

ОТЗЫВ

официального оппонента доктора химических наук, профессора Чалых Анатолия Евгеньевича на диссертацию 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 диссертации

Рецензируемая диссертационная работа относится к числу экспериментальных исследований, выполненных в традиционной области полимерного материаловедения, связанного с разработкой технологии создания высокопрочных углепластиков с регулируемым адгезионным взаимодействием в системе волокно – связующее. Выбранное диссертантом направления исследований, касающееся детектирования структуры углеродных волокон, оптимизации условий отверждения связующего и его взаимодействия с волокнами, разработки технологии активации поверхности волокон, несомненно, актуально. Актуальность темы диссертации также связана с необходимостью разработки эффективных методов оценки качеств углеродных волокон и углепластиков, поскольку области их применения постоянно расширяются.

2. Достоверность и новизна выводов и результатов исследований

Структура диссертация Нелюба В.А. является традиционной и соответствует требованиям ВАК РФ. Она состоит из введения, шести глав выводов списка литературы из 137 наименований и приложения. Диссертация изложена на 151 стр. включая 41 рис. и 16 таблиц. Принципиальных замечаний к оформлению диссертации и автореферата нет.

Полученные автором результаты и выводы по работе показывают, что проблемы, сформулированные в ходе проведенных научных исследований, полностью успешно решены.

Научную новизну имеют следующие полученные автором результаты:

1. Впервые для анализа структуры и свойств углепластиков разработана концепция в форме классической триады: наногеометрия – фазовая структура – функциональный состав. Каждое из этих направлений получило свое методическое и экспериментальное развитие.

2. Научный и практический интерес представляет разработанная спектроскопическая методика, основанная на анализе Раман-спектров, для количественного определения доли аморфной и кристаллической фаз поверхности углеродных волокон. Принципиально важно, что диссертант попытался, используя эти данные установить взаимосвязь фазового состава волокон с их прочностью при межслоевом сдвиге углекомполитов.

3. Разработанная в диссертации модель механических свойств композитов с неклассическими параметрами адгезионного модуля и прочности также может быть отнесена к значимым научным достижениям автора. На основе этой модели предложена методика расчета, которая выявляет резервы прочности существующих композитов с повышенными показателями механических свойств.

Таким образом, в руки материаловедов и технологов дается инструмент для выявления прочностных резервов и повышения характеристик композитов, армированных любыми волокнами и не требующий дорогостоящего создания новых компонентов.

3. Значимость выполненной работы для науки и техники

Диссертационная работа представляет научный и практический интерес. Такое заключение обосновано следующими причинами:

Во-первых, разработанные в диссертации методики уже на стадии выбора углеродных волокон позволяют априори оценить качество углепластика, что значительно сокращает время предварительных исследований и повышает экономическую эффективность технологии переработки в целом. Эта часть работы имеет большую практическую значимость.

Во-вторых, разработанные диссертантом инструментальные подходы к анализу структурно-морфологических особенностей строения углеродных волокон имеют принципиальное значение для выбора условий их функцио-

нализации в процессе окисления и расчета прочностных свойств микропластиков. Эта часть работы представляет научный и одновременно практический интерес.

Наконец, он творчески воспринял и переработал научные положения о геометрии, химическом строении поверхности волокон, связующего и предложил достаточно простую и эффективную математическую модель композита, которая органически связана с критериями давно разработанных и освоенных материалововедами и технологами моделей Фойхта и Рейсса.

Ценность работы для науки заключается в разработке новых методических подходов к выбору углеродных волокон, с оптимальным комплексом свойств.

4. Оценка содержания диссертации, ее завершенности

Во введении обоснована актуальность диссертационной работы, сформулирована цель и задачи.

В первой главе научная проблема формируется на основании проведенного обзора литературы. Автор рассматривает существующие экспериментальные методы определения адгезии системы полимерная матрица – волокно и проводит обзор существующих теорий адгезии в рамках понятий механики сплошной среды.

Вторая глава диссертации посвящена описанию объектов и методов исследования. В качестве объектов автором использованы наиболее распространенные отечественные и импортные углеродные волокна и марки эпоксидных связующих. В работе подробно описаны все используемые методики, в том числе и оригинальные, позволяющие определять характеристики шероховатости поверхности углеродных волокон и их фазовый состав.

Третья глава посвящена экспериментальной оценке трех характеристик углеродных волокон: шероховатости, фазовому составу и количеству парамагнитных центров. Разработанные автором методики по оценке характеристик шероховатости и доли аморфной фазы на поверхности углеродного волокна представляют большую научную ценность.

Геометрическую структуру волокон автор рекомендует характеризовать профилограммами и характеристиками шероховатости (средними отклоне-

ниями профиля). Показано, что данный метод позволяет выбрать волокно, лишенное дефектов, которое будет хорошо смачиваться связующим, что гарантирует повышенную прочность углепластика при межслоевом сдвиге и позволяет выбраковывать дефектные волокна уже на стадии входного контроля.

В диссертации предложено и апробировано применение для оценки концентрации активных центров поверхности углеродных волокон метода электронного парамагнитного резонанса. Эти центры идентифицировались как кислородсодержащие функциональные группы, способные к химическому взаимодействию с олигомер-полимерным связующим. Эта методика рекомендована диссертантом для выбора режима термоокисления углеродных волокон. Показана корреляция между параметром шероховатости, фазового состава и количеством парамагнитных центров с прочностью углепластиков при межслоевом сдвиге. Эти корреляции автор использует для выбраковки неэффективных наполнителей еще на стадии входного контроля.

Четвертая глава посвящена исследованию кинетики процессов отверждения связующего и микроструктуры матрицы. Автором выполнен обширный цикл исследования кинетики отверждения связующих и микроструктуры матрицы в углепластике. В работе получила дальнейшее развитие концепция индукционного периода гелеобразования. Впервые введен технологический параметр – температура «мгновенного» отверждения, что способствует снижению риска преждевременного гелеобразования при пропитывании крупногабаритной заготовки. С помощью электронной микроскопии подтверждена типичная гетерофазная структура эпоксидных матриц, установлены толщины граничных слоев, сформулирована наиболее перспективная микроструктура матрицы типа «управляемого хаоса», представляющая собой сочетание «правильных» (с ориентированным расположением дисперсных частиц) фрагментов с «неправильными» (с хаотической дисперсной структурой).

В **пятой главе** рассмотрены вопросы регулирования адгезионного взаимодействия методом термоокисления. Показано, что максимум функционального насыщения поверхности окисляемых волокон совпадает с максимальным увеличением их прочности. Впервые получены данные об изменениях поверхностных характеристик волокон, подвергнутых воздействию го-

рячего воздуха. Также отмечено влияние поверхности окисленного волокна на микроструктуру эпоксидной матрицы: концентрация дисперсных частиц увеличивается на 34%, меняются их размеры, форма частиц становится более асимметричной, достигается более высокая ориентация их по отношению к поверхности волокон. В работе описаны эксперименты по изучению кинетической стабильности окисдированных волокон и последующей длительной выдержке на воздухе. Для объяснения эффекта понижения содержания функциональных групп на поверхности окисляемого горячим воздухом волокна, автор воспользовался известными данными о том, что образующиеся карбоксильные группы находятся в стационарной и неустойчивой форме. По мере стравливания углерода доля последних, легко гидролизующихся атмосферной влагой, увеличивается. Этот экспериментальный факт, по мнению автора, заложен в химическом составе аморфного (матричного) углерода, внутренние слои которого насыщены «реликтовым» кислородом, оставшимся еще со стадии термоокисления ПАН-прекурсора.

В **шестой главе** автором приводится вывод математических моделей и инженерных методик, позволяющих рассчитать характеристики углепластика. Автор последовательно рассматривает две известные модели и предлагает третью, в которой учитывает адгезионные взаимодействия между волокном и матрицей. Применяв метод разбиения монослоя на ячейки периодичности, автор строит инженерную методику определения напряженно-деформированного состояния. Исследуя свойства межфазного слоя, в работе выведены формулы для вычисления его геометрических и механических характеристик. Проведенное сравнение теоретических и экспериментальных результатов определения толщин межфазных слоев показало хорошее их совпадение: рассогласование составило 2,4 – 15,5 %.

5. Подтверждение опубликования основных результатов диссертации и соответствия содержания автореферата ее положениям

Основные результаты диссертации представлены для обсуждения научной общественности и опубликованы в 13 научных работах, из которых 4 работы опубликованы в изданиях, входящих в перечень ВАК. Автореферат и

опубликованные работы полностью отражают основное содержание диссертации.

6. Основные недостатки

1. Известно, что различные формы углерода, в том числе углеродные волокна, имеют аморфно-кристаллическое строение, однако количественное определение фаз ранее не проводилось. Экстраполяция в сторону нулевой доли аморфного углерода приводит к спорной трактовке автором отрицательной величины прочности пластика при сдвиге. Понятно, что нужны дополнительные эксперименты по изучению обнаруженного эффекта, которые либо опровергнут трактовку автора, либо подтвердят его правоту. К этому следует добавить, что целесообразно провести дополнительные исследования структуры углеродных волокон методом рентгеноструктурного анализа.

2. Диссертант установил факт упрочнения углеродных волокон при их окислительной обработке. Однако механизм упрочнения волокна не идентифицирован. Следовало бы более тщательно исследовать микро изменение дефектности волокон в результате окисления, что, к сожалению, автором не было сделано.

3. По результатам изучения кинетики гелеобразования и отверждения из рассмотренных эпоксидных связующих были рекомендованы связующие с наименьшей динамической вязкостью. Однако термограммы отверждения в диссертации не приведены, что следует отнести к недостаткам, снижающим ее ценность.

4. При описании надмолекулярной организации отвержденных эпоксидных связующих автор исходит из предположения гетерогенности матрицы. Говорит о частицах дисперсной фазы, предполагает их распределение в частично отвержденной матрице. Однако в тексте диссертации нет данных, подтверждающих это предположение кроме результатов электронно-микроскопических исследований. Если эти предположения справедливы, то на термограммах были бы две температуры стеклования, что реально не наблюдается.

Однако данные замечания не снижают научной значимости и практической ценности диссертационной работы.

7. Заключение

Полученные автором результаты достоверны и соответствуют поставленным цели и задачам. Научные положения, выносимые на защиту, обоснованы, достоверны и отличаются новизной. Экспериментальные результаты, получены с использованием широкого спектра современных методов. Тема диссертации соответствует заявленной специальности.

Диссертация Нелюба В.А. является самостоятельной законченной научной квалификационной работой. По актуальности темы, научной новизне, практической значимости и достоверности результатов, диссертация «Высокопрочные углепластики на эпоксидной матрице с регулируемым адгезионным взаимодействием» соответствует требованиям действующего «Положения о порядке присуждения ученых степеней» ВАК РФ, предъявляемым к кандидатским диссертациям и паспорту специальности 05.17.06 – Технология и переработка полимеров и композитов, а ее автор Нелюб Владимир Александрович заслуживает присуждения ученой степени кандидата технических наук по указанной специальности.

Официальный оппонент

доктор химических наук

по специальности 02.00.06. Высокомолекулярные соединения,

профессор, академик РАЕН

заведующий лабораторией ФГБУН Института физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН

12.02.2016.

Чалых Анатолий Евгеньевич

Подпись, доктора химических наук
евича заверяю.

Ученый секретарь Института физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, к.х.н.

и ученое звание Чалых Анатолия Евгеньевича

Института физической химии и электрохимии им. А.Н.

И. Г. Варшавская



Россия, 119991, г. Москва, Ленинский пр-т, 31. Тел. +7-495-955-46-01, факс +7-495-052-53-08, моб. 8-916-601-89-01
chalykh@mail.ru