

ОТЗЫВ

Официального оппонента на диссертационную работу Беляевой Евгении Алексеевны «Слоистые органокомпозиты и гибридные композиты на основе волокон из сверхвысокомолекулярного полиэтилена», представленную на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальностям

**05.17.06 «Технология и переработка полимеров и композитов»;
02.00.04 – «Физическая химия»**

Актуальность темы диссертационной работы Беляевой Евгении Алексеевны определяется развитием высокотехнологичных отраслей техники, крайне заинтересованных в создании композитов нового поколения.

Армирующий наполнитель (АН) на основе волокон из сверхвысокомолекулярного полиэтилена (СВМПЭ) привлекает внимание материаловедов благодаря наличию у СВМПЭ – волокна комплекса уникальных свойств, при этом по удельным упруго – прочностным характеристикам они превосходят практически все известные в настоящее время волокна.

Последнее открывает возможность создания перспективных композитов для ведущих отраслей промышленности, для которых снижение веса конструкций имеет приоритетное значение.

Настоящая диссертационная работа посвящена изучению особенностей СВМПЭ – волокон, поиску путей устранения или минимизации выявленных недостатков при создании композитов на их основе, а также разработке способов управления как процессом создания конкурентоспособных СВМПЭ – композитов, так и их свойствами.

Структура диссертации традиционна. Она состоит из введения (3 стр), литературного обзора (39 стр), раздела, посвященного объектам и методам исследований (21 стр), раздела с обсуждением результатов исследований, состоящего из трех подразделов (74 стр), раздела с обобщенными результатами и выводами (2 стр), списка использованной литературы (137 наименований) и четырех приложений (схема технологических процессов изготовления разработанных СВМПЭ – композитов и КМ – гибридов, акты их внедрения и применения в специзделиях радиотехнического назначения).

Во Введении диссертант анализирует степень разработанности темы, обосновывает ее актуальность, определяет цель: «Разработка слоистых композитов на основе тканей из СВМПЭ – волокна отечественного производства и композитов – гибридов на их основе с высоким уровнем

эксплуатационных свойств, а также технологий их производства», ставит основные задачи для достижения указанной цели.

В Литературном обзоре приведены основные теоретические сведения о композиционных материалах на основе волокнистых армирующих наполнителей (КМ ВАН), подробно из которых рассмотрены ВАН на основе волокон из СВМПЭ.

На основе анализа научно-технической зарубежной и отечественной информации о СВМПЭ – композитах, строения и свойств СВМПЭ – волокон, исследования границы раздела АН – ПМ соискателем сформулированы задачи, которые определили направления исследований.

Основным недостатком СВМПЭ – волокон является низкий уровень их адгезии практически ко всем термореактивным полимерным матрицам (ПМ), что до сих пор не позволяло раскрыть их полный потенциал в композитах для промышленного производства.

Основной вывод, к которому соискатель пришел на основании изучения научно-технической литературы – необходимость применения для достижения поставленной цели **комплексного подхода**, направленного на устранение выявленных недостатков за счет:

- изменения физико – химического состояния поверхности СВМПЭ – тканей;
- разработки составов высокопрочных полимерных связующих, способных обеспечить необходимый уровень адгезии в композите и практически полное отверждение в условиях низкотемпературного отверждения (НТО: 20 - 95°C), поскольку выше 100°C СВМПЭ – волокна претерпевают необратимые изменения и теряют свои уникальные свойства;
- разработки КМ – гибридов, позволяющих использовать достоинства разнотипных АН;
- тщательной отработки технологических параметров изготовления композитов.

В разделе «Объекты и методы исследований» подробно описаны все исходные материалы, использованные в работе, при этом практически все они отечественного производства.

Для удобства восприятия большой объем исследуемых армирующих тканей диссертант объединил в две группы, отличающиеся поверхностной плотностью и прочностью исходного волокна.

Выбор компонентов связующих представляется правильным для реализации указанных функций: эпоксидиановый олигомер, отвердители, работающие в условиях НТО, модификаторы, способствующие повышению адгезии, и наномодификаторы углеродного и силикатного типов (фуллерен C_{60} , его смеси, ультрадисперсный алмаз УДАГ – С и таркосил Т – 150).

Для изготовления КМ – гибридов использованы стеклонаполнители: стеклоткани и микросферы.

Перечень методов и методик представляется необходимым и достаточным для обсуждения полученных результатов и выводов. Применены как стандартные методы испытаний физико-механических свойств полимерных связующих и композитов, так и физико-химические и

химико–технологические методы для исследования состояния поверхности тканей до и после их активации, структуры связующих до и после их наномодификации, изучения процесса отверждения связующих и композитов на их основе, а также для исследования электрофизических характеристик экспериментальных образцов СВМПЭ – композитов и изделий на их основе.

Кроме того, соискателем разработана оригинальная экспресс – методика по определению контактных свойств поверхности СВМПЭ – тканей для контроля процесса активации рулонов ткани в производственных условиях.

Окончательную эффективность поверхностной обработки тканей соискатель оценивал по отношению прочности при межслойном сдвиге ($\tau_{сдв}$) композитов на основе активированных тканей к $\tau_{сдв}$ композитов на основе необработанных тканей.

Использование современных и взаимодополняющих методов исследования не позволяет сомневаться в точности и достоверности экспериментальных данных, приведенных диссертантом в своей работе.

Научная составляющая диссертации содержится в разделе «Результаты и их обсуждение», в котором приведены и обсуждаются результаты исследования и достаточно полно отражен примененный соискателем комплексный подход к изучению всех основополагающих факторов, влияющих на создание конкурентоспособных СВМПЭ – композитов.

Основным средством для достижения поставленной цели диссертант избрал использование высокотехнологичных методов и приемов как при активации поверхности СВМПЭ – тканей, так и при модификации полимерных связующих (плазменная и наномодификация указанных объектов).

Так, регулируя адгезионное взаимодействие в СВМПЭ – композите воздействием на поверхность тканей низкотемпературной плазмой различных частотных разрядов, радиационной обработкой, а также реагентами различной химической природы, включая суспензии наноматериалов, диссертант разработал и опробировал в промышленных условиях оптимальный технологический процесс активации СВМПЭ – тканей, который обеспечил повышение поверхностной энергии в 2 раза, что позволило в совокупности с разработанными составами наномодифицированных связующих повысить физико – механические свойства разработанных композитов в 3,1 – 3,4 раза.

С помощью ИК – спектроскопии и электронной микроскопии диссертантом обоснован механизм указанного повышения свойств, который заключается в появлении на поверхности ткани полярных функциональных групп и неупорядоченного микрорельефа. Это приводит, по справедливому утверждению автора, к изменению условий формирования границы раздела в композите благодаря повышению смачиваемости СВМПЭ-волокна, установлению более прочного адгезионного контакта по сравнению с необработанными тканями и, как следствие, к повышению

физико – механических свойств СВМПЭ – композитов.

Следует отметить большой объем экспериментальной, расчетной и аналитической работы, проведенной диссертантом по определению физико – химических свойств поверхности как исходных СВМПЭ – тканей различных структур и прочностей, так и после каждого режима активации с использованием помимо известных современных методов, самостоятельно разработанной методики для быстрого определения изменений гидрофобности поверхности СВМПЭ – тканей. Эту методику диссертант активно использовал при отработке режимов активации СВМПЭ – тканей на плазменных установках в условиях предприятий ООО «Эстроком» (г. Подольск) и «ИВТЕХНОМАШ» (г. Иваново).

При разработке связующих диссертант на примере нескольких базовых рецептов эпоксидных связующих (ЭС), отвержденных в диапазоне температур 20 - 95°C, показал структурно – кинетическую роль выбранных модификаторов в регулировании физико – механических, технологических, теплофизических свойств ЭС, а также параметров процесса их отверждения.

Установлены оптимальные области концентраций использованных модификаторов, в которых физико – механические показатели композиций проходят через максимум, при этом процессы отверждения практически завершены, что убедительно подтверждено калориметрическими исследованиями, проведенными с помощью калориметра Кальве – для составов комнатного отверждения и методом DSK – для составов умеренного отверждения.

С помощью ИК – спектроскопии и электронной микроскопии вскрыты механизмы повышения физико – механических свойств ЭС при их модификации, в частности, НМ углеродного типа (фуллеренами и УДАГ – С).

На основании результатов исследований разработан процесс формования СВМПЭ – композитов и КМ – гибридов по препреговой технологии с тщательной отработкой технологических параметров (вязкости связующих, скорости движения тканей, температуры сушки по зонам пропитмашины, соотношения АН – ПМ для обоих видов композитов, оптимальные степени отверждения соответствующих препрегов и др.), которые использованы при оформлении двух Технологических регламентов.

Автором изучен широкий диапазон упруго – прочностных свойств композитов, изготовленных по разработанным технологиям, и представлено сравнение с широко используемыми в промышленности композитами на основе стеклянных и арамидных волокон. Это сравнение свидетельствует:

- о превосходстве удельных физико – механических показателей разработанных композитов;
- об эффективности создания КМ – гибридов.

Научную новизну отражают следующие результаты:

- выявлены особенности процессов формирования эпоксидных композитов на основе тканей из отечественного СВМПЭ волокна по препреговой технологии и предложены эффективные методы управления свойствами СВМПЭ – композитов;
- показано, что для СВМПЭ - композитов достигнутый уровень адгезионного взаимодействия (40 ± 3 МПа), сравнимый с уровнем известных зарубежных аналогов, обеспечивается изменением физико – химического состояния поверхности СВМПЭ – ткани за счет воздействия высокотехнологичных методов активации, приводящем к повышению ее поверхностной энергии (в ~ 2 раза);
- показано, что для эпоксидных связующих, формирующихся в условиях НТО, совместное введение уретановых фрагментов и наномодификаторов силикатного и углеродного типов в установленных пределах (соответственно 10 – 20; 0,7 – 1,2 и 0,25 – 0,5 % масс. ч.) приводит к росту упруго – прочностных и адгезионных характеристик связующих и позволяет повысить физико – механические свойства композитов на основе активированных тканей в 3,1 – 3,4 раза;
- показана возможность направленного регулирования эксплуатационных свойств СВМПЭ – композитов за счет создания композитов - гибридов на основе СВМПЭ и стеклоармирующих наполнителей, что приводит к повышению прочности при сжатии композитов в 2,5 – 3 раза при использовании стеклотканей, и снижению диэлектрических характеристик на 20 – 35% при использовании стеклянных микросфер;
- впервые экспериментально установлена стабильность диэлектрических характеристик разработанных композитов под воздействием климатических факторов.
- Достоверность результатов, научных положений и выводов не вызывает сомнений и обосновывается детальной теоретической и практической проработкой предлагаемых технических решений, соответствием полученных научных результатов практическим результатам при внедрении в практику.

Несомненна большая практическая значимость работы. Разработанные композиты востребованы и уже нашли реальное применение.

Итак, в рамках рецензируемой диссертационной работы соискателю удалось реализовать полный цикл исследований от постановки многоплановых задач до организации опытно - промышленного производства нового класса композитов на основе тканей из СВМПЭ – волокон отечественного производства в условиях АО «НПО Стеклопластик».

Разработаны препреговые технологии изготовления слоистых СВМПЭ – композитов,

обладающих плотностью ($1,05 \pm 0,01 \text{ г/см}^3$), и КМ – гибридов на их основе с плотностью ($0,65 \pm 0,05 \text{ г/см}^3$ с использованием стеклянных микросфер) и высокими удельными физико – механическими характеристиками, а также обладающих низкой диэлектрической проницаемостью (до 1,65) в широком диапазоне радиочастот.

Изготовленные партии разработанных композитов прошли испытания в условиях АО «НИИ Вектор» (Концерн «Вега» г. Санкт – Петербург) и использованы для изготовления изделий спецтехники в качестве защитных и радиопрозрачных материалов.

По тематике, методам исследования, предложенным новым научным положениям диссертация соответствует паспорту специальности научных работников 05.17.06 – Технология и переработка полимеров и композитов: пункту 1 формулы специальности в части физико-химических основ технологии получения и переработки полимеров, композитов и изделий из них и пункту 2 формулы специальности в части исследования физико-химических свойств материалов на полимерной основе, а также пункту 2 области исследований в части полимерные материалы и изделия, пластмассы, волокна, получение композиций, процессы изготовления изделий. Диссертация соответствует паспорту специальности научных работников 02.00.04 – Физическая химия: формулы специальности - физическая химия в части раздела химической науки об общих законах, определяющих строение веществ, о количественных взаимодействиях между химическим составом, структурой вещества и его свойствами, а также пункту 11 области исследований в части физико-химических основ процессов химической технологии.

Замечания по диссертационной работе:

- в работе не приведены исследования, подтверждающие равномерность распределения и отсутствие агломерации наночастиц при модификации связующих;
- желательно указать, как в технологическом процессе контролируется равномерность распределения наночастиц в объеме связующего;
- в разделе 4.1.15. «Изучение активации поверхности СВМПЭ-ткани химическими реагентами» в качестве химических реагентов использованы суспензии металлоглеродных наноструктур. Какое влияние химическая модификация оказывает на диэлектрические свойства СВМПЭ-ткани и соответствующих композитов;
- при изучении физико – химического состояния поверхности СВМПЭ – тканей целесообразно представить не только изменение полной поверхностной энергии, но и ее полярного и дисперсионного компонентов;
- недостаточно четкая трактовка практически равного влияния на прочность эпоксидного связующего модификатора Лапролата – 803 и комплексного модификатора, состоящего из трех компонентов;

- в таблице 4.1.1.6 представлены данные по влиянию способов активации поверхности тканей из СВМПЭ на физико-механические показатели соответствующих композитов. Состав композитов не приведен; Стр.94 – «Физико-механические свойства соответствующих композитов находились в пределах $\sigma_{н}$ 448-452 МПа;

Высказанные замечания носят рекомендательный характер и не снижают высокой значимости полученных в диссертации результатов.

Автореферат отражает основное содержание диссертационной работы с достаточной полнотой. Полученные в работе научные результаты изложены в 11 научных статьях, из них 4 публикации в изданиях, рекомендованных ВАК РФ, и защищены 3 патентами РФ.

На основании вышеизложенного можно сделать вывод о том, что представленная диссертационная работа по своей актуальности, новизне, научной и практической значимости полученных результатов диссертация полностью отвечает требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям согласно "Положение о порядке присуждения ученых степеней", утвержденном постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24 сентября 2013 г. (пункты 9-14) с изменениями по постановлению Правительства Российской Федерации №335 от 21 апреля 2016 г и содержит научно обоснованные технические и технологические решения в области разработки слоистых органокомпозитов и гибридных композитов на основе волокон из сверхвысокомолекулярного полиэтилена, которые вносят значительный вклад в развитие отрасли, а автор диссертационной работы, Беляева Евгения Алексеевна, заслуживает присуждения ученой степени кандидата технических наук по специальностям 05.17.06 – Технология и переработка полимеров и композитов и 02.00.04 – «Физическая химия».

**Официальный оппонент, д.т.н.,
временный генеральный директор
Акционерного общества
«Институт пластмасс им. Г.С. Петрова»
(специальность 05.17.06)**

111024, г. Москва, Перовский проезд, 35
E-Mail: andplastik@mail.ru,
тел.: +7 (903) 741-11-45



(Handwritten mark)

Т.И. Андреева

5.04.2019

Подпись Андреевой Татьяны Ивановны ЗАВЕРЯЮ: _____
Начальник отдела кадров
Акционерного общества «Институт Пластмасс им. Г.С. Петрова» Шлык Екатерина Борисовна.

