

«Утверждаю»

Первый проректор Федерального государственного  
бюджетного образовательного учреждения  
высшего образования

«Волгоградский государственный технический  
университет»,

д-р хим. наук, профессор

Навроцкий Александр Валентинович

«22» ноября 2016 г.



### ОТЗЫВ

ведущей организации – Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Волгоградский государственный технический университет» на диссертационную работу

Бородулина Алексея Сергеевича

«Совершенствование технологии процесса пропитывания волокнистых наполнителей полимерными и олигомерными связующими»,  
представленную на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.17.06 «Технология и переработка полимеров и композитов»

**Актуальность темы исследования.** Стадия пропитывания армирующего наполнителя является одной из важнейших в технологическом цикле изготовления полимерных композиционных материалов (ПКМ). От эффективности пропитывания, во многом, зависит качество готового изделия. Вместе с тем, наложение на процесс пропитывания внешнего давления делает его неравновесным. Кроме того, следует учитывать коллоидную природу связующих, возможность выделения отдельных фаз в виде граничных слоев, которые сложным образом взаимодействуют друг с другом. В совокупности, комплекс вопросов, касающихся определения рациональных технологических режимов для технологии формования методами инфузии и при пропитке под давлением, до сих пор не решен. Эти

же проблемы возникают при анализе течения полимерного раствора через фильеру при производстве синтетического волокна.

В связи с вышеизложенным, тема диссертационной работы Бородулина А.С., направленной на совершенствование технологического процесса пропитывания волокон связующими, является актуальной.

**Структура и оценка содержания диссертации.** Диссертация изложена на 134 стр. машинописного текста, содержит 7 таблиц и 40 рисунков, состоит из введения, шести глав, выводов, списка литературы и приложения.

Введение содержит основную информацию, раскрывающую суть диссертационного исследования: актуальность, степень разработанности темы исследования, цель и задачи работы, научную новизну, теоретическую и практическую значимость, методологию и методы исследования, положения, выносимые на защиту, степень достоверности и апробацию результатов. Кроме того, приведены сведения о публикациях, структуре и объеме рукописи диссертации.

В литературном обзоре проанализирован современный уровень техники в области технологии производства изделий из волокнистых композиционных материалов, методах оценки их качества, рассмотрены основные законы вискозиметрии и реологии полимеров, дана классификация реологических дисперсных систем. Особое внимание уделено исследованиям течения жидкостей в капиллярах и методам моделирования этих процессов. В связи с интенсификацией процессов утилизации материалов, отслуживших свой ресурс, все более актуальны вопросы выделения из дисперсных ПКМ армирующих волокон. Особенно, это касается дорогостоящих углеродных волокон для их возврата в производство через более дешевое вторичное сырье. Другой, не менее важный аспект утилизации связан с вопросами промышленной экологии окружающей среды.

На основании анализа литературы автор делает обоснованные выводы о преимущественном влиянии реологических свойств связующих на технологические режимы изготовления ПКМ методом прямого формования, приходит к заключению о необходимости усовершенствования методики

оценки реологических характеристик, что, в целом, послужило основанием для формулирования цели диссертационного исследования.

Во второй главе диссертации приводятся характеристики волокон, использованных в качестве объектов исследований. Необходимо отметить, что автором применен довольно широкий спектр волокон и их разновидностей: это и углеродные волокна в виде жгутов и лент, это и арамидное волокно, стекловолокно, а также волокна из сверхвысокомолекулярного полиэтилена (СВМПЭ).

Для пропитывания использован достаточно широкий ассортимент рабочих жидкостей в виде сложных эфиров фталевой и себациновой кислоты (ДБФ и ДОС), трехатомного спирта (глицерина), а также эпоксидных связующих различных марок.

В подразделе 2.2 второй главы описаны использованные методы исследования и особое внимание уделено методикам изучения кинетики пропитывания волокон различными жидкостями. Автор акцентирует внимание на описании новой установки, с помощью которой сделано большое количество экспериментальных исследований. Реологические свойства дисперсно-армированных полимерных композитов изучались современными методами. Соискатель приводит описание методик исследования структуры стекло- и углепластиков. Следует отметить, что для этих исследований привлечено самое современное оборудование, в том числе, сканирующая электронная микроскопия, рентгеновский микротомограф высокого разрешения. Для определения ударопрочностных и физико-механических свойств использовано современное испытательное оборудование, позволяющее исследовать ПКМ в соответствии с действующими международными стандартами, в частности, ISO 179/9eU.

В последующих главах (гл. 3 – 6) приведены результаты экспериментальных исследований и их обсуждение.

Третья глава посвящена изучению течения различных жидкостей в капиллярах волокнистых образцов по двум режимам: смачивания и фильтрации. Из полученных результатов следует отметить установленные автором параметры структурированных граничных слоев (толщина,



прочность). Выявлено, насколько сильно отличаются они по сравнению с вариантом использования неструктурированной жидкости. Важным итогом результатов исследований, представленных и обсужденных в главе 3, является цикл исследований по оценке влияния удельной поверхности волокон на прочность граничных слоев жидкости. На основании этих результатов диссертантом для характеристики свойств поверхности волокна введен новый термин – «ретикуляция».

В четвертой главе изложены результаты исследований реологических свойств дисперсно-армированных эластомерных композитов. В представленных материалах достаточно подробно описано влияние ретикуляции поверхностной плотности углеродных волокон (УВ) на структуру таких ПКМ и впервые выявлено, что введение волокон с малой ретикуляцией в явном виде переводит систему в псевдопластическое состояние, что имеет позитивный технологический аспект. Это дало основание Бородулину А.С. терминологически определять такие углеродные волокна как структурообразователи. В целом же, результаты, приведенные в этой главе, определяют элементы научной новизны рецензируемой работы.

Пятая глава посвящена математическому моделированию капиллярного течения жидкостей. Этот раздел имеет большую теоретическую ценность, поскольку автор предложил усовершенствованную модель течения жидкости в капиллярном пространстве и сформулировал условия, при которых жидкость движется турбулентно или ламинарно.

В главе 6 приведены прикладные результаты диссертации, к наиболее важным из которых следует отнести:

- определение минимальных значений внешнего давления, необходимого для разрушения сомкнувшихся граничных слоев связующего, что позволило существенно понизить пористость образцов стекло- и углепластиков и, соответственно, увеличить их ударную прочность;
- количественное определение основных свойств у дисперсно-армированных ПКМ: жидкообразности, распада деформационного поля на низко- и высокоскоростную зоны, достижения псевдопластичности как

наиболее выгодной технологической области, характеризующейся наименьшим (менее 1) индексом течения;

- формулирование условий подавления турбулентного слоя в формовочном растворе при фильерной вытяжке искусственных волокон с целью устранения их оболочки и повышения прочности волокон.

**Методологическая основа научных исследований.** Используемые в диссертационной работе Бородулина А.С. методы исследований являются современными, включают применение вычислительной техники и высокоточного оборудования. Наряду со стандартными методами, автор разработан новый стенд, который позволил ему в реальном режиме времени оценивать кинетику процесса пропитывания системы связующее-волокно. Факт выдачи патента РФ на устройство этого стенда подтверждает новизну технического решения.

**Основные результаты и их значимость для науки и производства.** По нашему мнению, к наиболее значимым результатам следует отнести определение величин критических давлений при пропитывании УВ олигомерными связующими и типа структуры образующихся граничных слоев, что позволило расширить научные представления о реологии олигомерных систем при формировании ПКМ. Кроме того, отметим предлагаемую автором новую теоретическую модель капиллярного течения жидкостей, согласно которой любая жидкость неизбежно состоит из приграничного турбулентного слоя с нулевым расходом и осевого ламинарного. Эта модель, включающая ряд новых параметров, развивает существующие классические модели Навье-Стокса и Навье-Стокса-Дарси.

**Значимость для практики** выполненного исследования специалисты ведущей организации видят в том, что автором получены экспериментальные доказательства смыкания твердообразных граничных слоев связующего в преформе и рассчитаны величины внешнего давления, разрушающего этот каркас. Важным обстоятельством является то, что при таких технологических режимах обеспечивается максимальная скорость процесса пропитывания. Кроме того, заслуживает внимания выявленная диссертантом структурообразующая роль волокон в эластомерных композициях,

закрывающаяся в переводе системы из дилатантного в псевдопластическое состояние. При этом, демонстрируется следующая выявленная взаимосвязь: чем меньше удельная поверхность волокна, тем выше структурообразующая роль волокон.

С точки зрения практического применения отметим рекомендацию диссертанта о необходимости подавления турбулентного граничного слоя в процессе течения формовочного раствора через фильеру, что имеет важное значение при получении искусственных волокон повышенной прочности.

**Реализация результатов исследований.** Результаты теоретических и экспериментальных исследований положены в основу технологий изготовления защитных футляров для трубопроводов под автомобильными и железными дорогами (ООО «Сафит»), композитных обечаек (ООО «Поток-М»), надстройки пассажирского судна на подводных крыльях (ЗАО «Псковская лодочная верфь»), оснастки для параболического зеркала антенны («ОКБ им. М.П. Симонова»). Результаты работ использованы в НИР и ОКР в Межотраслевом инжиниринговом центре композитных материалов МГТУ им. Н.Э. Баумана.

**Рекомендации по использованию результатов и выводов диссертационной работы.** Рекомендации по использованию результатов исследования состоят в следующем:

- разработанную автором методику определения статического угла смачивания волокон, основанную на значении давлений, при которых происходит деформация внешнего и внутреннего граничных слоев, можно рекомендовать для контроля качества поверхности армирующих наполнителей на предприятиях, занимающихся производством изделий из углепластиков;

- математическую модель капиллярного течения жидкостей целесообразно использовать для корректировки технологических режимов вытяжки полимерных нитей в осадительной ванне на промышленных предприятиях, изготавливающих высокопрочные синтетические волокна;

- предложенная автором прогрессивная технология смешивания порошкообразных и дискретных волокнистых композиций может быть

рекомендована предприятиям, выпускающим керамические и эластомерные изделия с регулируемой пористостью

**Обоснованность научных положений и достоверность результатов.**

Обоснованность научных положений, достоверность результатов и выводов подтверждаются согласованностью и воспроизводимостью экспериментальных данных, которые получены автором с помощью стандартизованных методов исследования и современного оборудования.

По диссертации имеются следующие **замечания**:

1. Что происходит в дальнейшем с граничными слоями, разрушенными при воздействии внешнего давления? Каковы, все-таки, причины появления двух граничных слоев?

2. По нашему мнению, не совсем корректным является сравнение стекло- и углепластиков, изготовленных по инфузионной технологии, и образцов, пропитанных под избыточным давлением (см. табл. 6.1 и 6.2 рукописи);

3. Не понятно, почему автор не стал изготавливать образцы при использовании рекомендованных в диссертационной работе значений давлений (4,5 атм).

4. Неясно, на основании каких данных автор считает псевдопластическое состояние наиболее выгодным с технологической точки зрения?

5. В формуле определения значений прочности при сдвиге (см. формулу (2) в автореферате и/или формулу (3.2) рукописи) имеется несоответствие по размерности.

6. В соответствии с действующими требованиями по оформлению диссертаций и авторефератов раздел «Выводы» следовало бы обозначить как «Заключение».

Однако сделанные замечания и поставленные вопросы не снижают высокий научно-технический уровень диссертационной работы, которая, в целом, оставляет очень хорошее впечатление.

**Соответствие работы требованиям, предъявляемым к диссертациям.**

Диссертационная работа Бородулина Алексея Сергеевича представляет собой законченное научное исследование, имеющее теоретическую и практическую значимость. Полученные диссертантом результаты опубликованы в виде 11 печатных работ, в том числе 6 статей в журналах из перечня ведущих рецензируемых научных журналов, включённых Высшей аттестационной комиссией России в список изданий, рекомендуемых для опубликования основных научных результатов диссертации на соискание учёной степени кандидата и доктора наук. О высокой квалификации соискателя свидетельствуют и индивидуальные показатели публикационной активности. На ноябрь 2016 г. по базе данных РИНЦ Бородулин А.С. имеет 53 публикации, 349 цитирований и индекс Хирша 8. В наукометрических базах данных Scopus и Web of Science зарегистрировано 12 и 2 публикации, соответственно.

Основные результаты докладывались на шести международных и всероссийских конференциях.

Сформулированные в работе основные положения и выводы сделаны на основе теоретических и экспериментальных исследований и соответствуют полученным научным результатам, а также подтверждены актом и справкой о внедрении, а также заключением о реализации результатов работы в производстве.

Ключевые элементы работы, результаты и выводы представлены в автореферате, который полностью отражает содержание диссертации.

### **Заключение.**

На основании анализа рукописи диссертации и автореферата можно заключить, что диссертационная работа Бородулина А.С. характеризуется научной новизной и выполнена на современном научно-техническом уровне. Решена важная научно-практическая задача, касающаяся повышения эффективности технологии изготовления изделий из волокнистых ПКМ. В целом, диссертация соответствует требованиям пункта 9 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842, предъявляемым к кандидатским диссертациям, а ее автор Бородулин Алексей



Сергеевич заслуживает присуждения ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.17.06 – «Технология и переработка полимеров и композитов».

Диссертация, автореферат и отзыв обсуждены и одобрены на расширенном заседании кафедр «Аналитическая, физическая химия и физико-химия полимеров» и «Химия и технология переработки эластомеров» Волгоградского государственного технического университета 21 ноября 2016 г. (протокол № 4).

Заведующий кафедрой  
«Аналитическая, физическая  
химия и физико-химия полимеров»  
Волгоградского государственного  
технического университета,  
президент ВолГТУ, докт. хим. наук  
(02.00.06 – Высокомолекулярные  
соединения), академик РАН

Иван Александрович Новаков

Почтовый адрес: 400005, г. Волгоград, пр. В.И. Ленина, д. 28  
Тел. (8442) 24-80-00  
e-mail: president@vstu.ru

Заведующий кафедрой  
«Химия и технология  
переработки эластомеров»  
Волгоградского государственного  
технического университета,  
докт. техн. наук (02.00.06 –  
Высокомолекулярные  
соединения), доцент



Марат Абдурахманович Ваниев

Почтовый адрес: 400005, г. Волгоград, пр. В.И. Ленина, д. 28  
Тел. (8442) 24-80-31  
e-mail: vaniev@vstu.ru

