

УТВЕРЖДАЮ:

Первый проректор Московского
технологического университета



Н.И. Прокопов

«28» сентября 2017 г.



ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Московского технологического университета» по диссертации Пыхтина Александра Алексеевича «Высокотехнологичные эпоксидные нанодисперсии и нанокompозиты с регулируемой структурой и комплексом свойств» на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.17.06 - «Технология и переработка полимеров и композитов»

Диссертация на тему: «Высокотехнологичные эпоксидные нанодисперсии и нанокompозиты с регулируемой структурой и комплексом свойств» выполнена на кафедре химии и технологии переработки пластмасс и полимерных композитов федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Московский технологический университет (институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова)».

В период выполнения диссертационной работы Пыхтин Александр Алексеевич являлся аспирантом кафедры химии и технологии переработки пластмасс и полимерных композитов федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Московский государственный университет тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова».

В 2012 году он окончил федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Московский государственный университет тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова» по специальности «Химическая технология и биотехнология».

Удостоверение о сдаче кандидатских экзаменов № 17-21/746-2017 выдано в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Московском технологическом университете (институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова)» 10 апреля 2017 г.

Научный руководитель – Симонов–Емельянов Игорь Дмитриевич, доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой химии и технологии переработки пластмасс и полимерных композитов федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Московский технологический университет (институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова)».

Диссертационная работа была рассмотрена на заседании кафедры химии и технологии переработки пластмасс и полимерных композитов федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Московский технологический университет (институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова)» (протокол № 2 от 26.09.2017).

Присутствовали:

11 человек – Заведующий кафедрой химии и технологии переработки пластмасс и полимерных композитов, д.т.н., проф Симонов-Емельянов И.Д., д.т.н., проф. Власов С.В., д.т.н., проф. Марков А.В., к.т.н., доц. Суриков П.В., к.т.н., доц. Ушакова О.Б., к.т.н., доц. Ковалева А.Н., к.т.н. Севрук В.Д., Апексимов Н.В., Пыхтин А.А., Уманский Д.З., Липатов В.В.

По докладу задавали вопросы и участвовали в обсуждении: д.т.н., проф. Власов С.В., д.т.н., проф. Марков А.В., к.т.н., доц. Суриков П.В., к.т.н., доц. Ушакова О.Б., к.т.н., доц. Ковалева А.Н.

Были заданы следующие вопросы:

Власов С.В.: В качестве объектов исследования Вами были выбраны следующие нанонаполнители: многослойные углеродные нанотрубки и астралены, которые широко применяются в современной промышленности, для чего были исследованы нанодисперсии и эпоксинанокмозиты на основе белых саж марок БС-50, 100 и 120?

Ответ докладчика: Частицы белой сажи были использованы, потому что они имеют другую химическую природу, а так же частицы БС-50,100 и 120 имеют различную удельную поверхность. К тому же углеродные нанотрубки стоят ~ 40\$ за грамм, астралены ~ 20\$ за грамм, а белая сажа стоит ~ 8-10 рублей за килограмм, поэтому исследование влияния наночастиц оксидной природы представляло интерес еще и с

экономической точки зрения.

Суриков П.В.: Каким образом Вы исследовали кинетику нарастания остаточных напряжений нанодисперсий при отверждении?

Ответ докладчика: Для определения кинетики нарастания остаточных напряжений и их уровня был использован консольный метод (разработанный А.Т. Санжаровским), основанный на измерении деформации упругой подложки с покрытием, которая происходит в результате усадки при отверждении олигомерного покрытия.

Суриков П.В.: Для исследования структуры нанодисперсий был использован метод спектра мутностей, сохраняет ли свои параметры структура (размер агломератов наночастиц) в ходе реакции отверждения нанодисперсий? Каким методом это было зафиксировано.

Ответ докладчика: При переходе от жидкого состояния к твердому, в ходе реакции отверждения нанодисперсий, размер агломератов наночастиц практически не изменяется. В качестве подтверждения приведены микрофотоснимки морфологии структуры отвержденных эпоксинанокмпозитов, полученные с помощью электронного микроскопа.

Марков А.В.: Почему в качестве измерительного элемента для исследования кинетики нарастания остаточных напряжений вы выбрали именно стеклянные пластинки?

Ответ докладчика: Стеклянные пластинки моделируют поверхность стеклянного волокна, полых стеклосфер и стеклошариков, которые широко применяются для создания дисперснонаполненных и армированных полимерных композиционных материалов.

Ушакова О.Б.: В вашей работе представлены данные по исследованию физико-механических характеристик эпоксинанокмпозитов, которые представлены в достаточно большом объеме научно-технических работ. Для чего вы исследовали данные характеристики эпоксинанокмпозитов?

Ответ докладчика: Действительно в ряде работ представлены данные по исследованию физико-механических характеристик в зависимости от концентрации наночастиц. Однако, мы определили не только данные зависимости, но и впервые установили связь между физико-механическими параметрами эпоксинанокмпозитов и диаметрами агломератов наночастиц.

Ковалева А.Н.: Каким методом вы добивались распределения наночастиц в олигомерах с заданными параметрами гетерогенности?

Ответ докладчика: Для введения и распределения частиц нанонаполнителей была разработана технология дробного введения. Навески нанонаполнителей предварительно подвергались помолу в шаровой мельнице и сушке в течение 4 часов при 100 °С. Затем

готовилась 1% дисперсия и методом разбавления мы получали заданную концентрацию наночастиц. В дальнейшем эту смесь перемешивали 30 минут при 80 °С, охлаждали до 10 °С и перемешивали еще 40 минут. Отвердитель вводили после распределения наночастиц при комнатной температуре.

По итогам обсуждения было принято следующее заключение:

Личное участие соискателя в получении результатов, изложенных в диссертации

Представленные в диссертации результаты получены лично автором в процессе проведения анализа литературных источников по теме диссертации, экспериментов по исследованию процессов усадки и накопления остаточных напряжений при отверждении композиций на основе эпоксидных олигомеров, а также формулирования выводов и рекомендаций.

Степень достоверности результатов проведенных исследований

Научные положения, достоверность результатов, а также рекомендации, сформулированные в работе, опираются на большой экспериментальный материал, выполненный на высоком научном уровне, с использованием современных физико-химических методов исследования и методов математической обработки.

Степень новизны результатов проведенных исследований

- Установлены закономерности формирования на нано- и микроуровне агломератов из наночастиц углеродной и оксидной природы в эпоксидных нанодисперсиях и нанокомпозитах в зависимости от их природы, размеров, концентрации и оптимизированы условия получения нанодисперсий с разным уровнем гетерогенности. Показано, что морфология структуры и размер агломератов в эпоксидном олигомере, как на нано- (до ~ 100 нм), так и микроуровне (до ~ 390 нм), практически не изменяются в процессе отверждения при переходе связующего из жидкого в твердое состояние (матрица).
- Доказано, что введение наночастиц углеродной и оксидной природы оказывает влияние на кинетику процессов отверждения, усадки и нарастания напряжений в эпоксидных олигомерах. Показано, что, регулируя кинетику процессов структурообразования и агломерации наночастиц, можно сократить время гелеобразования при отверждении ЭО ~ в 2-3 раза, снизить усадку ~ на 20-30%, уровень остаточных напряжений ~ в 4-12 раз и создать высокотехнологичные эпоксинаноккомпозиты и связующие для армированных пластиков.

- Впервые установлена связь структуры и размеров агломератов из наночастиц углеродной и оксидной природы со свойствами нанодисперсий и эпоксинанокомпозитов. Показано, что минимальная вязкость, усадка и остаточные напряжения при отверждении, а также максимальная прочность, модуль упругости и ударная вязкость достигаются только при формировании в структуре эпоксидной матрицы агломератов оптимального размера $\sim 150-295$ нм и концентрации наночастиц.
- Впервые получены результаты о влиянии агломератов из наночастиц (БС-120) и ультрадисперсных частиц (пылевидный кварц марки «А») одной оксидной природы (SiO_2) и размера (~ 150 нм) на морфологию структуры и физико-механические характеристики эпоксидных полимеров. Показано, что агломераты из наночастиц БС-120 диаметром ~ 150 нм повышают ударную вязкость эпоксинанокомпозитов в ~ 2 раза, а ультрадисперсные частицы (диаметр ~ 150 нм) эпоксидных полимеров - всего на $\sim 25\%$, что указывает на высокую эффективность использования наночастиц.

Практическая значимость результатов проведенных исследований

Разработана технология ступенчатого (дробного) введения и распределения нанонаполнителей различной природы в ЭО на разных уровнях гетерогенности (нано- и микроуровне) для получения нанодисперсий и эпоксинанокомпозитов с заданной структурой и комплексом улучшенных технологических и эксплуатационных свойств, заключающаяся в многократном последовательном разбавлении высококонцентрированной дисперсии наночастиц в ЭО, с последующим механическим смешением при разных температурных режимах.

Предложены оптимальные составы эпоксидных нанодисперсий и эпоксинанокомпозитов (МУНТ-0,025 об.%, Астралены «В»-0,1 об.%, БС-50-0,05 об.%, БС-100 -0,01 об.%, БС-120 -0,005 об.%) с низкой вязкостью (\sim на 20-30 %) на основе ЭО марки DER-330 и наночастиц углеродной и оксидной природы с пониженными усадками (на $\sim 20-30\%$), уровнем остаточных напряжений (\sim в 4-12 раз) и повышенными ударной вязкостью (\sim в 2 раза), модулем упругости (\sim в 2-2,5 раза) и прочностью при сжатии (в $\sim 1,5$ раза) в качестве компаундов, клеев, герметиков и связующих для получения конструкционных угле- стеклопластиков авиационного назначения.

Разработанные составы эпоксинанокомпозитов были использованы в ФГУП «ЦАГИ им. Н. Е. Жуковского» для создания элементарных и конструктивно подобных образцов агрегатов авиационных конструкций из ПКМ на основе

наномодифицированного эпоксидного связующего с улучшенным комплексом физико-механических характеристик (Акт 1, ФГУП «ЦАГИ им. Н. Е. Жуковского», см. Приложение).

Соответствие диссертации требованиям установленным п. 14 Положения о присуждении ученых степеней

Диссертация и автореферат прошли проверку на наличие неправомерных заимствований в системе «Антиплагиат. ВУЗ»

Оценка оригинальности:

Диссертация- 87,47 %

Автореферат – 94,55 %

Соответствие диссертации паспорту специальности.

Диссертационная работа полностью соответствует паспорту специальности 05.17.06 - Технология и переработка полимеров и композитов (П. 2 Полимерные материалы и изделия; волокна, каучуки, компаунды, покрытия, клеи, компаунды, получение композиций, прогнозирование свойств, фазовые взаимодействия, исследования в направлении прогнозирования состав-свойства, гомогенизация композиции, процессы изготовления изделий (литье, экструзия, прессование и т.д.), протекающие при этом, последующая обработка с целью придания специфических свойств, модификация, вулканизация каучуков, отверждение пластмасс, синтез сетчатых полимеров и П.3 Физико-химические основы процессов, происходящих в материалах на стадии изготовления изделий, а также их последующей обработки и в процессе эксплуатации (деструкция, старение), экологические проблемы технологии синтеза полимеров и изготовления изделий из них.

Полнота изложения диссертации в опубликованных работах

Основное содержание диссертационной работы изложено в 5 научных статьях, опубликованных в журналах, рекомендованных ВАК РФ, 2 статьях Scopus и 13 тезисах докладов на Международных и Всероссийских конференциях.

Диссертация Пыхтина А.А. является научно-квалификационной работой, соответствующей требованиям п. 9 Положения ВАК РФ о порядке присуждения ученых степеней, в которой решена актуальная задача полимерного материаловедения и технологии получения эпоксикомпозитов с наночастицами различной химической природы, формы, размера, удельной поверхности на основе ЭО с регулируемым комплексом технологических и эксплуатационных свойств для создания новых

компаундов, клеев, герметиков связующих для производства угле- и стеклопластиков и изделий авиационной техники из полимерных композитов.

Научная специальность, которой соответствует диссертация

Диссертация соответствует п.п. 2, 3 в области исследований Паспорта специальности 05.17.06 - «Технология и переработка полимеров и композитов»:

Диссертация «Высокотехнологичные эпоксидные нанодисперсии и нанокompозиты с регулируемой структурой и комплексом свойств» Пыхтина Александра Алексеевича рекомендуется к защите на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.17.06 - «Технология и переработка полимеров и композитов».

Заключение принято на заседании кафедры химии и технологии переработки пластмасс и полимерных композитов ФГБОУ ВО «Московский технологический университет».

Присутствовало 11 чел. Результаты голосования: «за» - 11 чел., «против» - 0 чел., «воздержались» - 0 чел. протокол № 2 от 26.09.2017.

Зав. кафедрой «Химии и технологии переработки пластмасс и полимерных композитов»

И.Д. Симонов-Емельянов

Ученый секретарь кафедры «Химии технологии переработки пластмасс и полимерных композитов»

А.Н. Ковалева