

## **О Т З Ы В**

официального оппонента на диссертационную работу

**Пыхтина Александра Алексеевича**

«Высокотехнологичные эпоксидные нанодисперсии и нанокompозиты с регулируемой структурой и комплексом свойств», представленную на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.17.06 – Технология и переработка полимеров и композитов

Диссертационная работа А.А. Пыхтина направлена на решение важной материаловедческой и технической задачи в области создания высокотехнологичных эпоксикompозитов на основе эпоксидных олигомеров и наночастиц (разной формы, размера, удельной поверхности) углеродной и оксидной природы, с оптимальными параметрами структуры и улучшенным комплексом технологических и эксплуатационных свойств для создания новых компаундов, клеев, герметиков связующих для производства угле- и стеклопластиков и изделий высокотехнологичных отраслей промышленности.

Постановка задачи исследования базируется на комплексном изучении процессов структурообразования, агломерации и зависимости технологических (реологических и реокинетических зависимостей, кинетики усадки, остаточных напряжений при отверждении) и эксплуатационных (ударная вязкость, прочность и модуль упругости при сжатии) свойств эпоксидных нанодисперсий и нанокompозитов от размеров агломератов наночастиц, что, несомненно, является актуальной задачей полимерного материаловедения и технологии переработки.

Диссертационная работа состоит из введения, четырех глав, заключения, списка использованной литературы из 114 наименований и 1 приложения. Текст диссертации изложен на 125 страницах машинописного текста и содержит 74 рисунка и 10 таблиц.

Основные цели и задачи работы, актуальность, научная новизна и практическая значимость сформулированы и представлены во введении.

В первой главе диссертационной работы проведен подробный анализ научно-технической и патентной литературы, который посвящен технологии введения и распределения нанонаполнителей в олигомеры и полимерные матрицы, получения нанодисперсий и нанокompозитов на основе термопластов и олигомеров, а также области их применения. Приведены зависимости технологических и эксплуатационных свойств эпоксидных нанодисперсий и нанокompозитов от концентрации нанонаполнителей. Автором установлено, что практически нет работ, в которых рассматривается влияние процессов структурообразования и агломерации наночастиц, их начального размера,

природы и формы на комплекс технологических и эксплуатационных свойств эпоксиананоккомпозитов. Особо отмечено, что остается до конца не изученным вопрос о принципе усиливающего воздействия агломератов из наночастиц в полимерной матрице и аналогичных по размерам ультрадисперсных частиц одной и той же химической природы. Показано, что в настоящее время, тема направленного регулирования структуры эпоксидных нанодисперсий и наноккомпозитов на различных уровнях гетерогенности, путем изменения ее параметров (концентрация и размер агломератов наночастиц) практически не изучена.

В обзоре достаточно полно освещена информация об ассортименте нанонаполнителей различных марок, представленных на российском рынке, а так же даны рекомендации по использованию многослойных углеродных нанотрубок, астраленов и наночастиц белой сажи при производстве эпоксидных наносвязующих, угле- и стеклопластиков на их основе и составов, которые применяются в современной промышленности.

Это позволило автору целенаправленно выбрать объекты исследования, которые представлены в главе 2.

В качестве объектов исследования были выбраны: эпоксидные олигомеры марок DER-330 (Dow Chemichals США) и ЭД-20 (ГОСТ 10587-84) («Завод им. Я.М. Свердлова») обладающие различной начальной гетерогенностью (содержанием ассоциатов), вязкостью и фракционным составом. В качестве нанонаполнителей были выбраны наночастицы углеродной и оксидной природы: многослойные углеродные нанотрубки (МУНТ) марки УФН А1 01г, Астралены типа «В» марки УФН А2 01а (НТЦ Прикладные Нанотехнологии, СПб), белая сажа марок БС-50, БС-100 и БС-120 (ГОСТ 18307-78, БСК Содовая компания) и пылевидный кварц марки «А» ГОСТ 9077-82 (ООО ПКФ «СТАРК») с разной удельной поверхностью, формой и начальным размером частиц и отвердитель триэтилентетрамин (ТЭТА Dow Chemichals США).

Для исследования технологических и эксплуатационных свойств нанодисперсий и наноккомпозитов на основе эпоксидных олигомеров были использованы как широко известные методики соответствующие ГОСТу (реология, реокинетика, ДСК, электронная микроскопия и т.д), так и оригинальные методики (например объемная дилатометрия). 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 главах 3 и 4, в которых приведены и обсуждаются результаты исследования.

В главе 3 приведены результаты исследования структуры эпоксидных нанодисперсий и морфологии структуры отвержденных нанокompозитов, реологии, реокинетики, кинетики усадок и нарастания остаточных напряжений при отверждении нанодисперсий в зависимости от размеров агломератов наночастиц и их концентрации.

В данном разделе установлены закономерности формирования на нано- и микроуровне агломератов из наночастиц углеродной и оксидной природы в эпоксидных нанодисперсиях и нанокompозитах в зависимости от их природы, размеров, концентрации и оптимизированы условия получения нанодисперсий с разным уровнем гетерогенности.

В ходе работы диссертантом было установлено, что наночастицы углеродной и оксидной природы распределяются на наноуровне (до  $\sim 100$  нм) в эпоксидных олигомерах DER-330 и ЭД-20 с разной вязкостью (МУНТ, БС-50, БС-100 – до  $\sim 80 - 100$  нм, БС-120 – до  $\sim 60$  нм и Астралены типа «В» - до  $\sim 90$  нм) только при концентрациях не превышающих  $\sim 0,005$  об. %, а при увеличении их содержания формируются агломераты размером до  $\sim 390$  нм (микроуровень).

Впервые показано, что морфология структуры и размер агломератов в эпоксидном олигомере, как на нано- (до  $\sim 100$  нм), так и микроуровне (до  $\sim 390$  нм), практически не изменяется в процессе отверждения при переходе связующего из жидкого в твердое состояние (матрица).

Установлено, что при формировании агломератов наночастиц углеродной и оксидной природы вязкость эпоксидных олигомеров марок DER-330 и ЭД -20 снижается в среднем на 20-30 %. Доказано, что введение наночастиц углеродной и оксидной природы оказывает влияние на кинетику процессов отверждения, усадки и нарастания напряжений в эпоксидных олигомерах. Диссертант указывает на то, что регулируя процессы структурообразования и агломерации наночастиц, можно сократить время гелеобразования при отверждении ЭО  $\sim$  в 2-3 раза, снизить усадку  $\sim$  на 20-30% и уровень остаточных напряжений при отверждении  $\sim$  в 2,5-12 раз.

Показано, что снижение вязкости (на  $\sim 20-30\%$ ), сокращение времени гелеобразования в  $\sim 1,5-3$  раза, снижение усадки (на  $\sim 20-30\%$ ) и уровня остаточных напряжений ( $\sim$  в 2,5-12 раз) при разных температурах отверждения происходит только при формировании в структуре эпоксидного олигомера и полимерной матрицы агломератов наночастиц размера  $\sim 150-295$  нм при оптимальных концентрациях нанонаполнителей.

Глава 4 посвящена исследованию физико-механических характеристик (ударная вязкость ( $a_{уд}$ ), прочность ( $\sigma_{сж}$ ) и модуль упругости ( $E_{сж}$ ) при сжатии)

эпоксинаноконпозитов на основе эпоксидиановых олигомеров DER-330 и ЭД-20 и наноуполнителей углеродной и оксидной природы.

Автор отмечает, что впервые в работе посвященной исследованию эксплуатационных свойств эпоксидных нанокомпозитов приведены зависимости физико-механических характеристик от диаметра агломератов наночастиц (уровня гетерогенности). Впервые показано, что повышение ударной вязкости (~ в 2 раза), модуля упругости (~ в 2-2,5 раза) и прочности при сжатии (~ в 1,5 раза) достигаются при формировании в полимерной матрице из наночастиц агломератов оптимальных размеров ~ 150-295 нм и при распределении частиц наноуполнителей на наноуровне (до ~100 нм), повышения физико-механических характеристик прочности не происходит.

В четвертой главе автор описывает эксперимент, дающий ответ на вопрос: целесообразно ли использование для повышения комплекса физико-механических характеристик эпоксидных матриц дорогостоящих наночастиц, или их можно с успехом заменить ультрадисперсными частицами оптимального размера ~ 150-295 нм, которые более устойчивы к агломерации при формировании структуры полимерного композита.

В результате проведения эксперимента впервые показано, что агломераты из наночастиц белой сажи марки БС-120 со средним диаметром ~ 150 нм повышают ударную вязкость эпоксинаноконпозитов в ~ 2 раза, а ультрадисперсные частицы (средний диаметр ~ 150 нм) эпоксидных полимеров - всего на ~ 25%, что указывает на высокую эффективность использования наночастиц.

С использованием результатов данной работы в ФГУП «ЦАГИ им. Н.Е. Жуковского» была выпущена партия элементарных и конструктивно подобных образцов агрегатов авиационных конструкций из ПКМ (см. Приложение, акт 1).

Практическая значимость работы заключается в то, что диссертантом были предложены оптимальные составы эпоксидных нанодисперсий и нанокомпозитов с пониженной вязкостью (~ на 20-30 %) на основе ЭО марок DER-330 и ЭД-20 и наночастиц углеродной и оксидной природы с пониженными усадками (на ~ 20-30%), уровнем остаточных напряжений (~ в 2,5-12 раз) и повышенными ударной вязкостью (~ в 2 раза), модулем упругости (~ в 2-2,5 раза) и прочностью при сжатии (в ~1,5 раза) в качестве компаундов, клеев, герметиков и связующих для получения конструкционных угле-стеклопластиков авиационного назначения.

Следует отметить, что автором, была разработана и предложена технология дробного (ступенчатого) введения и распределения частиц наноуполнителей в эпоксидных олигомерах, на разных уровнях

гетерогенности (нано- и микроуровне) для получения нанодисперсий и эпоксинаноконпозитов с заданной структурой и комплексом улучшенных технологических и эксплуатационных свойств.

Научную новизну диссертационной работы можно охарактеризовать следующими пунктами:

1-Исследованы процессы структурообразования в эпоксидных нанодисперсиях и нанокомпозитах в зависимости от химической природы, удельной поверхности и формы частиц и показано, что морфология структуры и размер агломератов в эпоксидном олигомере, как на нано- (до ~100 нм), так и микроуровне (до ~390 нм), практически не изменяется в процессе отверждения при переходе связующего из жидкого в твердое состояние (матрица).

2-Установлено, что для достижения оптимальных эксплуатационных и технологических свойств необходимо обеспечить формирование агломератов наночастиц размерами 150-295 нм, при распределении наночастиц на наноуровне (до ~100 нм) свойства эпоксидных связующих и полимеров остаются неизменными.

3-Впервые показано, что агломераты из наночастиц БС-120 диаметром ~ 150 нм повышают ударную вязкость эпоксинаноконпозитов в ~ 2 раза, а ультрадисперсные частицы (диаметр ~ 150 нм) эпоксидных полимеров - всего на ~ 25%, что указывает на высокую эффективность использования наночастиц.

При общей положительной оценке представленной диссертационной работы, она не лишена отдельных недостатков и нам представляется, что следует обратить внимание на следующее:

1. К сожалению в главе 2 «Объекты и методы исследования» нет описания технологии и аппаратного оформления процесса дробного введения наночастиц углеродной и оксидной природы в эпоксидные олигомеры и не приведены технологические параметры смешения, обеспечивающие оптимальные размеры агломератов. Разработана ли технологическая документация на данный процесс (технологическая инструкция или технологический регламент)?
2. На рисунках диссертационной работы и автореферата не указан разброс результатов испытаний.
3. На графиках «зависимости размера агломератов от содержания нанонаполнителя» (рис.3.8, 3.9 на стр.58) следовало бы сделать разрыв в области содержания меньше 0,05 об.%, изменив шкалу: графики не соответствуют описанию в тексте. Аналогичное замечание по графику «зависимости ударной вязкости нанокомпозита на основе эпоксидного олигомера марки DER-330 от концентрации нанонаполнителей» (рис. 4.3,б).

4. Имеется ряд неточностей, например, в главе 1 нумерация рисунков тексте не совпадает с нумерацией под рисунками; не точно даны ссылки на цитируемые работы (стр.29-[70], стр.34 -[83], стр.41-[87], стр.48-[92], стр.52 - [90], стр. 68- [97], [98], стр. 69- [99], стр. 96- [111], стр. 99- [112]; в библиографии отсутствует ссылка [115].
5. В подписи к рисунку 3.10, 3.11, 3.12 не указаны концентрации наночастиц.
6. Желательно было бы оценить «В», недоступную полимерную часть в нанокompозите с частицами белой сажи марки БС-120 (агломераты 150-200 нм) и композита с ультрадисперсным кварцем марки А (размер частиц 150-200 нм). Это позволило бы яснее представить механизмы, определяющие свойства нанокompозитов.

Сделанные замечания не снижают научной и практической ценности диссертационной работы.

Автореферат отражает основное содержание диссертационной работы с достаточной полнотой.

Диссертационная работа Пыхтина А.А. в полной мере удовлетворяет паспорту специальности 05.17.06 – Технология и переработка полимеров и композитов (положения 2, 3).

Полученные в работе научные результаты опубликованы в 5 научных статьях, опубликованных в журналах, рекомендованных ВАК РФ, 2 статьях Scopus и 13 тезисах докладов на Международных и Всероссийских конференциях.

Рецензируемая диссертация представляет из себя законченную научно-квалификационную работу, в которой на основании проведенных комплексных исследований, выявленных связей разработаны научно обоснованные решения и рекомендации по созданию высокотехнологичных эпоксинанокompозитов с регулируемой структурой и комплексом свойств для создания новых компаундов, клеев, герметиков связующих для производства угле- и стеклопластиков и изделий авиационной техники из полимерных композитов.

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. п. 9 с изменениями по постановлению Правительства Российской Федерации №335 от 21 апреля 2016 г.

Автор диссертационной работы, Пыхтин Александр Алексеевич, заслуживает присуждения ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.17.06 – Технология и переработка полимеров и композитов.

Официальный оппонент,  
Кандидат технических наук,  
Первый заместитель генерального директора  
акционерного общества «Институт пластмасс им. Г.С. Петрова»  
(специальность 05.17.06)



Андреева Татьяна Ивановна

Почтовый адрес:

111024, г. Москва, Перовский проезд, д. 35;  
АО «Институт пластмасс»;  
тел. 8-495-600-06-94;  
e-mail: andreeva@instplast.ru

Подпись Т.И. Андреевой заверяю:  
Начальник отдела кадров  
АО «Институт пластмасс»



Е.Б.Шлык  
31 октября 2017 г.