

## ОТЗЫВ

официального оппонента Люсовой Людмилы Ромуальдовны на диссертационную работу Нелюба Владимира Александровича по теме «Высокопрочные углепластики на эпоксидной матрице с регулируемым адгезионным взаимодействием», представленную на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.17.06 «Технология и переработка полимеров и композитов».

### 1. Актуальность темы исследования

Проблеме разработки и эксплуатации высокопрочных углепластиков не один десяток лет. За прошедшие годы много сделано и установлено в понимании сильных и слабых сторон этих материалов, занявших прочное место в силовых конструкциях различного назначения. Основными преимуществами углепластиков по сравнению со стеклопластиковыми является их низкая плотность и более высокий модуль упругости, углепластики – очень легкие и, в то же время, прочные материалы. Углеродные волокна и углепластики имеют практически нулевой коэффициент линейного расширения, электропроводны. Углепластики используются в авиации, ракетостроении, машиностроении, производстве космической техники, медтехники, протезов, при изготовлении легких велосипедов и другого спортивного инвентаря. Однако всё возрастающие требования промышленности, особенно транспортного машиностроения, авиационно-космической техники и судостроения постоянно выдвигают всё новые требования к физико-механическим характеристикам углепластиков. Как и на заре получения первых углекомпозитов, в настоящее время их проблемной зоной остается граница раздела волокно-матрица, в изучении которой остается немало белых пятен, что обусловлено сложностью и многообразием протекающих в ней процессов. В связи с этим, работа В.А. Нелюба, в которой решается проблема регулирования межфазного взаимодействия на границе раздела субстратов в углепластиках, что позволяет получать высокопрочные углепластики, является актуальной.

### 2. Оценка содержания диссертации, ее завершенности

Диссертация Нелюба В.А. имеет общепринятую структуру, соответствующую требованиям ВАК РФ. Диссертация, состоящая из введения, 6 глав, выводов, списка литературы, включает 41 рисунок, 16 таблиц, 5 приложений и изложена на 151 странице.

**Введение** посвящено актуальности и практической направленности цели и задач. В нем изложены научная новизна и практическая ценность работы, описаны положения, выносимые на защиту, степень достоверности результатов и их апробация, использованные методы исследований, перечислены публикации автора в научных изданиях.

**В первой главе** приведены существующие теории межфазного взаимодействия, проанализированы экспериментальные методы определения и регулирования адгезии волокон к полимерам. Большое внимание уделено описанию и анализу методов изучения поверхности углеродных материалов. Дан анализ работ, посвященных вопросам моделирования

механических свойств полимерных композитов с учетом особенностей межфазного слоя. Краткий обзор разработанных теорий адгезии показал, что, несмотря на многочисленные исследования пограничных явлений в композитах, инструментальные методы определения геометрических характеристик этих слоев отсутствуют.

Автором доказана актуальность диссертации в направлении поиска и реализации способов управления адгезией волокна к матрице в эпоксидных углепластике.

**Вторая глава** посвящена объектам исследований и использованным методикам. В качестве волокон выбрана серия высокопрочных и среднепрочных углеродных наполнителей. В качестве связующих автор остановился на известных отечественных марках ЭДТ-10, ЭНФБ-2М и ВСТ-1210 и связующих зарубежного производства: RTM-6 и M-21. В этой главе достаточно подробно описаны традиционные методы и оригинальные методики, разработанные автором. Вынесение методик исследований в отдельную главу существенно облегчает изучение работы и понимание полученных результатов. Хочется отметить самобытные методики определения шероховатости, фазового и химического состава поверхности волокон. Знакомство с публикациями Нелюба В.А. позволяет утверждать, что личный вклад автора в разработку методического раздела диссертации – решающий.

**В главе 3** изложены экспериментальные данные по изучению поверхностных свойств углеродных волокон. Данные автора показывают, что параметры шероховатости, например,  $R_a$ , не только характеризуют неровности поверхности волокон, но и связаны обратной зависимостью с их прочностью при растяжении. Такая же корреляция характерна для прочности при сдвиге углепластика и параметра  $R_a$ .

Большой удачей автора можно считать данные по количественному определению аморфного углерода на поверхности волокон, который характеризует их химическую активность. Разработанную им методику исследования этой фазы следует причислить к наиболее существенным достижениям диссертационной работы. Линейная зависимость прочности при межслоевом сдвиге пластиков от доли аморфного углерода на поверхности волокна позволила установить предел этой характеристики эпоксидного композита, равный 140 МПа.

Положительной оценки заслуживают исследования количества парамагнитных центров (ПМЦ), которые остались в композиционном материале после взаимодействия со связующим. Автором показано, что чем меньше их остается в композите, тем выше его прочность при сдвиге. Этот факт служит убедительным доказательством рекомбинации ПМЦ волокна и реакционноспособных групп связующего. Считаю, что исследования в этом направлении следует продолжить в связи практической важностью дальнейшей детализации межфазного взаимодействия в полимерных композитах.

По результатам исследований, описанных в этой главе, автором сформулированы количественные критерии отбора углеродных волокон для изготовления стабильно прочного пластика, которые касаются микрорельефа, фазового и химического состава их поверхности.

**В главе 4** приведены результаты исследования кинетики отверждения связующих и микроструктуры матрицы в углепластике. Полученные результаты позволяют подбирать связующее и режим изготовления крупногабаритных деталей, исключая преждевременное отверждение заготовки. Эмпирические уравнения, связывающие параметры гелеобразования связующего с энергией его активации, упрощают эти операции. Методом ДСК проведено сравнение термограмм отверждения различных эпоксидных связующих и показано, что наибольший тепловой эффект (350 Дж/г) с максимумом при 200°C характерен для RTM-6, наименьший (16-17 Дж/г) с максимумом при 170°C – для связующего ВСТ-1210. Последнему отдается предпочтение при RTM-технологии изготовления крупногабаритных изделий.

При изучении гетерогенной структуры выбранных эпоксидных матриц в углепластике автором получены новые данные о строении граничных слоев полимера. Их толщина зависит, в основном, от типа армирующего волокна и для исследованных углепластиков колеблется в пределах 2,0-2,8 мкм.

Автор утверждает, что дополнительная термообработка матрицы ВСТ-1210, увеличивающая содержание дисперсных частиц, свидетельствует о продолжении фазового расслоения, а это, в свою очередь, указывает на неравновесное состояние в системе, отвержденной по общепринятому режиму. Это действительно важное заключение, так как позволяет в каждом конкретном случае обоснованно выбирать матрицу с гетерогенной микроструктурой, соответствующей техническим требованиям к изделию.

В диссертации показано, что разрушение пластиков происходит по адгезионно-когезионному механизму и, следовательно, имеет место определенный резерв прочности композитов при сдвиге. Его можно реализовать путем повышения уровня взаимодействия на межфазной границе термоокислением углеродных волокон, повышающим адгезию матрицы к наполнителю.

**Глава 5** как раз и посвящена регулированию межфазного взаимодействия в композите. Изучая кинетику газо-воздушного термоокисления различных волокон, автор находит оптимальный температурный диапазон их обработки.

Значительное место в диссертации занимают исследования, посвященные влиянию термоокисления на свойства углеродных волокон. Показано как меняются параметры шероховатости, доля аморфной фазы, содержание парамагнитных центров на поверхности волокон различных марок. Особенно заметно увеличение доли аморфного углерода, ведь именно эта фаза определяет адгезию в исследованной системе. Увеличение количества ПМЦ также обязано росту относительного содержания аморфного углерода, который легче и

быстрее окисляется, чем края графеновых фрагментов. С другой стороны, требует дополнительного разъяснения и дополнительных исследований факт увеличения ширины сигнала ЭПР для волокон и резкого уменьшения этого параметра для углепластиков. Следует отметить, что результаты исследования парамагнитной восприимчивости волокон и пластиков, полученные автором, чрезвычайно важны для понимания механизма адгезионного взаимодействия в этой системе, но требуют дальнейшего осмысления.

По данным автора, в результате термоокисления волокон заметно меняется тонкая структура эпоксидной матрицы: несколько (на 13%) увеличивается концентрация дисперсных частиц, изменяется их форма и ориентация по отношению к поверхности волокон.

В этой главе автор выводит уравнение физико-химического взаимодействия компонентов в углепластике, содержащее важную константу взаимодействия.

На основании проделанных экспериментов сформулированы рекомендации производителям углеродных волокон, относящиеся к технологическим параметрам технологического процесса термообработки (температуре, эффективным потерям массы и продолжительности). В конце этой главы сформулирована основная методика отбора углеродных волокон, обеспечивающих изготовление композитов с высокой адгезионной прочностью, по параметрам шероховатости, фазового состава (добротности), содержанию парамагнитных центров, как на самом волокне, так и в отвержденном углепластике. На схеме рисунка 5.9 наглядно показан алгоритм селекции волокон по критерию обеспечения наибольшей стойкости углепластиков к расслоению.

**В главе 6** приведено описание существующих математических моделей Фойхта и Рейсса, отмечены их достоинства и недостатки. Автор строит третью модель, учитывающую адгезию компонентов, которая в ходе математических доказательств приводит к неклассическому обобщению модуля Юнга композита. Выведены формулы для расчета свойств межфазных слоев и модуля упругости композита, разработаны методики экспериментального определения адгезионных модулей и предела адгезионной прочности. Сопоставление экспериментальных значений толщин межфазных слоев эпоксидных матриц с рассчитанными по теории показало совпадение результатов. Определенным достоинством этой части работы является разработка практических методов расчета резервов прочности углепластиков за счет увеличения адгезии компонентов. Автор продемонстрировал это на примере одного из лучших углепластиков, паспортизованных ВИАМом – КМУ-4э-2М. Разработанная в диссертации методология проектирования равнопрочных по модам разрушения композитов представляется весьма прогрессивным направлением. Она не требует разработки новых волокон и полимерных связующих и направлена на улучшение только совместимости традиционных компонентов. Это позволяет получать композиты с весьма высокими механическими характеристиками. Полученные автором результаты способны

ускорить решение такой важной проблемы, как создание углепластиков нового поколения для техники России.

Хочется также отметить, что сформулированные автором выводы полностью отражают содержание диссертационной работы. Прилагаемый библиографический список использованных российских и зарубежных источников включает 137 наименований.

Диссертация Нелюба В.А. вполне отвечает современным требованиям ВАК РФ, которые предъявляются к кандидатским диссертациям по специальности 05.17.06 – «Технология и переработка полимеров и композитов»

### **3. Методологическая основа исследований**

Научные положения, выводы и рекомендации, изложенные в диссертации, основаны на апробированных теоретических и экспериментальных исследованиях и в полной мере аргументированы. Достоверность и обоснованность результатов, выводов и рекомендаций диссертации подтверждается совокупностью данных, полученных с использованием современных методов исследования структуры и свойств полимеров, подтвержденных в производственных условиях.

### **4. Анализ новизны результатов, обоснованности и достоверности научных положений, выводов и рекомендаций.**

По моему мнению, к научной новизне диссертации следует, во-первых, отнести полученные впервые количественные характеристики шероховатости поверхности и соотношения на ней долей аморфной и кристаллической фаз, что определяет прочность углепластиков при межслоевом сдвиге и растяжении.

Научная значимость диссертации определяется также созданием новой математической модели композиционного материала, в которую впервые введены неклассические параметры адгезионного взаимодействия на границе раздела волокно-матрица.

Обоснованность и достоверность научных положений, выводов и рекомендаций сомнений не вызывают. Представления о сложном многофазном и не исследованном до конца строении углеродных волокон, как и о гетерофазном строении термореактивных связующих, установленные за прошедшие годы многими исследователями, автор взял в качестве исходных для своей диссертационной работы. При этом он активно и критически воспользовался результатами отечественных и зарубежных исследований в этой области. Обоснованность сформулированных в диссертации выводов и рекомендаций основывается на широком использовании теоретических и экспериментальных данных. Результаты работы прошли авторитетную апробацию на Международных и Всероссийских научно-технических конференциях и семинарах и в 13 публикациях, в том числе в 4-х, рекомендованных ВАК РФ. Все положения, выносимые на защиту и научная новизна, содержатся в опубликованных автором статьях.

## **5. Значимость результатов для науки и практики и возможные пути их использования**

К практически ценным результатам диссертации следует отнести рекомендации по оптимизации технологии термоокислительной обработки углеродных волокон, существенно повышающей характеристики сдвига пластика. Практически значимыми результатами являются также проектирование, разработка и внедрение углепластиков в качестве усилителей железобетонных конструкций и других деталей, которые были применены в работах Центра «Новые материалы, композиты и нанотехнологии» МГТУ им. Н.Э. Баумана. Полученные В.А. Нелюбом результаты внедрены в промышленность, о чем свидетельствуют приведенные в приложении акты и заключения различных организаций.

## **6. Соответствие содержания автореферата основным идеям и выводам диссертации**

Автореферат диссертации, опубликованные научные статьи и тезисы докладов конференций полностью соответствует содержанию диссертации. Содержание автореферата соответствует основным положениям, выводам и рекомендациям диссертации. Автореферат изложен в объеме, достаточном для понимания существа проведенных исследований и математических моделей, и оформлен в соответствии с предъявляемыми требованиями.

## **7. Анализ качества оформления диссертации**

Работа базируется на достаточном числе исходных данных, примеров и расчетов, грамотном, корректном и обоснованном использовании современных статистических материалов. Диссертация логично структурирована, изложена грамотным научно-техническим языком, оформление соответствует требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям. По работе сделаны четкие выводы.

## **8. Замечания по диссертации и автореферату**

В качестве недостатков работы можно отметить следующее:

1. Нельзя согласиться с используемыми автором терминами «модуль взаимодействия» и «антиадгезия». Понятие «модуль» в химии относится к характеристикам материалов, а адгезия – явление взаимодействия конденсированных фаз, тогда получается антиявление.
2. В работе не приведены прямые методы определения адгезионной прочности между различными субстратами, в том числе и с углеволокнами, тогда как подобные методы существуют.
3. Автор делает вполне логичное предположение об образовании донорно-акцепторных связей между углеволокнами и эпоксидным связующим, но этот вывод не подтвержден экспериментальными данными.

В то же время отмеченные недостатки не ставят под сомнение полученные и выносимые на защиту результаты диссертационного исследования и не снижают общей научной ценности и новизны работы.

**9. Заключение о соответствии диссертации требованиям Положения о присуждении ученых степеней**

Содержание диссертации соответствует п.2 и п.3 формулы специальности и п.2 и п.3 области исследований Паспорта специальности 05.17.06.

По объему проведенных исследований, их актуальности, научной новизне и практической значимости диссертационная работа В.А. Нелюба «Высокопрочные углепластики на эпоксидной матрице с регулируемым адгезионным взаимодействием» соответствует требованиям пункта 9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней ВАК РФ», поскольку представляет собой завершённую научно-квалификационную работу, в которой с применением современных методов решена серьёзная научно-техническая проблема создания углепластиков нового поколения для техники России, имеющая важное народно-хозяйственное значение, а ее автор, Нелюб Владимир Александрович, заслуживает присуждения ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.17.06 – «Технология и переработка полимеров и композитов».

**Официальный оппонент**

Заведующий кафедрой «Химия и технология переработки эластомеров»

ФГБОУ ВО «Московский технологический университет»

(институт тонких химических технологий),

доктор технических наук, профессор

(специальность 05.17.06 – «Технология и переработка полимеров и композитов»)

119571, г. Москва, проспект Вернадского, 86

Тел.раб.: +7 (495) 246-05-55 (доб. 458)

Адрес электронной почты: [liusowa@mitht.ru](mailto:liusowa@mitht.ru).

Сайт: [www.mitht.ru](http://www.mitht.ru)

Люсова Людмила Ромуальдовна

Должность, ученую степень, ученое звание и подпись

Люсовой Людмилы Ромуальдовны заверяю:

Первый проректор ФГБОУ ВО «й

технологический университет»,

доктор химических наук, профес



Прокопов Николай Иванович

«10» 02 2016 г.