

## ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу Леонова Дмитрия Владимировича на тему: «Разработка полиамида-6 функционального назначения, модифицированного окисленным графитом», представленной на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.17.06 – «Технология и переработка полимеров и композитов».

**Актуальность работы.** Перспективы развития промышленности на основе современных технологических процессов и повышение ее конкурентоспособности требуют создание новых материалов с различными функциональными свойствами. Наиболее востребованными материалами, призванными удовлетворить эти требования, являются полимерные композиты, содержащие в полимерной матрице от 30 до 40% модифицирующих добавок на основе оксидов металлов или графита. Особый интерес представляют полимерные композиционные материалы (ПКМ) на основе термопластичных матриц (связующих) полиамида-6 (ПА-6), полиамида-66 (ПА-66), обладающих хорошими технологическими и эксплуатационными характеристиками и обширными областями применения изделий на их основе, производство которых в Российской Федерации осуществляется в промышленных масштабах. Для направленного регулирования свойств полиамидов используют введение модифицирующих добавок в полиамидные композиции или вводят модификатор в реакционную смесь на стадии синтеза полимера, достигая при этом равномерного распределения модификатора в полимерной матрице и получения высоконаполненных композитов, готовых к переработке в изделия различного назначения. Однако, в производстве ПКМ остаются нерешенными задачи по поиску новых углеродных модификаторов и технических решений по их совмещению с полимерной матрицей, обеспечивающих получение конкурентоспособных композиционных материалов (КМ), не уступающим по свойствам зарубежным аналогам.

В связи с этим разработка полиамида-6 функционального назначения, модифицированного окисленным графитом, является актуальным научно-техническим решением по созданию новых КМ с высокими показателями эксплуатационных свойств.

Диссертационная работа изложена на 163 страницах машинописного текста, содержит 56 таблиц, 46 рисунков и состоит из введения, литературного анализа состояния проблемы, методической части, трех глав, представляющих результаты эксперимента и их обсуждение, заключения, списка сокращений и условных обозначений, списка используемой литературы, включающей 138 наименований, и 6 приложений.

Введение обосновывает актуальность темы, цель и задачи исследования, представляет научную новизну и практическую значимость их результатов, методические основы выполненных исследований, степень их достоверности и данные по их апробации, а также основные положения, выносимые на защиту.

Проведенный соискателем литературный анализ состояния проблемы ставит целью выбор технологии совмещения компонентов при получении полимерных композиций на основе термопластичных, в частности, полиамидных матриц; метода синтеза полиамида-6 и перспективных дисперсных углеродных модификаторов, что позволяет обосновать использование метода полимеризационного совмещения компонентов, обеспечивающего повышение технико-экономической эффективности технологии наполненных композитов; способа катионной полимеризации капролактама и эффективных углеродных наполнителей для направленного регулирования функциональных свойств полиамида-6.

В методической главе диссертационной работы Леонова Д.В. дана характеристика объектов, методов и методик исследования. Объектами исследования в представленной работе служил полиамид-6, синтезированный в лабораторных условиях на основе капролактама в присутствии фосфорной кислоты и углеродных модификаторов: электрохимически окисленного графита; химически окисленного графита промышленных марок; углеродных нанотрубок марки Таунит-М; технического углерода марки Printex XE 2-B.

Исследования проводились с применением современных инструментальных методов, включающих импедансметрию, дифференциально-сканирующую калориметрию, термогравиметрический анализ, инфракрасную спектроскопию, оптическую, сканирующую электронную и атомно-силовую микроскопию, оригинальных методик для проведения трибологических испытаний и стандартных методов и методик для определения показателей свойств полимерных композиционных материалов, а также оценки достоверности полученных данных и их статистической обработки.

В экспериментальной части диссертационной работы представлены результаты изучения особенностей синтеза, исследования структуры и свойств полиамида-6, модифицированного электрохимически окисленным графитом; обоснован выбор состава, изучена структура и проведена оценка комплекса свойств полиамида-6, наполненного химически окисленным графитом различных промышленных марок с использованием метода совмещения компонентов в процессе полимеризации; дана оценка технического уровня разработанного материала и сформулированы

технологические рекомендации по получению полиамида-6, модифицированного углеродными наполнителями.

В разделе 3.1 с использованием данных комплексной оценки технологических, физико-химических и деформационно-прочностных свойств синтезированного в присутствии электрохимически окисленного графита полиамида-6 соискатель обосновывает выбор количества вводимого модификатора (0,5-1,0%) и продолжительность процесса синтеза полимера (3-4 часа). Изучение влияния исследуемой модифицирующей добавки на состав и формирование полиамидной матрицы с использованием данных оптической микроскопии, инфракрасной спектроскопии, дифференциально-сканирующей калориметрии и термогравиметрического анализа свидетельствует о том, что в условиях синтеза полимера происходит терморасширение электрохимически окисленного графита с его равномерным распределением в объеме полиамида-6, направленно изменяющим свойства полимерного материала, что позволяет отнести электрохимически окисленный графит к активным модификаторам.

В разделе 3.2 логическим продолжением исследований явилось изучение структуры и функциональных свойств модифицированного электрохимически окисленным графитом полиамида-6. Структурные особенности синтезированного полиамида-6, содержащего 0,5-1,0 % модификатора, автор оценивал с использованием данных сканирующей электронной и атомно-силовой микроскопии, которые подтвердили формирование в зоне контакта между полиамидной и углеродной фазой общего адгезионного слоя, обеспечивающего монолитность материала. При этом подтверждается терморасширение окисленного графита в условиях синтеза полимера и формирование квазинепрерывной углеродной фазы, что направленно изменяет функциональные свойства полиамида-6.

В работе показано, что удельное объемное электрическое сопротивление модифицированных электрохимически окисленным графитом образцов полиамида-6 снижается в 2-3 раза по сравнению с немодифицированным полимером при одновременном повышении коэффициента теплопроводности более чем на 35 % и постоянстве мнимого коэффициента трения, составляющего 0,12-0,14, более 120 мин.

В разделе 4.1 соискателем в качестве объекта сравнения эффективности модификации исследован промышленный аналог электрохимически окисленного графита – химически окисленный графит промышленных марок, вводимый на стадии синтеза полиамида-6 в количестве 0,5-1,0% от массы капролактама. Изучение изменения технологических, физико-химических, механических и функциональных свойств модифицированного ими полимера свидетельствует об идентичном электрохимически окисленному графиту

характере влияния исследуемых функциональных добавок. При этом установлено, что наиболее эффективным модификатором из числа исследуемых промышленных марок химически окисленного графита является окисленный графит марки EG 250-80, что автор объясняет близостью первоначальной температуры его терморасширения с температурой синтеза полиамида-6 и оптимальным показателем расширения.

Следует отметить также, что при введении малых добавок и электрохимически окисленного графита (раздел 3.2) и химически окисленного графита (раздел 4.1) соискатель подтверждает перспективность применения метода полимеризационного совмещения компонентов при получении модифицированного полиамида-6. Однако при модификации полимера субмикро- и наноразмерными добавками (дисперсной сажей, УНТ) (раздел 4.2) на данном этапе исследований соискателю не удалось добиться ожидаемого повышения функциональных характеристик, синтезируемого полиамида-6, что, как видно из данных сканирующей электронной микроскопии, связано с агломерацией модификаторов в условиях синтеза полимерной матрицы. Однако, считаю целесообразным продолжение исследований в данном направлении.

Представленные в работе результаты оценки технического уровня модифицированного окисленным графитом полиамида-6 (таблица 5.1.1) подтверждают их конкурентоспособность на рынке полимерной продукции и техническую новизну (пат. РФ № 2661235 от 13.07.2018). Проведенные экспериментальные исследования были поддержаны ФСРМФП в рамках конкурса У.М.Н.И.К. 2015-2017 гг. договор № 5912 ГУ/2015 от 11.06.2015 г.

Для решения вопросов коммерциализации соискателем разработан бизнес-план по производству деталей технического назначения на основе модифицированного электрохимически окисленным графитом полиамида-6 (раздел 5.1, приложение Б), составлены технические условия на материала (раздел 5.2, приложение Е), предложена функциональная блок-схема получения гранулята графитомодифицированного полиамида-6 (рис. 5.2.1).

В Заключении по диссертационной работе представлены обобщенные выводы по результатам выполненных исследований.

Научная новизна работы заключается в том, что:

- установлены физико-химические особенности получения полиамида-6, модифицированного окисленным графитом, заключающиеся в терморасширении исследуемого модификатора в процессе синтеза полимера с формированием квазинепрерывной углеродной фазы в полимерной матрице, обеспечивающей повышение функциональных характеристик модифицированного полимера;

- выявлено влияние окисленного графита на формирование структуры полиамидной матрицы в композиционном материале, определяемое ростом суммарного теплового эффекта и энергии активации термоокислительной деструкции, что подтверждает повышение термостабильности модифицированного полиамида-6;

- доказано образование адгезионного взаимодействия на границе раздела фаз полимер-наполнитель, о чем свидетельствуют данные инфракрасной спектроскопии и сканирующей электронной микроскопии.

**Практическая значимость работы характеризуется тем, что:**

- разработан полимерный композиционный материал с высокими показателями функциональных свойств на основе полиамида-6, модифицированного электрохимически окисленным графитом. Даны рекомендации по изготовлению на его основе деталей технического назначения, в том числе с антифрикционными свойствами, для применения на предприятиях тяжелого машиностроения и оборонно-промышленного комплекса.

- предложена технологическая схема получения модифицированного электрохимически окисленным графитом полиамида-6, разработаны бизнес-план по организации выпуска деталей технического назначения на его основе и технические условия ТУ2291-001-34267369-2018 на материал «Полиамид 6, модифицированный окисленным графитом».

- получен патент на изобретение «Способ получения композиционного материала на основе полиамида» № 2661235 от 13.07.2018.

Основные результаты, полученные автором, представляют интерес для специалистов, работающих в области синтеза полиамидов и их переработки в материалы многофункционального назначения и могут быть использованы рядом ведущих отечественных предприятий, научно-исследовательских организаций и образовательных учреждений высшего образования: НИИ ПМ г. Москва, ЦНИИТОЧМАШ г. Климовск, ОАО «Концерн «Калашников», КГТУ г. Казань, ИжГТУ г. Ижевск, СГТУ им. Гагарина Ю.А.

Материалы диссертационной работы могут быть использованы в лекционных спецкурсах при подготовке бакалавров, магистров и аспирантов по направлению 18.00.00 – Химическая технология.

**Достоверность полученных результатов** подтверждается достаточно большим объемом представленных результатов эксперимента, использованием современных взаимодополняющих методов и методик исследований, актуального программного обеспечения, а также системным характером выполненной работы.

**Апробация результатов работы** подтверждается их представлением и обсуждением на 15 международных, 5 Всероссийских, 3 региональных, 1 Республиканской (Узбекистан, Бухара) научно-технических и научно-практических конференциях. Разработанные материалы экспонировались на 9-ом Саратовском салоне изобретений, инноваций и инвестиций. Соискатель имеет 4 научные публикации в журналах из списка ВАК РФ, одна из которых включена в базу данных SCOPUS.

#### **Замечания по работе:**

Рецензируемая работа изложена грамотно, содержит научную и техническую информацию по получению и свойствам полимерных композиционных материалов, легко читается, но в то же время имеет замечания и вопросы:

1. На каком основании на с. 27 приведен механизм образования реакционноспособного комплекса капролактама в присутствии 100%  $H_3PO_4$ , не совпадающий с кинетической схемой реакций, изложенной в Дисс. док. х.н. Мизеровского Л.Н. с. 289-299?

2. В разделе 2.2.1 перекристаллизация капролактама должна осуществляться в инертной среде во избежание окисления мономера.

3. Синтез ПА-6, модифицированного окисленным графитом, необходимо проводить в лабораторном реакторе при перемешивании.

4. Раздел 3.1. С чем связаны низкие значения содержания низкомолекулярных соединений в результате синтеза ПА-6, модифицированного электрохимически окисленным графитом (табл 3.1.2)?

Однако, высказанные замечания не снижают общей положительной оценки представленной к защите диссертационной работы Леонова Д.В.

Автореферат диссертации и научные публикации отражают основное содержание работы.

#### **Заключение**

Диссертационная работа Леонова Д.В. представляет собой завершённое научно-квалификационное исследование, целью которого является решение актуальной научно-технической задачи по разработке модифицированного окисленным графитом полиамида-6, характеризующегося повышенными трибологическими свойствами, что имеет существенное значение для расширения спектра полимерных материалов, востребованных инновационной экономикой. Диссертация по тематике, методам и объектам исследования, а также положениям, выносимым на защиту, соответствует паспорту специальности 05.17.06 – Технология и переработка полимеров и композитов в части 1 «Физико-химические основы технологии получения и переработки полимеров, композитов и изделий на их основе, включающие

стадии синтеза полимеров и связующих, смешение и гомогенизацию композиций, изготовление заготовок или изделий, их последующей обработки с целью придания специфических свойств и формы». В части 2 «Исследование физико-химических свойств материалов на полимерной основе, молекулярно-массовых характеристик, коллоидных свойств системы полимер-пластификатор-наполнитель в зависимости от состава композиций и их структуры химическими, механическими, электрофизическими, электромагнитными, оптическими, термическими и механическими и др. методами».

Представленная к защите диссертационная работа по актуальности, научному уровню и конкретным практическим результатам соответствует требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям п.9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 года № 842, а ее автор Леонов Дмитрий Владимирович, заслуживает присуждения ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.17.06 – Технология и переработка полимеров и композитов.

Официальный оппонент

Профессор кафедры химии и технологии высокомолекулярных соединений, доктор технических наук по специальности 05.17.06 – Технология и переработка полимеров композитов.

Базаров Юрий Михайлович

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Ивановский государственный химико-технологический университет»,  
153000, г. Иваново, пр. Шереметевский, д. 7,  
(4932) 32-73-94  
E-mail: poliamid@isuct.ru

Подпись Базарова Ю.М. заверяю  
Ученый секретарь диссертационного совета  
Д 212.063.07



Данилова Е.А.