящих от различных вариантов эксперимента малоубедительны, так как могут располагаться в поле ошибок эксперимента. (Например, рис.41 на стр.97).
2. В Акте практического использования полученных результатов не представлены количественные характеристики улучшения параметров технологического процесса или физико-механических и эксплуатационных свойств изделий, а также экономическая эффективность производства при использовании новых материалов.

Тем не менее, приведенные замечания не могут сказаться на общей высокой оценке диссертационной работы. Работа выполнена на высоком современном экспериментальном уровне с применением широкого спектра методов. Выводы соответствуют представленным экспериментальным данным.

Диссертационная работа Шитова Д.Ю. соответствует всем требованиям, предъявляемым ВАК к кандидатским диссертациям, автореферат полностью отражает содержание диссертации. Представленный для защиты материал в основном отражен в публикациях.

Диссертация соответствует паспорту специальности 05.17.06 – «Технология и переработка полимеров и композитов» в области исследований п.2 – Физико-химические основы технологии получения и приработки полимеров, композитов и

изделий на их основе, включающие стадии синтеза полимеров и связующих, смешение и гомогенизацию композиций, изготовление заготовок или изделий, их последующей обработки с целью придания специфических свойств и формы; отвечает требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям в соответствии с п. 9-14 «Положения о порядке присуждения учёных степеней».

Диссертация по актуальности, научной новизне и практической значимости полностью соответствует требованиям, предъявляемым ВАК к кандидатским диссертациям.

Автор диссертации Шитов Д.Ю. несомненно достоин присуждения искомой ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.17.06 - технология и переработка полимеров и композитов.

Официальный оппонент,

Заместитель Генерального директора ООО «Пластсупер»,

доктор технических наук, профессор

Абрамов В.В.

Почтовый адрес: 125009, г. Москва, ул.Тверская, д. 10, корп 1

Телефон: +7 (495) 545 59 00;

E-mail: AB1119208@yandex.ru

Подпись Абрамова В.В. удостоверяю

Генеральный директор

ООО «Пластсупер»



Меркулов В.В.