

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу

Беляевой Евгении Алексеевны

«Слоистые органокомпозиты и гибридные композиты на основе волокон

из сверхвысокомолекулярного полиэтилена», представленной на

соискание ученой степени кандидата технических наук по специальностям:

05.17.06 - Технология и переработка полимеров и композитов и 02.00.04 -

Физическая химия

Диссертационная работа Е.А. Беляевой направлена на решение важной материаловедческой и технической задачи в области создания слоистых композитов на основе тканей из СВМПЭ - волокна и композитов - гибридов на их основе с улучшенными свойствами, а также на разработку технологии их производства.

Постановка задачи исследования базируется на:

- разработке метода модификации поверхности тканей из СВМПЭ - волокна для достижения оптимального адгезионного взаимодействия на границе раздела полимер - волокно;
- разработке высокопрочных полимерных композиций с температурой отверждения в пределах от 20 ± 2 до $95 \pm 5^\circ\text{C}$ (низкотемпературное отверждение), выбор методов регулирования их свойств и разработка режимов их переработки в СВМПЭ - композиты различного назначения;
- разработке составов СВМПЭ - композитов и гибридов, а также технологии их изготовления под определенные условия эксплуатации;
- оценке эксплуатационных характеристик, разработанных композитов, включая физико-механические, электрофизические и другие свойства.

Задачи, на решение которых направлена диссертационная работа Беляевой Е.А., являются актуальными и важными для полимерного материаловедения. Разработка композитов на основе высокопрочных волокон из сверхвысокомолекулярного полиэтилена, позволяющих создавать

конструкции с пониженным весом, имеет приоритетное значение в отраслях отечественной промышленности, способствует развитию высокотехнологических производств композитов нового поколения.

Диссертационная работа состоит из восьми разделов, включая введение, три части, описывающие содержание работы, раздел, посвященный практическому использованию полученных результатов, выводы, список литературных источников из 137 наименований и приложение из 4 документов. Материал диссертации изложен на 165 страницах машинописного текста, содержит 38 рисунков и 37 таблиц.

Введение посвящено обоснованию актуальности работы. В ней сформулированы цели и задачи работы, научная новизна и практическая значимость, основные положения и рекомендации.

Второй раздел диссертационной работы представляет собой обзор научно-технической информации, представленной в литературных источниках, по тематике диссертации. В ней рассмотрены особенности структуры и свойств композиционных материалов, наполненных волокнистыми армирующими наполнителями (КМ ВАН), используемых в мировой практике. В качестве наполнителей уделено внимание высокопрочным высокомодульным минеральным и органическим волокнам, включая: стеклянные, базальтовые, углеродные, керамические, борные, арамидные, полиэтиленовые и другие органические волокна, обладающие наиболее высокими удельными показателями физико - механических свойств. В качестве полимерных матриц (ПМ) были рассмотрены термореактивные композиции на основе эпоксидных, полиэфирных, фенолоформальдегидных и других смол, термопластичные композиции - поликарбонаты, полисульфоны. Для наполненных композитных материалов выявлена зависимость прочности от количества поверхностных дефектов, образование которых зависит от метода и условий производства волокон, их химического состава и физико-химического взаимодействия поверхностных дефектов с окружающей средой. В этой главе рассмотрены технологические

подходы и их решения к выбору типа смоляной части связующего, типа отвердителя, модификации полимерных матриц, технологии приготовления КМ с целью получения наноматериалов.

Анализ литературных данных, позволил автору выделить ключевые факторы, позволяющие обеспечивать управление свойствами и прогнозирование свойств создаваемых КМ ВАН. В качестве таких факторов представлены: вид и структура ВАН и ПМ; физико-химические процессы, происходящие на границе раздела волокно – ПМ; режимы технологического процесса изготовления КМ ВАН; свойства экспериментальных образцов, соответствующих КМ.

Из литературного обзора определены основные задачи, от решения которых зависит создание конкурентоспособных легких высокопрочных композиционных материалов на основе тканей из сверхвысокомолекулярного полиэтиленового волокна (СВМПЭ). Сформированы направление исследований, способствующее достижению поставленной в работе цели - созданию самого легкого высокопрочного композита на основе СВМПЭ - волокон отечественного производства, КМ-гибридов и технологий их изготовления.

Третий раздел включает описание объектов и методов исследований.

В качестве армирующих наполнителей в диссертационной работе Беляевой Е.А. были использованы ткани различной структуры из волокна на основе СВМПЭ марок П-1 и П-2 отечественного производства АО "ВНИИСВ" г. Тверь (ТУ 2272-21000209556-2014) с различной структурой переплетения на основе нитей П-1 и П-2. Стекланные ткани марок Т-25П -78 (ТУ 6-11-380-76) и Т-41П-76 (ТУ 6-19-062-39-86)

В качестве полимерных матриц низкотемпературного отверждения исследованы составы на основе эпоксидианового олигомера ЭД-20, различных отвердителей и модификаторов, включая нанодобавки.

В качестве базовых связующих, отверждаемых при комнатной температуре, использованы системы ЭД-20 с отвердителями ПЭПА и

Арамин. Для отверждения при высокой температуре использована система ЭД-20 с отвердителем на основе циклоалифатического амина – изофарондиамин. В качестве модификаторов были использованы пластификатор ЭДОС, эпоксидированный диэтиленгликоль – смола ДЭГ-1, олигоэфирциклокарбонаты – Лапролат 803 и Лапролат 301, форполимер уретановый СКУ-ПФЛ-100. Также в качестве нанодобавок были использованы: наночастицы диоксида кремния – Таркосил 150, фуллерен C_{60} и его смеси $C_{60/70}$ /84, ультрадисперсный алмаз УДАГ-С и 1%-ные суспензии металлуглеродных наноструктур.

В диссертационной работе для изучения физико - химических свойств поверхности тканей из СВМПЭ – волокна были использованы гониометрический метод определения краевых углов смачивания, экспресс методика АО «НПО Стеклопластик». Были использованы ИК-спектроскопия и электронная сканирующая микроскопия для изучения состояния поверхности и структуры тканей. Процесс отверждения связующих был изучен методами ротационной сканирующей вискозиметрии, термомеханическими методами, дифференциальной сканирующей калориметрией экстракцией в ацетоне.

Физико-механические свойства и водостойкость композиций определены по ГОСТ, электрофизические свойства – по показателям относительной диэлектрической проницаемости методом свободного пространства на стандартизованном стенде в АО «НИИ Вектор».

Четвертый раздел посвящен результатам работы и их обсуждению. В работе проведены исследования влияния высокотехнологических способов активации поверхности тканей из СВМПЭ – волокна на ее физико-химические свойства и физико-механические параметры разработанных композитов. Изучены процессы активации поверхности тканей и СВМПЭ – волокна воздействием плазмы высокочастотного (ВЧ), низкочастотного (НЧ), барьерного (БР) разрядов, радиационной обработкой, воздействием

широкого спектра химических реагентов, включая растворы наноструктур (ХО).

Показано, что наибольший эффект получен в случае плазменной обработки поверхности тканей в НЧ- тлеющем разряде и при комплексной активации (БР+ХО).

Показано, что оптимальным способом активации СВМПЭ - тканей выбран процесс комплексной обработки в плазме барьерного разряда с дополнительной пропиткой разбавленным ацетоновым раствором наноструктурированной металлуглеродной суспензии как технологически более простой, не требующий дорогостоящего вакуумного оборудования.

В работе проведен широкий спектр исследований по созданию рецептур эпоксидных связующих для переработки при температурах отверждения (20 ± 2 и $95\pm 5^{\circ}\text{C}$). Изучено влияние модификаторов различной природы на физико- механические, адгезионные и технологические свойства эпоксидного связующего ЭД-20 + Арамин, отвержденного при 20°C .

В работе установлено, что оптимальным вариантом является ультрадисперсный силикатный порошок Таркосил-150, как более технологичный и дешевый наномодификатор, а по эффективности не уступающий углеродным вариантам. Он обеспечивает устойчивый технологически простой процесс изготовления связующего и его переработки в СВМПЭ-композит с высокими показателями эксплуатационных свойств.

При изучении влияния модификаторов различной природы на физико-механические, адгезионные и технологические свойства эпоксидных связующих ЭД-20+ отвердитель на основе изофарондиамин, отвержденных при $95\pm 5^{\circ}\text{C}$ показано, что структура эпоксидного связующего с наночастицами в объеме материала формирует радиально- ориентированные области, которые выступают в качестве энергетического барьера на пути продвижения фронта разрушения, прохождение которого требует повышенной энергии. Этот факт приводит к деформационному упрочнению

полимера. Аналогичные данные получены для добавок наномодификатора силикатного типа – Таркосила – 150 в интервале концентраций 0,2-1,5 м.ч.

При изучении процесса формования СВМПЭ-композитов и КМ-гибридов на их основе по препреговой технологии и проведение расширенных исследований эксплуатационных свойств обоих композитов были разработаны технологические процессы изготовления СВМПЭ-композитов и гибридов, включающих стадию активации СВМПЭ-тканей, представляющую собой комплексную обработку в плазме БР-разряда с дополнительной химобработкой (ХО), стадию пропитки активированных тканей растворами эпоксиуретановых связующих, формование пакетов из полученных препрегов с заданной архитектурой укладки слоев и прессование с двухступенчатым температурно-временным процессом отверждения с максимальными показателями температуры, времени и давления.

В своей диссертации Беляева Е.А. установила особенности процессов формирования эпоксидных композитов на основе тканей отечественного волокна СВМПЭ по препреговой технологии. Она предложила эффективные методы управления свойствами СВМПЭ - композитов; показала, что для СВМПЭ - композитов достигнутый уровень адгезионного взаимодействия, сравнимый с уровнем известных международных аналогов, обеспечивается изменением физико-химического состояния поверхности СВМПЭ – ткани. Это состояние повышенной поверхностной энергии (в ~2 раза) СВМПЭ-ткани, обеспечивается воздействием высокотехнологичных методов активации. Причем способы и режимы активации СВМПЭ-ткани разработаны впервые.

Показано, что для эпоксидных связующих, формирующихся в условиях НТО, совместное введение уретановых фрагментов и наномодификаторов силикатного и углеродного типа в установленных пределах (соответственно 10-15; 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. Показано, повышение прочности при сжатии композитов в 2,5-3 раза достигается при использовании стеклотканей, снижение диэлектрических характеристик на 20-35% достигается при использовании стеклянных микросфер.

В диссертации Беляевой Е.А. экспериментально установлена стабильность диэлектрических характеристик разработанных композитов под воздействием климатических факторов.

Практическая значимость работы состоит в том, что при непосредственном участии Беляевой Е.А. разработаны новые виды композитов на основе тканей из СВМПЭ волокон отечественного производства, обладающих малой плотностью ($1,05 \pm 0,01$ г/см³), а также композитов - гибридов с плотностью ($0,65 \pm 0,05$ г/см³) на основе тканей из СВМПЭ - волокон и полых стеклянных микросфер с удельными физико-механическими характеристиками, превышающими таковые для известных композитов, а также обладающих низкими диэлектрическими показателями (диэлектрическая проницаемость ϵ до 1,65) в широком диапазоне радиочастот.

Беляевой Е.А. разработаны препреговые технологии получения слоистых СВМПЭ - композитов и гибридов на их основе. Выпущена техническая документация. Разработанные композиты внедрены в опытно-промышленном производстве АО "НПО Стеклопластик". Разработанные композиты прошли испытания в АО "НИИ Вектор" (Концерн "Вега") и использованы в изделиях спецтехники в качестве защитного и радиопрозрачного материала.

Использование Беляевой Е.А. различных физических методов и статистическая обработка экспериментальных данных подтверждает достоверность результатов, полученных в работе.

Таким образом, актуальность, научная новизна и практическая значимость диссертационной работы Е.А. Беляевой не вызывают сомнения. Результаты фундаментального и прикладного характера, представленные в диссертационной работе, могут быть использованы в АО «НИИ Вектор», Концерне «Вега» (г. Санкт-Петербург), в таких научно-исследовательских организациях, как Институт проблем химической физики РАН, ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева», ФГБОУ ВО «Московский технологический университет» и др., разработанная технология изготовления СВМПЭ – композитов и композитов – гибридов, внедрены на опытно - промышленном производстве АО «НПО Стеклопластик».

Диссертационная работа прошла хорошую апробацию: материалы диссертации представлялись в качестве устных, стендовых сообщений и обсуждались на всероссийских и международных конференциях. Полученные в работе научные результаты опубликованы в 7 научных статьях, среди них 4 статьи опубликованы в журналах, рекомендованных ВАК РФ, 4 тезиса докладов на Международных и Всероссийских конференциях, а также получено 3 патента РФ.

Автореферат и публикации достаточно полно отражают основное содержание диссертационной работы.

Однако, при том, что диссертационная работа очень обширная, посвящена решению комплексных проблем, она имеет недостатки, связанные с не достаточно полным описанием механизмов ряда химических процессов, сопровождающих изготовление композитов. В частности, при обработке СВМПЭ-волокно плазмой, особенно НЧ-разрядом на воздухе, поверхность материала подвергается окислению, в результате на поверхности накапливаются гидроксил-содержащие ОН-группы гидропероксидов и

спиртов, а также кетонов и альдегидов. Об окислении свидетельствуют появление в ИК- спектров полос в области $3500-3600\text{ см}^{-1}$, соответствующие одиночным ОН-группам ПЭ, и при $1710-1730\text{ см}^{-1}$ - карбонилсодержащие - продукты окисления полимера. Эти группы несомненно будут увеличивать адгезию. Примером может служить увеличение адгезионной прочности материала при использовании наполнителей с функциональными группами. Однако когда поверхность ПЭ окисляется, происходит ее деструкция и могут формироваться микротрещины, особенно в волокне. Тем не менее, в работе этот вопрос рассмотрен поверхностно. Т.е. механизм обработки поверхности плазмой СВМПЭ-волокна, необходимо изучить более подробно. Этот вопрос может изменить ряд положений, приведенных в работе.

Так же можно сказать, про влияние модификаторов на физико-механические свойства КМ и КМ-гибридов. В работе не обсуждаются химические механизмы формирования сетчатых структур, хотя именно они оказывают влияние на сегментарную подвижность, с которыми автор связывает физические свойства изучаемых материалов.

Сделанные замечания не снижают высокой положительной оценки диссертационной работы Е.А. Беляевой, в которой на основе большого экспериментального материала получены интересные научные результаты, имеющие важные практические достижения. Диссертационная работа Е.А. Беляевой, представленная на соискание учёной степени кандидата технических наук по двум специальностям: 05.17.06 - Технология и переработка полимеров и композитов и 02.00.04 - Физическая химия. Большой объем полученного экспериментального материала в широком диапазоне научных направлений, включая физико-химические, физико-механические исследования, проведенные в работе, технологическая направленность работы, подтверждают правомочность и оправданность представления диссертанту ученой степени по двум специальностям. Диссертационная работа Е.А. Беляевой, является законченным научно-квалификационным исследованием, которое по актуальности, объему

материала, новизне, практической значимости и достоверности полученных результатов в полной мере удовлетворяет паспортам специальности 05.17.06 и специальности 02.00.04 и соответствует требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям согласно пункта 9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней ВАК РФ», а ее автор Беляева Евгения Алексеевна, заслуживает присуждения ученой степени кандидата технических наук по двум специальностям: 05.17.06 - Технология и переработка полимеров и композитов и 02.00.04 - Физическая химия.

Официальный оппонент:

ведущий научный сотрудник,

ФГБУН ИБХФ им Эмануэля Н.М. РАН,

доктор хим наук по специальностям: 02.00.04 - физическая химия

02.00.06 - высокомолекулярные соединения, профессор.

Шибряева Людмила Сергеевна

24.04.2019.

117556, Москва, ул. Фруктовая, д.9 А, кв.228

8 (929) 633 90 53 (моб), 8 (495) 939 71 86 (сл). телефон;

e-mail: lyudmila.shibryaeva@yandex.ru

Подпись Шибряевой Л.С.

заверяю:

Ученый секретарь

ФГБУН Институт биохимии

физики им Эмануэля Н.М. РАН, к.б.н.

/Скалацкая С.И./

