

ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

Гришиной Елены Павловны доктора технических наук, доцента, профессора кафедры технологии электрохимических производств Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Ивановский государственный химико-технологический университет»

о диссертационной работе **Губанова Александра Алексеевича** на тему: **«Разработка процесса электрохимической активации поверхности углеродного волокна с целью увеличения прочности углепластиков»**, представленной к защите на соискание учёной степени кандидата технических наук по специальностям 05.17.03 — технология электрохимических процессов и защита от коррозии и 05.17.06.- технология и переработка полимеров и композитов.

Актуальность темы диссертационного исследования

Углепластики - композитные материалы (КМ) с огромным технологическим потенциалом. Они обладают таким набором физико-химических свойств, который позволяет применять их практически во всех отраслях промышленности. Поэтому, например, в авиастроении, ракетостроении, автомобилестроении, активно осуществляется переход от металлов к композитным материалам. В качестве армирующих элементов в углепластиках широко применяется углеродное волокно (УВ). Характерной особенностью углеродных волокон является высокая удельная прочность при растяжении, поэтому их с успехом используют для армирования материалов конструкционного назначения. Одним из основных направлений повышения прочности таких КМ является повышение адгезии углеродного волокна к полимерной матрице, которого добиваются за счет модификации поверхности УВ различными методами, в том числе и электрохимическим. Электрохимическая обработка (ЭХО) как метод повышения удельной поверхности УВ и, как следствие, улучшение прочностных характеристик КМ, известна, но ее эффективность может быть существенно повышена на основе установления закономерностей ЭХО и подборе новых сред для осуществления ЭХО УВ. В связи с этой целью данного диссертационного исследования, несомненно, актуальна.

Работа выполнена в рамках НИР «Оптимизация существующего процесса электрохимической обработки углеродных волокон и исследование альтернативных способов активации их поверхности».

Структура и общая характеристика диссертации

Диссертационная работа А.А. Губанова имеет традиционную структуру, написана на 148 с., содержит 77 рисунков и 19 таблиц, включает такие разделы, как Введение,

Обзор литературы, Методика эксперимента, Экспериментальные данные по поверхностной обработке углеродного волокна и обсуждение результатов, Выводы. Список цитируемой литературы включает 167 источников. Прилагается копия акта об использовании результатов диссертационной работы А.А. Губанова на ЗАО «Холдинговая компания «Композит» (управляющей организации ОАО НПК «Химпроминжиниринг»).

Введение (с.с. 5-8 диссертации) отражает актуальность темы работы, цель и направления исследования, научную новизну и практическую значимость работы, положения, выносимые на защиту, апробацию результатов на профильных конференциях, представление материалов диссертации в печатных трудах.

Глава 1. Обзор литературы (с.с. 8-46 диссертации).

Достаточно подробно, с большим количеством иллюстраций, описаны способы модификации и свойства углеродных волокон, применяемых в качестве армирующих элементов в углепластиках, излагаются сведения о закономерностях электрохимической полимеризации анилина на поверхности углеродных волокон. На основании проведенного обзора литературы сделан вывод о необходимости усовершенствования процесса ЭХО УВ. *Вместе с тем, на взгляд оппонента, в приведенном обзоре литературы излишне объемно цитируются работы [1, 2], сравнительно мало внимания уделено технологиям электрохимической обработки УВ и достигнутым в этой области результатам, т.е. степени разработанности темы исследования.*

Глава 2. Методика эксперимента (с.с. 47-63 диссертации).

В данной главе детально описаны методики приготовления рабочих сред для электрохимической модификации и пропитки УВ (марка УКН-12К), примененные современные физико-химические методы исследования (сканирующая электронная микроскопия, рамановская спектроскопия, рентгеновская фотоэлектронная микроскопия, метод низкотемпературной адсорбции азота, электродная поляризация) исходного и модифицированного волокна, методика испытаний композиционного материала (УВ, пропитанного связующим 5-211Б). Раздел также отражает стадии процесса изготовления КМ, технологические параметры этих стадий, контроль технологических параметров рабочих сред и процесса обработки. Приводятся результаты определения характеристик исходного УВ волокна и КМ на его основе.

Глава 2 отражает правильно выбранную методологию исследований и достоверность полученных результатов, основанную на достигнутой воспроизводимости экспериментальных данных и их статистической обработке. *Но поскольку в данной диссертационной работе концентрации электролитов выражены как в моль/л (приемлемо для научных исследований), так и в г/л (используется для практических*

рекомендаций), следовало бы привести таблицу соответствия концентраций.

Глава 3 «Экспериментальные данные по поверхностной обработке УВ и обсуждение результатов» (с.с.63-129 диссертации). В данной главе приведен и обсужден обширный экспериментальный материал, полученный автором в ходе выполнения работы.

На основании комплексного исследования поляризационного поведения УВ-электрода, физико-химических свойств волокна после электрохимической обработки и физико-механических свойств композиционного материала на основе обработанного УВ определены и оптимизированы составы электролитов и параметры обработки волокон, обеспечивающие композиционному материалу повышение прочности при растяжении.

Для всех рассмотренных электролитов (аммонийных солей угольной и дикарбоновых кислот, солянокислого анилина, аминоспиртов, пиррола, их смесей) установлено, что эффективной является анодная обработка волокна, проводимая в области менее положительных потенциалов, чем потенциалы выделения кислорода на УВ-электроде.

Экспериментально показано, что прочность при растяжении композиционного материала с армирующим углеродным волокном, прошедшим анодную обработку в растворах аммонийных солей, возрастает благодаря увеличению доли аморфной фазы в углеродном материале и увеличению площади контакта составляющих КМ, а после обработки в растворах солянокислого анилина или пиррола - благодаря образованию слоя полианилина или полипиррола при электрохимической полимеризации соответствующих мономеров на поверхности волокна.

Показано, что эффект повышения прочности КМ существенно возрастает при динамической ЭХО армирующего углеродного волокна по сравнению со стационарным анодом. На основе полученных результатов разработан технологический процесс анодной обработки углеродного волокна, спроектирована и создана установка для ЭХО УВ в динамических условиях, проведена оптимизация технологического процесса и даны рекомендации для его промышленного использования.

Вместе с тем, при прочтении данной главы возникли вопросы и замечания.

- Применяемые для обработки УВ плотности тока находятся в области заряжения д.э.с. электрода. Необходимо хотя бы на уровне гипотезы пояснить, какие же процессы приводят к структурным изменениям волокна при отсутствии электрохимического процесса на электроде (например, привлечь для объяснения эффект Ребиндера).

- Автор проводил реакцию полимеризации анилина на УВ в гальваностатическом режиме при плотности тока 1 А/м^2 , не указывая, какой потенциал устанавливался на электроде при этом. Находился ли потенциал электрода в пределах, соответствующих реакции

полимеризации? Сопоставление данных рис.47 и указанной плотности тока показывает, что на электроде должно происходить выделение кислорода.

- Почему в работе не оценивали удельную поверхность УВ по данным вольтамперометрии? Это электрохимический метод, он позволяет определить площадь поверхности образца, доступную для воздействия электролита, и она может отличаться от площади поверхности, определенной методом адсорбции азота.
- Проводилось ли сопоставление полученных характеристик КМ с известными аналогами?

Выводы по работе правильно отражают полученные результаты

Некоторые замечания по оформлению диссертации

- На рис.35 и 47 не указаны параметры поляризации УВ-электрода, такие, как режим поляризации (рис.35), скорость развертки потенциала, температура электролита.
- Очень разнообразна и часто вне системна запись размерностей физических величин: концентраций применяемых растворов - м/л, моль/л, г/л, М; времени – с, сек.; плотности тока - A/m^2 , a/m^2 (рис. 59) и dA/m^2 (рис. 61, 62), энергии eВ (вместо eV или эВ – с.91).
- Применение различных способов записи концентраций при выражении концентрации одного раствора, например, на с.95: 0,01 моль/л мономера и добавки 1 % моль п-фенилендиамина.
- Использование сокращений в подписях к рисункам: нач.конц., конц., пл.тока, анод. пл. тока (рис.57, 59).
- При составлении списка цитируемой литературы необходимо было более строго следовать требованиям ГОСТ 7.0.11—2011.

Некоторые неудачные выражения.

«...среда кислорода воздуха...», «...не превышающий более 100 часов...»; «...значение лежит в пределах литературных данных...»; «...разрушение поверхности кристаллической структуры волокна...»; «В литературе [123] имеется работа....»; «...образование больших слоев полимера, не обладающих достаточной механикой...»; «Рисунок 62.исходя из полученного значения начальной концентрации мономера»; «...поверхность кристаллической структуры волокна...» ...

Приведенные замечания по диссертационной работе А.А. Губанова не снижают научной и практической ценности его исследований и разработанных технологических

рекомендаций по анодной обработке углеродного волокна с целью последующего использования в качестве армирующего компонента в углепластиках.

Научные положения, выводы и рекомендации, сформулированные в диссертации, являются в полной мере обоснованными и достоверными, так как базируются на:

- достаточно глубоком изучении особенностей физико-химических свойств, способов модификации и области применения углеродного волокна;
- актуальности и правильной постановке цели и направлений исследования;
- корректном методологическом подходе к решению поставленных задач;
- использовании взаимодополняющих физико-химических и электрохимических методов исследования и математического моделирования;
- воспроизводимости и статистической обработке полученных данных по прочности КМ;
- соответствии эффектов увеличения прочности на разрыв композиционного материала, с использованием УВ, полученного при анодной обработке на лабораторной и пилотной установках.

Научная новизна полученных результатов заключается в следующем.

Установлено, что при гальваностатической анодной поляризации углеродного волокна марки УКН-12К:

- в водном растворе NH_4HCO_3 и $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ при их оптимальном соотношении увеличивается доля аморфной фазы углеродного материала,
- в водном растворе солянокислого анилина (или пиррола) - формируется слой полианилина (полипиррола) на поверхности волокна,

что приводит к возрастанию прочности на разрыв КМ на основе таких волокон

Выявлено, что при электрополимеризации анилина на поверхности УВ в присутствии в электролите моноэтаноламина происходит сшивка соседних элементарных волокон между собой полимерными перемычками, а в присутствии п-фенилендиамина образующийся полимер имеет чешуйчатое строение.

Практическая значимость работы. Разработан технологический процесс электрохимической модификации поверхности УВ, позволяющий увеличивать прочность на разрыв углепластиков на их основе на 25% по сравнению с прочностью КМ с необработанным УВ. Разработанный процесс электрохимической модификации УВ опробован на предприятии ОАО «НПК Химпромминжиниринг».

Представленный в диссертационной работе материал обсуждался на профильных конференциях, отражен в 7 печатных работах, в том числе в 3 статьях, опубликованных в ведущих рецензируемых журналах из перечня ВАК.

Автореферат в целом отражает основное содержание диссертации А.А. Губанова.

Диссертационная работа соответствует специальности 05.17.03 – технология электрохимических процессов и защита от коррозии (п.4 области исследований) и специальности 05.17.06 - технология и переработка полимеров и композитов (п. 2 области исследований).

Заключение

Диссертационная работа А.А. Губанова «Разработка процесса электрохимической активации поверхности углеродного волокна с целью увеличения прочности углепластиков» по актуальности, новизне и практической значимости соответствует требованиям п. 9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 года №842, и является научно-квалификационной работой, в которой содержатся новые научно обоснованные технологические разработки, имеющие существенное значение для усовершенствования конструкционных композиционных материалов, армированных углеродными волокнами (углепластиков).

Автор работы, Губанов Александр Алексеевич, заслуживает присуждения учёной степени кандидата технических наук по специальностям 05.17.03.- технология электрохимических процессов и защита от коррозии и 05.17.06 — технология переработки полимеров и композитов.

Д.т.н., доцент,

профессор кафедры технологии электрохимических производств

ФГБОУВПО Ивановский государственный химико-технологический университет

Е.П. Гришина

Почтовый адрес:

153000, г. Иваново,

Шереметевский пр-т, д.7.

тел. 8-(4932)-32-54-33

e-mail: EPGrishina@yandex.ru

02.06.2015 г.

Подпись проф. кафедры ТЭП Е.П. Гришиной

ЗАВЕРЯЮ:

Ученый секретарь ФГБОУВПО ИХТУ

К.т.н., доцент



Н.Е. Гордина