

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу Ткаченко Эллы Владимировны на тему «Разработка армированных композитов на основе полиамида-6 и фенилона С-1», представленной на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.17.06 – «Технология и переработка полимеров и композитов».

Актуальность работы. В связи с развитием промышленности на основе современного технологического и аппаратурного оформления, создание изделий, работающих в экстремальных условиях, и повышением конкурентоспособности промышленности растут потребности в разработках новых материалов с различными функциональными свойствами. Наиболее перспективными материалами, призванными удовлетворять эти требования, являются полимерные композиты. Особый интерес представляют полимерные композиты на основе термопластичных матриц (связующих). К числу перспективных полимерных связующих относятся алифатические (ПА-6, ПА-66) и ароматические (фенилоны – П, С-1, С-2, С-3 и С-4) полиамиды, производство которых в Российской Федерации осуществляется в промышленных масштабах. Алифатические полиамиды, являющиеся многофункциональными полимерными материалами, которые в 6-7 раз легче бронзы и стали, широко используются для замены цветных металлов и их сплавов в узлах трения. Они имеют низкий коэффициент трения в паре с любыми металлами; износ пар трения при использовании деталей из полиамида снижается в 1,5-2 раза, при этом трудоемкость их изготовления уменьшается на 35, а стоимость – на 50 % по сравнению с изделиями из металлов (стали и бронзы).

Для работы в экстремальных условиях (при больших статических и динамических нагрузках, в широком температурном интервале, в условиях интенсивного трения) перспективным является применение ароматических полиамидов как в качестве связующего, так и армирующего компонента.

Ведение в ароматические и алифатические полиамиды дисперсных или волокнистых наполнителей существенно повышает эксплуатационные характеристики и расширяет возможности их применения в различных отраслях промышленности и оборонно-промышленного комплекса страны для создания специальной и военной техники.

В связи с этим разработка армированных композитов конструкционного назначения на основе алифатического полиамида-6 и ароматического полиамида – фенилона С-1 в качестве связующего и волокнистого наполнителя – органического полиимидного волокна марки аримид-Т, с высокими прочностными показателями, хорошей смачиваемостью полимерами, высокой прочностью связи со связующим, высокими значениями удельной прочности и жесткости является актуальным научно-техническим решением по созданию новых композиционных материалов с высокими показателями эксплуатационных свойств.

Поэтому актуальность темы диссертационной работы Ткаченко Э.В. не вызывает сомнений и определяется тем, что в ней на основе выполненных автором исследований изложены новые научно обоснованные технические и технологические решения по созданию композиционных материалов конструкционного назначения с высокими эксплуатационными свойствами для применения в различных изделиях специальной техники.

Цель работы. Разработка создания композиционных материалов конструкционного назначения на основе матриц из фенилона С-1 и поликапроамида (ПА-6), армированных полиимидным волокном.

Структура и объем работы. Диссертация построена по традиционной схеме и состоит из введения, пяти глав, в которых представлены материалы литературного анализа состояния проблемы, объекты и методы исследования, условия подготовки компонентов и переработки составов в изделия, исследование влияния ариimidного волокна на структуру и свойства композитов, применение разработанных композитов, выводов, списка сокращений и условных обозначений, списка использованной литературы и приложения. Материалы диссертационной работы изложены на 173 страницах печатного текста и содержит 32 таблицы, 42 рисунка, список сокращений и условных обозначений, список использованной литературы из 235 наименований, 7 приложений.

Во «Введении» автором обосновывается актуальность, степень разработанности темы и формулируется цель исследования, а также приводятся научная новизна диссертационной работы, ее практическая значимость, основные положения, выносимые на защиту, достоверность научных положений, выводов и рекомендаций, сформулированных в диссертации, апробация работы, публикации и структура и объем диссертации.

В первой главе автором диссертационного исследования определяются основные направления развития индустрии полимерных материалов по улучшению качества полимеров и композитов на их основе, совершенствованию методов их переработки, созданию новых видов материалов и расширению областей их применения. Приводятся литературные данные о мировом производстве полимерных материалов в объеме примерно 330 млн. т и о доле полимеров инженерно-технического и специального назначения в 26%, для России этот показатель достигает 5 %. Указывается, что именно полимеры инженерно-технического и специального назначения определяют уровень развития техники в стране. Автором отмечается, что для создания композитов инженерно-технического назначения широко используются в качестве полимерной матрицы алифатические и ароматические полиамиды, выпускаемые в России в промышленном масштабе.

Автором рассматриваются основные процессы синтеза ароматических и алифатических ПА с использованием реакции поликонденсации и полимеризации.

Отмечается, что алифатические ПА, являющиеся многофункциональными конструкционными материалами, легче в 6-7 раз бронзы и стали и используются для замены цветных металлов и их сплавов. Они имеют высокие прочностные показатели, низкий коэффициент трения в паре с любыми металлами, при этом износ пар трения при использовании деталей из ПА снижается в 1,5-2 раза, устойчивы к воздействию масел, спиртов, эфиров, щелочей и слабых кислот, а каждый тип алифатических ПА (ПА 66, ПА 610, ПА 12, ПА 6 блочный) обладает своими специфическими свойствами для использования в различных условиях эксплуатации. Автор критически относится к недостаткам алифатических ПА, обращая внимание на снижение физико-механических характеристик во влажной среде, низкую стабильность прочностных и электроизоляционных свойств.

Для работы в экстремальных условиях (при больших статических и динамических нагрузках, в широком температурном интервале, в условиях интенсивного трения) автор предлагает применять изделия из ароматических ПА-фенилонов. Фенилоны негорючи и химически устойчивы к действию топливных масел, их работоспособность сохраняется до 280 °С, обладают высокими прочностными показателями, по которым они уступают лишь армированным пластикам, композиции на их основе могут использоваться в узлах трения с удельными нагрузками до 50 МПа. Автор приводит физико-механические показатели ряда марок фенилонов – фенилона П, С-1, С-2.

Анализируя основные свойства ароматических и алифатических ПА автор диссертационной работы предлагает для повышения основных эксплуатационных характеристик вводить в состав полиамидных связующих дисперсные и волокнистые наполнители: стеклянные (СВ), базальтовые (БВ), углеродные (УВ), органические (ОВ) волокна и нити.

В выводах по литературному анализу состояния проблемы автор диссертационной работы приходит к заключению, что замена традиционных металлических материалов на композиционные обеспечивает снижение материалоемкости деталей машин до 2,5 раз при увеличении их рабочего ресурса до 3 раз, уменьшает трудоемкость изготовления до 10 раз, при сокращении времени на организацию производства новой детали до 2,5 раз. Надежность деталей из ПКМ в 1,5 раза выше, чем из традиционных. Однако применение композитов на основе полиамидов, отличающихся высокими триботехническими характеристиками, для решения вышеизложенной задачи, ограничено, что дает основание для серьезных, системных исследований по созданию и изучению свойств композитов на основе полиамидов, наполненных полиимидными волокнами.

Как видно из информации, представленной в главе 2, Ткаченко Э.В. освоены современные методы изучения структуры композитов, теплофизических, механических и трибологических характеристик композитов. Совокупность всех методов позволили диссертанту применить комплексный подход в исследованиях и получить достоверные результаты, по которым сделаны соответствующие выводы.

В третьей главе автором диссертационного исследования разработаны нестандартные технологические процессы подготовки композиций и переработки композитов.

Технологический процесс подготовки композиций состоял из следующих стадий: смешение композиций, таблетирование, сушка при определенной температуре.

На стадии смешения автором использована оригинальная методика и установка для совмещения композиций методом сухого смешения во вращающемся электромагнитном поле в присутствии ферромагнитных частиц.

Доказательством качественного смешения компонентов полимерных композиций является исследование микроструктуры композитов на основе фенилона С-1, содержащих 10 (а, б), 15 (в, г) и 20 (д) масс. % волокна аримид-Т в продольном (а, в) и поперечном (б, г, д) сечениях, представленное на рис. 3.2 диссертации.

Исследования микроструктуры композитов свидетельствует о том, что использование оригинальной технологии совмещения композиций обеспечивает равномерное распределение волокна в полимерных матрицах, а однонаправленная ориентация позволяет обеспечить возможность приложения усилия прессования перпендикулярно к ориентации волокна.

Несомненным достоинством представленного автором диссертации способа совмещения композитов является также сохранение фибриллярной структуры волокнистого наполнителя, что обеспечивает возможность повышения прочностных свойств композитов.

Следует отметить, что автором для оптимизации процесса формования изделий использовался метод планирования многофакторного эксперимента. Было исследовано влияние температуры прессования и массового содержания волокна аримид-Т, температуры прессования и длины волокна аримид-Т на ударную вязкость композитов на основе фенилона С-1 рис.3.4 диссертации. Согласно полученным данным, оптимальными параметрами для композитов на основе фенилона С-1 являются: температура прессования – 598-603 К, содержание волокна аримид-Т – 10-15%, и длина волокна - не менее 3 мм.

В результате проведенных исследований автором диссертации разработаны технологические параметры процессов подготовки композиций и переработки композитов в изделия табл.3.5 диссертации.

В четвертой главе автором описаны результаты экспериментальных исследований. Подробно обсуждены физико-химические особенности структуры полимерных композитов с применением ИК-спектроскопии.

Дополнительным доказательством происходящих структурных изменений в граничных слоях композитов является определенный автором скачок удельной теплоемкости. Известно, что характер изменения структуры полимера и полимерных композитов в граничном слое влияет на направление изменений тех или иных характеристик. Определение изменения скачка теплоемкости (в области стеклования) позволили диссертанту оценить

толщину и долю макромолекул в граничных слоях. При проведении расчетов Ткаченко Э.В. основывалась на научных трудах известных ученых в области межфазных явлений на границе полимерное связующее – органическое волокно Ю.С. Липатова и В.П. Привалко. Результаты теплофизических исследований позволили сделать вывод, что именно образование граничных слоев способствует улучшению прочностных свойств, в свою очередь, подтвержденных экспериментальным путем, а также результаты трибологических свойств композитов, проведенных в режимах сухого трения и трения при смазке маслом и водой. Установлено, что в условиях сухого трения интенсивность линейного износа для композитов на основе ПА 6 уменьшается от $81,8 \cdot 10^{-8}$ до $0,34 \cdot 10^{-8}$, а на основе фенилона С-1 – от $6,4 \cdot 10^{-8}$ до $0,37 \cdot 10^{-8}$. Для композитов на основе фенилона С-1 износостойкость при смазке маслом выше по сравнению с водой.

Используя результаты термогравиметрических исследований, были рассчитаны основные кинетические параметры процессов термодеструкции, в частности энергия активации, определены математические модели процессов, определяющие скорость реакции.

В этой главе также проведен сравнительный анализ композитов на основе полиамидов, армированных органическими волокнами с известными отечественными аналогами с целью оценки технического уровня разработанных материалов, а также предложена технологическая схема получения изделий из разработанных составов.

В пятой главе автор работы представил результаты стендовых и полевых испытаний деталей зерноуборочных комбайнов, а также производственных испытаний деталей троллейбусов и металлургического оборудования.

– **Научная новизна** рецензируемой работы заключается в том, что

– предложен комплексный подход к разработке композиционных материалов конструкционного назначения с высокими показателями эксплуатационных свойств на основе армированных полиамидов, заключающийся в научно обоснованном выборе полимерных связующих и армирующих волокон, технических приемов подготовки компонентов и технологических параметров производства изделий из разработанных композитов;

– выявлены особенности процессов структурообразования на границе раздела фаз полимер – наполнитель, установлено наличие как физического, так и химического взаимодействия между полимерными связующими ПА 6, фенилон С-1 и армирующим волокном – ариמיד-Т;

– с использованием интегральных математических моделей различных механизмов гетерогенных процессов по методу Коатса–Редферна, предложен механизм и предложены составы композиционных материалов на основе ПА 6, фенилона С-1 и армирующих ариamidных волокон для создания композиционных полимерных материалов, сочетающих высокие теплофизические, прочностные и трибологические характеристики.

Практическая значимость работы:

– разработаны и запатентованы композиты с высокими показателями теплофизических, физико-механических и трибологических свойств на основе полиамидов – ароматического фенилона С-1 (№ 19275 от 15.12.2006 г.) и алифатического ПА 6 (№ 47546 от 10.02.2010 г.), армированных химическими термостойкими полиимидными волокнами ариимид-Т;

– разработана и предложена к внедрению технология производства армированных полиамидных композитов, включающая в себя альтернативный способ приготовления композиций путем совмещения компонентов во вращающемся электромагнитном поле;

– разработаны и предложены к практическому применению изделия из армированных композитов на основе ПА 6 и фенилона С-1, для применения в качестве конструкционных материалов деталей подвижных соединений (подшипники скольжения цепных шлепперов; акт производственных испытаний от 24.11.2008 ОАО «Мариупольский опытно-экспериментальный завод», шкворни переднего моста, втулки вала разжимного кулака тормозных колодок; акт производственных испытаний от 26.01.2006, коммунальное предприятие «Днепропетровский электротранспорт», глазок шнека жатки, подшипник вала соломотряса, подшипник луча мотовила; акты испытаний от 02.11.2009, фермерское хозяйство «Костенко»). Установлено, что замена серийных деталей экспериментальными, из композиционных материалов, обеспечивает повышение их долговечности не менее чем в 2-2,5 раза.

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 научно-исследовательских организаций: НИИ ПМ г. Москва, Стеклонит г. Уфа, ЦНИИТОЧМАШ г. Климовск, ОАО «Концерн «Калашников», КГТУ г. Казань, ИжГТУ г. Ижевск.

Достоверность полученных результатов в диссертационной работе не вызывает сомнений так как получены с использованием современных методов физико-химического анализа (ИК-спектроскопии, оптической, электронной микроскопии, методом дифференциально-термического (ДТА), термогравиметрического (ТГ), дифференциального термогравиметрического (ДТГ) анализов, методик согласно ГОСТ.

Апробация работы. Основные положения работы и ее отдельные результаты докладывались и обсуждались на: XIX международной научно-технической конференции «Машиностроение и техносфера XXI века» (Украина, г. Севастополь, 2010, 2012 гг.); Международном научно-практическом симпозиуме "Славянтрибо-7а. Трибология и технология" (Россия, г. Санкт-Петербург, 2006 г.); X Международной научно-технической конференции «Энерго - и материалосберегающие экологически чистые технологии: материалы» (Беларусь, Гродно, 2011, 2013 гг.); 10 международной конференции «Research and development in mechanical industry» (RaDMI 2010), (Serbia, Donji Milanovac, 2010 г.); VI Международной научно-практической

конференции «Новые полимерные композиционные материалы» (Россия, Нальчик, 2010 г.); XIII Украинской конференции по высокомолекулярным соединениям «ВМС-2013» (Украина, Киев, 2013 г.); Международной научно-практической конференции «Современные научные достижения-2006» (Украина, Днепропетровск, 2006 г.); Международной научно-технической конференции «Полимерные композиты и трибология» (Поликомтриб) (Беларусь, г. Гомель, 2011, 2013 гг.).

Личный вклад автора состоит в анализе литературных данных по получению и применению полимерных композиционных материалов, планировании эксперимента, проведении экспериментов по получению армированных композитов на основе полиамида 6 и фенилона С-1, по исследованию их свойств, практическом применении экспериментальных образцов, подготовка публикаций, автореферата и диссертации по результатам выполненной работы.

Замечания по работе. Рецензируемая диссертация изложена грамотно, содержит важную научную и техническую информацию по получению и свойствам полимерных композиционных материалов, легко читается, но в то же время имеет небольшие неточности и недостатки:

1. В разделе 1.1. Синтез и свойства полиамидов различных классов изложено «В основе процессов получения полиамидов лежат реакции поликонденсации». А только ли эта реакция?
2. В разделе 1.1.4 с.24, 26 неправильное название углеродных волокон.
3. В разделе 2.1. Объекты исследования с. 35 в каком виде использовался полиамид 6: порошок или гранулы? с. 36 табл. 2.3 в названии Исходные свойства волокна аримид-Т, а в табл. – линейная плотность комплексной нити, текс 13,3-33,3, что использовалось в работе?
4. В разделе 2.2 Методы исследования с. 38 в методике определения удельной вязкости формула отражает определение относительной вязкости, а не удельной.

Указанные замечания не принципиальны и не влияют на общую высокую оценку работы Ткаченко Э.В. Результаты и выводы, сделанные на основании большого тщательно выполненного эксперимента, не вызывают сомнений и возражений. Автореферат диссертации соответствует основным положениям и выводам диссертационной работы.

По результатам рецензирования представленной к защите диссертационной работы Ткаченко Эллы Владимировны на тему «Разработка армированных композитов на основе полиамида-6 и фенилона С-1» можно сделать следующее заключение – диссертация является законченной научно-квалификационной работой, в которой решена важная научно-техническая задача по разработке полимерных композиционных материалов, отличающихся повышенными трибологическими и прочностными свойствам, что вносит существенный вклад в развитие химической технологии композиционных материалов.

Рецензируемая диссертационная работа по тематике, методам и объектам исследования, представленным на защиту новым научным положениям соответствует паспорту заявленной 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».

По актуальности, новизне, уровню выполнения, объему, научной и практической ценности полученных результатов диссертация полностью отвечает требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям в «Положении о порядке присуждения ученых степеней», утвержденном постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24 сентября 2013 г. (пункты 9-14), а ее автор, Ткаченко Элла Владимировна, безусловно заслуживает присуждения искомой 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 и композитов.
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

Базаров Юрий Михайлович



*Данная работа Ю.М. Базарову
дана в печать 21.06.13. 04.
/Данникова Е.А./*