

## **ОТЗЫВ**

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

### **Актуальность работы**

Диссертация Леонова Д.В. посвящена решению важной задачи – разработке конкурентоспособного полимерного материала на основе полиамида, модифицированного окисленным графитом. Результаты этих исследований актуальны, так как позволяют расширить спектр высокоэффективных функциональных наполнителей – модификаторов, направленно изменяющих свойства полимеров, а также оптимизировать технологический процесс полимеризационного совмещения компонентов модифицированного полиамида. Решение этих задач невозможно без комплексного материаловедческого подхода и использования современных физико-химических методов модификации полимеров.

В связи с возрастанием требований и ускоренным развитием указанной отрасли отечественной экономики тема диссертации Леонова Д.В. актуальна.

### **Общая характеристика работы**

Диссертация оформлена в соответствии с требованиями ВАК, построена традиционным образом и содержит: введение, 5 глав с обсуждением результатов работы, заключение, список литературы (138 наименований) и 6 приложений. Она изложена на 163 страницах, содержит 56 таблиц и 46 рисунков.

Во введении обоснована актуальность темы диссертационной работы, сформулированы цель и задачи исследований, научная новизна и практическая значимость, приведены данные по апробации результатов и информация о публикациях автора.

В литературном обзоре представлен анализ современного состояния науки и техники в области исследований автора: описаны перспективные композиционные, в том числе полимеризационно наполненные углеродными наполнителями, полимеры, анализируются технологические процессы получения наполненных полимеров и показаны преимущества полимеризационно наполненных полиамидов. Следует отметить, что значительная часть цитируемых автором источников актуальна и относится к 2000-ым и 2010-ым годам. Проведенный автором анализ подтверждает целесообразность проведения рецензируемой

диссертационной работы и перспективность направления исследований, выбранного автором.

Во второй главе «Объекты и методы исследования» представлены характеристики исследуемых материалов и функциональных добавок, описаны методики их совмещения и испытаний. Исследования проводились с применением современных инструментальных методов, включающих дифференциально-сканирующую калориметрию, термогравиметрический анализ, инфракрасную спектроскопию, оптическую микроскопию, сканирующую электронную микроскопию, атомно-силовую микроскопию, импедансометрию, стандартные методики оценки технологических и эксплуатационных характеристик, а также оригинальную методику трибологических испытаний. Используются сертифицированные методики, проведена статистическая обработка экспериментальных данных, проверка результатов в производственных условиях,

В экспериментальной части работы представлены результаты исследований модификации полиамида перспективными углеродными наполнителями (электрохимически и химически окисленными графитами, углеродными нанотрубками и техническим углеродом) в процессе катионной полимеризации капролактама. Анализируется влияние составов и технологий на структуру и свойства синтезируемых полиамидных композиционных материалов.

В третьей главе диссертации приведены результаты исследования влияния электрохимически окисленного графита на технологические, физико-химические и деформационно-прочностные свойства модифицированного полиамида-6. Они позволили автору оптимизировать процесс синтеза модифицированного полимера и содержание вводимого на стадии синтеза модификатора. Результаты исследования структуры полиамида-6, модифицированного электрохимически окисленным графитом, подтвердили возможность его терморасширения в процессе полимеризации капролактама, что обеспечило равномерное распределение модификатора в объеме полимерной матрицы и направленное изменение свойств полимера.

В четвертой главе исследована возможность использования в качестве модифицирующей добавки при синтезе полиамида-6 химически окисленного графита. Исследованные марки химически окисленного графита характеризуются лучшей способностью к терморасширению в условиях синтеза полимера по сравнению с электрохимически окисленным графитом. Было установлено, что его влияние на комплекс свойств модифицированного полиамида-6 аналогично влиянию электрохимически окисленного графита. Наиболее эффективно введение химически окисленного графита марки EG-250-80.

Далее рассмотрены возможности модификации полиамида-6 на стадии синтеза субмикро- и наноразмерными углеродными наполнителями, проведена оценка влияния содержания углеродных нанотрубок и технического углерода на технологические, физико-химические, прочностные свойства, определены коэффициенты трения и теплопроводности, удельная объемная электропроводность синтезированных образцов модифицированного полиамида. Установлено, что указанные наноразмерные наполнители оказались менее эффективны в сравнении с окисленным графитом, интеркалированным при синтезе полиамида, что связано с агрегированием их частиц.

В пятой главе дана оценка технического уровня выбранного модифицированного полиамида и сформулированы технологические рекомендации по его получению. Предложена принципиальная технологическая схема получения гранулята из модифицированного окисленным графитом полиамида-6, в которой предусмотрено проведение полимеризации капролактама в трех последовательно расположенных двухшнековых реакторах и исключены стадии экстракции низкомолекулярных соединений из готового полимера и регенерации экстракционных вод, что позволит значительно сократить объем сбрасываемых стоков. Для модифицированного электрохимически окисленным графитом полиамида-6 разработаны технические условия и бизнес-план по организации выпуска деталей технического назначения.

#### **Научная новизна работы:**

Установлены физико-химические закономерности модификации полиамида-6 окисленным графитом, включающей его терморасширение в процессе синтеза полимера с формированием квазинепрерывной углеродной фазы в полимерной матрице, обеспечивающей повышение функциональных характеристик модифицированного полимера.

Установлена закономерная связь между химической структурой и свойствами окисленного графита и структурой полиамидного композиционного материала, доказана возможность повышения термостабильности модифицированного полиамида-6 и улучшения адгезионного взаимодействия на границе раздела фаз полиамида и окисленного интеркалированного графита.

#### **Практическая значимость научных результатов**

Автором разработана и апробирована в производственных условиях технология получения композиционного материала с высокими показателями функциональных свойств на основе ПА-6, модифицированного 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.

Разработана технологическая схема производства 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 РФ на изобретение «Способ получения композиционного материала на основе полиамида» № 2661235 от 13.07.2018.

### **Достоверность полученных результатов**

Использование современных методов исследования и сертифицированных методик, статистическая обработка и проверка результатов в производственных условиях на базе аттестованной лаборатории, а также согласованность полученных экспериментальных данных с данными других авторов обеспечили обоснованность и достоверность результатов.

### **Апробация и полнота изложения материалов диссертации**

По результатам исследований опубликовано 26 печатных работ, в том числе 4 статьи в изданиях (журналах «Пластические массы», «Журнал прикладной химии», «Дизайн. Материалы. Технология» и «Перспективные материалы»), рекомендованных ВАК РФ, одна из которых включена в базу данных SCOPUS («Russian Journal of Applied Chemistry»), 21 публикация тезисов докладов на различных конференциях, в том числе с международным участием и 1 патент.

Автореферат и публикации достаточно полно отражают содержание диссертации.

### **Замечания по диссертации и автореферату**

1. Литературный обзор мог бы быть сокращен за счет излишне подробного описания различных марок термопластичных полимеров (полиэтилена, полипропилена, поливинилхлорида и других), не используемых в работе.

2. Не уделено достаточного внимания исследованию влияния углеродных наполнителей на кристаллическую структуру (степени кристалличности и кристаллической морфологии) полиамида в исследованных композиционных материалах.

3. В таблице 4.1.6 приведены сравнительные характеристики материалов, модифицированных методами полимеризационного наполнения с *механическим перемешиванием* (ПМНМП), и полимеризационного наполнения (ПМН), как бы без перемешивания, что сложно себе представить.

4. Изображения на фотографиях 4.2.1 не соответствуют заявленным содержаниям наполнителей (1 %);

5. Некоторые результаты требуют дополнительного объяснения, например:

- низкие значения плотности полиамида (менее 1,1 г/см<sup>3</sup>);
- резкое падение некоторых прочностных характеристик при введении в них малых количеств исследованных углеродных наполнителей;
- неоднозначный характер зависимостей свойств материалов от содержания углеродных наполнителей: изменение ПТР и водопоглощения (табл. 3.1.1 и др.); снижение твердости по Бринеллю (табл. 3.2.1);

Некорректно используются некоторые термины, например: «*импедансметрия*» вместо импедансометрия (с.7); «ПВХ...отличается отсутствием *характерного запаха*» (с. 12); «*степень распределения*» частиц наполнителя? (с. 14); термопласты обладают «*пониженной горючестью*» (с. 20); «ПА-6 имеет более высокую температуру плавления, нежели полиамиды с *нечетным числом атомов углерода* в элементарном звене полимерной цепи» на с. 28, это ошибка, так как нечетным и четным должно быть не число атомов углерода, а количество метиленовых групп в мономерном звене, и в ПА-6 оно нечетное (схема 1.22 также некорректна); «ПА-6 *легко* подвергается термоокислительной деструкции» (с. 29); «*эксфолированные системы*» вместо эксфолированные (с. 34); «окисленный графит обладает уникальными *сверхэлектропроводящими* свойствами» (с. 43); «интеркаллированный» графит вместо интеркалированный (с. 46); «частицы графита, выполняющие в данном случае роль *скользящей* добавки» снижают ПТР? (с. 62); термин «сажа» вместо технического углерода (с. 94).

Однако сделанные замечания не носят принципиального характера, не снижают достоверности основных результатов и защищаемых выводов диссертационной работы Леонова Д.В. и не влияют на ее общую положительную оценку.

### **Заключение**

Диссертационная работа Леонова Дмитрия Владимировича «Разработка ПА-6 функционального назначения, модифицированного окисленным графитом» соответствует формуле специальности 05.17.06 – Технология и переработка полимеров и композитов п. 2 в части: «Физико-химические основы технологии получения и переработки полимеров, композитов и изделий на их основе, включающие стадии смешения и гомогенизации композиций, изготовления заготовок или изделий, их последующей обработки с целью придания специфических свойств и формы» и п. 3 в части: «Исследование физико-химических свойств материалов на полимерной основе, молекулярно-массовых характеристик в зависимости от состава композиций и их структуры химическими, механическими, электрофизическими, электромагнитными, оптическими, термическими, механическими и другими методами».

Диссертация также соответствует области исследований паспорта специальности 05.17.06 – Технология и переработка полимеров и композитов п. 1 в части: «Полимеры синтетические, получение исходных веществ и их анализ, разработка рецептуры, процессы синтеза (в том числе нетрадиционные), очистка готового продукта и его характеристика».

Диссертационная работа Леонова Дмитрия Владимировича «Разработка ПА-6 функционального назначения, модифицированного окисленным графитом» полностью отвечает требованиям п. 9-14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842, поскольку представляет собой завершенную научно-квалификационную работу, обладающую внутренним единством, новизной и актуальностью, в которой изложены результаты самостоятельно выполненных автором исследований и новые научно обоснованные технические, технологические или иные достижения, обеспечившие решение важной научно-технической задачи по разработке полиамидных материалов, модифицированных новыми углеродными добавками с использованием полимеризационного совмещения компонентов, что имеет существенное значение для развития технологии полимерных композиционных материалов, а ее автор Леонов Дмитрий Владимирович **заслуживает** присвоения искомой степени кандидата технических наук по специальности 05.17.06 – Технология и переработка полимеров и композитов.

**Официальный оппонент:**

Марков Анатолий Викторович.

Ученая степень – доктор технических наук.

Специальность, по которой защищена диссертация: 05.17.06

- «Технология и переработка полимеров и композитов».

Ученое звание – профессор.

Должность – профессор кафедры химии и технологии переработки пластмасс и полимерных композитов Института тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет» (РТУ МИРЭА).

Почтовый адрес: 119454, г. Москва, проспект Вернадского, 78.

Телефон: +7 (495) 246-0555 (доб.441).

E-mail: markov@mirea.ru.

Я согласен на обработку моих персональных данных



А.В. Марков

«24» 04 2019г.

Подпись д.т.н., проф. А.В. Маркова заверяю

Начальник Управления кадров РТУ МИРЭА

Л.Л. Филатенко

«24» 04 2019г.

