

## УТВЕРЖДАЮ

Проректор по учебно-методической работе Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Казанский национальный исследовательский университет»

Кочнев А.М.

2016 г.



## ОТЗЫВ

ведущей организации 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»**

**Актуальность темы исследования.** Углепластики относятся к одним из наиболее перспективных полимерных композиционных материалов, что связано с высокими значениями их удельной прочности и жесткости. Их разработка и внедрение в промышленность идут пока недостаточными темпами, причина такого положения заключается не только в нестабильности свойств этих материалов, но и в том, что недостаточно выяснен необходимый уровень их межкомпонентного взаимодействия. В связи с этим диссертационная работа Нелюба В.А., направленная на регулирование адгезионного взаимодействия в этих композитах, является актуальной.

**Структура и оценка содержания диссертации.** Диссертация изложена на 151 странице машинописного текста, содержит 16 таблиц, 41 рисунок, состоит из введения, шести глав, выводов, списка литературы и приложения. Во

Во введении обоснована актуальность темы исследования, поставлены цель и решаемые задачи, охарактеризованы научная новизна и практическая значимость, приведены положения, выносимые на защиту диссертационной работы.

В литературном обзоре изложено современное состояние вопроса о методах исследования адгезионного взаимодействия между связующим и волокном, а также методах регулирования этого взаимодействия. Приведен обзор о моделировании свойств полимерных композиционных материалов и существующих теориях адгезии в рамках понятий механики сплошной среды. Литературный обзор дает понимание проблемы адгезионной прочности межфазного слоя углеродное волокно – эпоксидная матрица.

Во второй главе автором приводятся характеристики использованных углеродных волокон, а также перечислены марки используемых эпоксидных связующих. Подробно описаны методы исследования связующих, углеволокна и углепластиков. Для их изучения использован набор современных, гостированных методов и методик, в частности, по определению прочности углепластиков при межслойном сдвиге, оценке их микроструктуры и разработанные автором методики по определению шероховатости и фазового состава поверхности волокон, по измерению парамагнитной восприимчивости их поверхности.

В последующих главах (Гл. 3-6) приведены результаты исследования и проведено их обсуждение. Из результатов научных исследований углеродных волокон, изложенных в 3-ей главе диссертации, отметим установленную количественную взаимосвязь параметров шероховатости с длиной графеновых складок фибрилл и прочностью при сдвиге углепластика. В этой главе приводится оригинальная методика определения содержания аморфной и кристаллической фаз на поверхности углеродного волокна и результаты их влияния на сдвиговую прочность композита. Методика основана на количественной обработке спектров комбинационного рассеяния волокон.

При изучении процесса отверждения эпоксидных связующих традиционными методами микроанализа на приборах ДМА и ДСК (изложены в главе 4) подтверждено гетерофазное строение матриц на их основе.

Для управления адгезией компонентов углепластика автор выбирает известный метод термоокисления волокон горячим воздухом. Основываясь на данных изучения кинетики окисления, он устанавливает температурные границы изменений поверхностной энергии и функционального состава углеродной поверхности. Показано, что максимальные функциональность и энергия поверхности волокон находятся на различных участках температурной шкалы: для первой это узкий диапазон ( $650 \pm 50^\circ\text{C}$ ), в котором кислородные комплексы наиболее устойчивы, для второй он лежит ниже  $500^\circ\text{C}$  и выше  $800^\circ\text{C}$ , когда устойчивость комплексов наименьшая. Указанным температурам соответственно расположены оптимальные зоны окисления волокон, предназначенные для повышения адгезионной прочности в полимерных композиционных материалах. Автором исследовано влияние термоокисления на прочность волокон, изменение характеристик их поверхности, прочность углепластиков при растяжении и сдвиге, микроструктура полимерной матрицы. Показано, что при окислении в эффективном (например, для волокна типа AS-4) диапазоне температур его прочность при растяжении может увеличиться на 40%, при сдвиге армированного им углепластика – на 30% по сравнению с волокном до окисления. Этим эффектам соответствуют эквивалентные повышения долей поверхностных аморфных (наиболее активных) фрагментов волокна.

Применение и развитие метода ЭПР позволило автору разделить парамагнитные центры (ПМЦ), расположенные на поверхности и в объеме волокон. Исследуя зависимость поверхностных ПМЦ от продолжительности окисления и последующего хранения на воздухе, автором установлено оптимальное время окисления волокон.

Следует особо выделить разработку математической модели композита (изложена в 6-й главе), в которой учитывается адгезия армирующего волокна

к полимерной матрице. Весьма эффективна замена традиционной ячейки периодичности композита на слоистую, что позволило избежать трудной работы с функциями Бесселя. Рассматривая известные модели волокнистого композита последовательно возрастающей сложности, автор разрабатывает свою оригинальную модель, учитывающую взаимодействие компонентов. В диссертационной работе приводятся выведенные уравнения прочности и модуля упругости при растяжении, позволяющие определять толщины граничных слоев матрицы и волокна. Их справедливость подтверждена хорошей сходимостью расчетных и экспериментальных данных. Однако рассчитанные автором толщины граничных слоев в углеродных волокнах, по нашему мнению, не имеют физического смысла и являются, по сути, продуктом математического формализма.

Проведенный расчет на растяжение углепластика КМУ-4э-2М, разработанного ВИАМ, показал, что учет адгезионного взаимодействия, недостаточного в паспортизованном материале, позволяет увеличить его прочность (для равнопрочного по модам «разрушение волокна» и «отслоения матрицы от волокна») в 1,2 раза.

Материал этой главы имеет не только теоретическое, но и практическое значение, поскольку, корректируя адгезионное взаимодействие, можно на десятки процентов увеличивать характеристики композита, не прибегая к «помощи» более прочных и, соответственно, более дорогих армирующих наполнителей.

Результаты теоретических и экспериментальных исследований положены автором в основу конструкторско-теоретических разработок при проектировании различных композитных изделий: изогридных опор линий электропередач, углепластиковой арматуры, углепластиковых ламелей, предназначенных для внешнего усиления железобетонных конструкций и др.

**Научная новизна** проведенных исследований состоит в том, что разработана новая методика оценки свойств углеродных волокон и углепластиков на основе эпоксидных связующих и математических моделях, позво-

ляющая оценить величину адгезионного взаимодействия и, соответственно, повлиять на прочность углепластика при межслоевом сдвиге.

**Практическая значимость работы.** Разработана на основе теоретических и экспериментальных исследований методика селекции углеродных волокон. Впервые получены характеристики параметров шероховатости углеродных волокон, проведена оценка фазового состава углеродных волокон и количества парамагнитных центров. Оптимизированы режимы термического окисления углеродных волокон и предложен способ увеличения прочности углепластиков при межслоевом сдвиге только за счет управления свойствами углеродного волокна.

Таким образом, полученные автором результаты имеют большую практическую значимость для развития технологии производства изделий из углепластиков и получения материалов с существенно более высокими прочностными характеристиками.

Результаты выполненных автором теоретических и экспериментальных исследований положены в основу разработки новых конструкторско-технологических решений, которые были внедрены автором на ряде промышленных предприятий, в том числе при производстве опор линии электропередач (Группа компаний «Машспецстрой»), комплекта углепластиковой арматуры (ООО «Ниагара»), арочных элементов из углепластиков (НИИГрафит) и других.

**Рекомендации по использованию результатов и выводов диссертационной работы.**

Рекомендации по использованию результатов исследования состоят в следующем:

- разработанную автором методику селекции углеродных волокон по трем новым критериям (шероховатость, фазовый состав и количество парамагнитных центров) можно рекомендовать для организаций, занимающихся проектированием и производством изделий из углепластиков при подготовке технологической документации;

- предложенные математические модели, целесообразно использовать в научно-исследовательских, опытно-конструкторских и проектных работах научно-исследовательских организаций, связанных с решением проблемы в области создания изделий из углепластиков (Холдинговая компания «Композит», Компания «Легар» и т.д.).

- использовать в учебном процессе вузов, осуществляющих подготовку специалистов в области создания изделий из полимерных композиционных материалов.

#### **Обоснованность научных положений и достоверность результатов.**

Обоснованность научных положений, достоверность результатов и выводов подтверждаются согласованностью и воспроизводимостью экспериментальных данных, полученных с использованием стандартизированных методов исследования.

По диссертации имеются следующие **замечания**:

1. В литературном обзоре не уделено внимание рассмотрению существующих углепластиков, а также связующих, используемых при производстве углепластиков, в том числе и эпоксидных. Не освещен также вопрос о том, какие методы выбора углеволокон существует в настоящее время.

2. В главе 2 приведено перечисление используемых марок связующих, однако не указаны ни состав, ни свойства этих связующих. Как известно состав и свойства связующего влияют на свойства углепластиков.

3. На стр. 93 говорится о смачиваемости волокон металлами, однако никаких исследований не проводилось и никакого упоминания ни ранее, ни позднее по тексту диссертационной работы нет.

4. На стр. 94 написано, что «на окисленное волокно необходимо сразу же наносить аппрет, защищающей его поверхность от влияния атмосферной влаги и обеспечивающий высокую адгезию к полимерной матрице», однако все испытания на адгезию окисленного волокна к эпоксидной матрице проводились без использования аппрета. Хотелось бы посмотреть, какое влияние

оказывает аппрет, нанесенный на термоокисленное углеродное волокно на микроструктуру матрицы углепластиков.

5. Не указано содержание волокон и его ориентация при изготовлении углепластиков. Кроме того, хотелось бы видеть более расширенный спектр физико-механических свойств углепластиков и их сравнение с промышленно выпускаемыми углепластиковыми.

Данные замечания носят рекомендательный характер и не снижают высокий уровень диссертации.

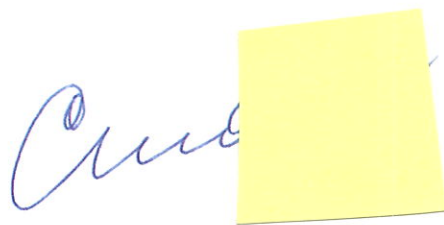
**Соответствие работы требованиям, предъявляемым к диссертациям.** Диссертационная работа Нелюба Владимира Александровича представляет собой законченное научное исследование, имеющее теоретическую и практическую значимость. Основные полученные автором результаты опубликованы в виде 13 печатных работ, в том числе 4 статьи в журналах из перечня ВАК, а также апробированы в виде 3 докладов на международных и всероссийских конференциях. Сформулированные в работе основные положения и выводы соответствуют полученным научным результатам, сделаны на основе теоретических и экспериментальных исследований, а также подтверждены актами внедрения в производство. Автореферат освещает основное содержание диссертации и позволяет получить достаточно полное представление о проделанной автором работе.

**Заключение.** Диссертационная работа Нелюба В.А. характеризуется научной новизной и выполнена на современном научно-техническом уровне. В ней решена важная научно-практическая задача регулирования адгезионного взаимодействия на границе раздела эпоксидная матрица – углеродного волокно, что позволяет создать высокопрочные углепластики. Данная работа соответствует требованиям пункта 9 «Положения о присуждения ученых степеней» от 24 сентября 2013 года №842, предъявляемым к кандидатским диссертациям, а ее автор Нелюб Владимир Александрович, заслуживает присуждения ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.17.06 – «Технология и переработка полимеров и композитов».

Отзыв на диссертацию обсужден на заседании кафедры технологии пластических масс федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Казанский национальный исследовательский технологический университет» 2 февраля 2015 г., протокол № 4.

Заведующий кафедрой  
Технологии пластических масс,  
федеральное государственное бюджетное  
образовательное учреждение высшего  
профессионального образования  
«Казанский национальный исследовательский  
технологический университет»  
доктор технических наук, профессор

Стоянов Олег Владиславович



Республика Татарстан, 420015  
г.Казань, ул. К.Маркса д.68  
ФГБОУ ВПО «КНИТУ»  
Телефон: +7(843)231-41-75  
Факс: +7 (843) 238-56-94  
e-mail: office@kstu.ru

Подпись О.В.Стоянова заверяю:  
Ученый секретарь Ученого совета  
ФГБОУ ВПО «Казанский национальный  
исследовательский технологический  
университет»

  
  
З.В. Коновалова