

## **ОТЗЫВ**

официального оппонента Дебердеева Тимура Рустамовича, доктора технических наук, профессора, главного технолога по локализации общества с ограниченной ответственностью «Инновационно-технологический центр «Автотор», на диссертационную работу на диссертационную работу Деминой Натальи Михайловны на тему «Научные и технологические подходы к модификации поверхности стеклянных и базальтовых волокон для армирования эпоксидных связующих», представленную на соискание ученой степени доктора технических наук по специальности 2.6.11. Технология и переработка синтетических и природных полимеров и композитов

### **Актуальность темы диссертации**

Применение полимерных композиционных материалов (ПКМ) диктуется сегодня, в первую очередь, высокотехнологичными отраслями промышленности: авиа- и ракетостроение, автомобиле- и судостроение, строительство, электроника и пр.

Материалами, обладающими наилучшими характеристиками среди ПКМ с волокнистыми наполнителями, являются угле-, стекло- и базальтопластики. Уникальный комплекс свойств: легкость, прочность, конструкционная жесткость, химическая и коррозионная стойкость, длительный срок эксплуатации в различных климатических условиях, высокие теплофизические характеристики определяют востребованность этих материалов.

Направленное регулирование свойств ПКМ и изделий из них за счет формирования эффективного взаимодействия связующее – наполнитель является актуальным и полностью соответствует мировым трендам перспективного развития.

В связи с этим диссертационная работа Деминой Н.М., посвященная разработке научных основ и комплексных решений технологических задач, направленных на повышение эффективности взаимодействия полимер-волокнистый наполнитель и улучшение технологических аспектов при формовании изделий, позволяющих повысить эффективность процесса пропитки связующим и достичь прогнозируемых характеристик, несомненно представляется актуальной и значимой для высокотехнологичных отраслей промышленности

### **Анализ содержания и оформления диссертации**

Диссертация Деминой Н.М. структурно состоит из введения, шести глав, выводов, списка литературы, приложений. Диссертация изложена на 341 страницах машинописного текста, содержит 162 рисунка и 94 таблицы. Список литературы содержит 330 наименований. В приложении на 4 страницах приведены акты о внедрении научных разработок, заключения и отзывы предприятий-заказчиков.

Методология современна, включает использование широкого спектра

высококласных приборов, работа выгодно отличается хорошей логикой изложения.

Содержание автореферата и публикаций полностью отражает и соответствует содержанию диссертации.

**Во введении** обоснована актуальность темы работы, определены цели диссертационного исследования, его методология, новизна и практическая значимость. Сформулированы основные положения, выносимые на защиту.

**Первая глава «Теоретические основы и новые тенденции в области модификации поверхности стеклянных и базальтовых волокон для армирования полимерных композиционных материалов»** посвящена анализу научно-технической литературы по теме диссертации. Приведены сведения об армирующих волокнистых материалах для эпоксидных связующих. Широко представлены физико-механические и технико-экономические характеристики армирующих волокон, поверхностные свойства и активные центры стекловолокон различного химического состава, выполнен анализ работ, посвященных влиянию компонентов замасливателей на свойства стеклопластиков. Осуществлен глубокий патентный поиск по теме замасливателей, применяемым мировыми производителями для эпоксидных стеклопластиков. Анализ формул изобретений защищенных торговых марки используемых продуктов, а тщательный анализ патентуемого материала позволил определить химическую природу компонентов, повышающих технологичность выработки стеклянных и базальтовых волокон и прочностные свойства эпоксидных композитов на их основе.

На основании этого анализа определены основные «узкие» места, позволившие систематизировать и структурировать задачи диссертационного исследования.

**Во второй главе «Объекты и методы исследования»** описаны волокнистые материалы выбор, которых является уникальным и был осуществлен благодаря тому, что работа выполнялась на научно-производственном предприятии. Методы исследований – спектроскопические, масс-спектрометрические, калориметрические и другие – современные и высокотехнологичные, позволяющие получать достоверные экспериментальные данные.

**В третьей главе «Исследование процесса модификации поверхности стеклянных волокон типа Е замасливающими композициями на основе водных эпоксидных дисперсий»** приведены и обсуждены результаты исследования на основе алюмоборосиликатных волокон. Это наиболее массово производимые и используемые волокнистые материалы, поэтому результаты исследований могут интересовать широкий круг специалистов. Автору работы удалось построить оптимальную методологию изучения эффективности применения конкретных химических веществ для модификации поверхности алюмоборосиликатных волокон и повышения пропитки эпоксиангидридным связующим. В комплексе проведенных экспериментов найдено решение как для повышения начальной скорости пропитки, так и полноты пропитки эпоксидным связующим.

**В четвертой главе «Исследование процесса модификации поверхности высокопрочных стеклянных типа ВМП и базальтовых волокон замасливающими композициями на основе водных эпоксидных дисперсий»** представлены интересные с точки зрения практических и фундаментальных аспектов результаты.

Применение высокопрочных стеклянных волокон с модулем упругости до 95 ГПа позволяет получать эпоксидные стеклопластики с наивысшим среди стеклопластиков уровнем прочностных, вибрационных и долговечных свойств. Базальтовые волокна, по утверждению производителей, приближаются к свойствам высокопрочных стеклянных. Сравнительный анализ, осуществленный в главе 4, в целом, доказательно свидетельствует, что среди выбранных волокнистых материалов свойства высокопрочных стеклянных нитей выше уровня свойств базальтовых нитей, как без обработки, так и с химической модификацией поверхности волокон одними и теми же составами.

**В пятой главе «Разработка новых водных эпоксидных пленкообразователей с пониженным содержанием эмульгаторов для обработки поверхности армирующих волокон»** представлены результаты проработки технологических основ как рецептуропостроения так и производства с применением новейших технологических приемов и современного высокоэффективного смесительного оборудования для высоковязких водных гетерогенных систем ряда замасливателей для обработки волокон. Разработаны 7 новых составов эпоксидных дисперсий на основе смолы ЭД-20 и полуксамеров, применение которых экспериментально и технологически обосновано и показана их эффективность по сравнению с используемыми разработками.

**В шестой главе «Изучение физико-химических свойств и апробация водных эпоксидных дисперсий как пленкообразующей основы для замасливающих композиций в производственных условиях»** современными физико-химическими методами с привлечением новейшей приборной и аппаратурной базы изучены основные требуемые по технологии замасливания свойства.

**В заключении** представлены основные результаты и сделаны выводы по работе. Выводы соответствуют поставленным задачам, они содержательны и имеют как научную, так и практическую ценность.

Автореферат соответствует содержанию диссертации.

#### **Публикации по теме диссертации**

По результатам исследования к моменту защиты опубликовано 53 научных работ, из них 25 статьи опубликованы в рецензируемых изданиях входящих в «Перечень рецензируемых научных изданий, в которых должны быть опубликованы основные научные результаты диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук и доктора наук» ВАК РФ. По результатам работы получено 16 патентов. Материалы диссертации достаточно полно обсуждались на всероссийских и

международных конференциях, о чем свидетельствуют публикации 12 тезисов.

**Научная новизна исследований и полученных результатов** диссертационной работы состоит в разработке научно-технических подходов к модификации поверхности наиболее интересных для армирования эпоксидных связующих стеклянных и базальтовых волокон с переводом успешных технических решений в статус промышленных замасливателей. По мере внедрения этих разработок и получения результатов использования при создании полимерных компаундов ставятся новые научные цели разработки методологии совершенствования промышленных замасливателей путем введения в «работающую» рецептуру поверхностно-активных веществ (ПАВ)-смачивателей. Установлены основные виды ПАВ с определенной химической природой, выявлены концентрационные параметры эффективного применения ПАВ по интенсификации пропитки, разработаны научно-технологические подходы к созданию стабильных усовершенствованных рецептур.

Впервые широко исследованы сополимеры окиси этилена и окиси пропилена отечественного производства для модификации поверхности волокон за счет их применения в качестве эмульгаторов смолы ЭД-20. Получены положительные решения, разработана стабильная форма эпоксидной дисперсии, разработан замасливатель на её основе, а научно-технические решения успешно апробированы и масштабированы. Также впервые смолу ЭД-20 удалось съэмульгировать поллоксамерами А-В-В-А до водных эпоксидных дисперсий, отвечающих всем нормам и требованиям по технологии. Применение такого типа химических компонентов для модификации поверхности стеклянных и базальтовых волокон существенно снижает токсикологическое влияние на операторов выработки минеральных химических волокон методом расплавного формования, способствует общей экологической безопасности производства, включая очистку сточных вод от промышленного предприятия.

**Значимость полученных автором диссертации результатов для теории и практики.**

**Теоретическая значимость** заключается в получении данных, позволяющих на направленно регулировать процесс модификации поверхности стеклянных и базальтовых волокон путем изменения состава замасливателей и аппретов, так и возможности эффективности направленного регулирования, за счет изменения состава замасливателей, процесса пропитки стекло- и базальтопластиков для получения изделий с требуемыми характеристиками.

**Практическая значимость** заключается в разработке, на основе полученных в работе данных, составов замасливателей, применение которых позволяет повысить качество промышленно производимой продукции. Что подтверждается 16 патентами, применение которых подтверждается предприятиями, на которых реализуется промышленные производства стеклянных

волоконных материалов АО «НПО Стеклопластик» и ООО «Полоцк-стекловолокно» и мирового лидера по выпуску базальтовых волокон ООО «Каменный век», о чем имеются технические документы и письма в приложении.

**Степень обоснованности и достоверности научных положений, выводов и рекомендаций**, изложенных в диссертации, обеспечена применением научно-обоснованных методов, аттестованных методик исследований, государственных стандартов и современных средств измерения, использованием современных литературных источников. Научные положения, выводы и рекомендации, сформулированные в диссертации, подкреплены фактическими данными и наглядно представлены в приведенных таблицах и на рисунках.

Достоверность полученных результатов диссертации базируется на логичном, методически-обоснованном подходе к постановке и решению задач, а также успешном достижении цели исследования.

#### **Замечания к работе:**

1. В работе, например, табл. 3.4, 3.9., 4.6, 5.10 отражено большое количество различных добавок с разными концентрациями, рассматриваемых автором, однако, обоснования взятых концентраций не представлено, что усложняет восприятия результатов. Правильнее было бы вначале представить обоснование выбора и проведение оптимизации содержания или отсылка к рекомендациям производителей.

2. С.175 автор говорит о том, что появление в структуре второй аминогруппы в составе силана, на примере А-1120 (N(β-Аминоэтил)-γ-аминопропилтриметоксисилан) ухудшает пропитываемость стекловолокна типа Е, при этом модификатор Z- 6032(N(β-аминоэтилдивинилбензил)-γ-аминопропилвинилбензилтриметоксисилан) 2 третичные аминогруппы наоборот повышает пропитываемость. Чем объясняется такое различие автор не поясняет.

3. Табл. 4.3 по содержанию ацетона, например, в композиции ЭАС, в сравнении с табл.2.11 наблюдается существенное различие в составе. Чем обусловлено такое расхождение и как оно может влиять на корреляцию результатов исследования систем между собой. Также в главе 4 (с. 186) автор в работе сравнивает комплексные нити ВМПС10-40\*8 и БН13-80\*4 различия в поверхности, которых весьма существенны и говорить о одинаковых результатах не совсем корректно.

4. В работе, не смотря на постоянное ссылание на «технологической процесс» и аспекты его реализации, например, с. 288 «Выполненное изучение дисперсионного состава водных дисперсий на основе смолы ЭД-20 подтвердило эффективность и перспективность разработанных технологий получения стабильных дисперсий», выводы по результатам диссертации №3, 5, 8, 10 не достаточно представлено данных о последовательности операций, аппаратной реализации технологического процесса, условиях его ведения и контроля, оценки качества конечной продукции. Хотелось бы более четкой технологической

реализации и конкретных рекомендации составов для различных видов армирующих материалов.

5. Вывод 1. Подход далеко не нов, а вот предлагаемые в работе замасливатели имеют новизну и практическую значимость.

6. Вывод 7. По сути является частным случаем вывода 6.

В целом замечания носят лишь рекомендательный характер и не затрагивают основные положения работы.

В целом, диссертационная работа Деминой Натальи Михайловны на тему «Научные и технологические подходы к модификации поверхности стеклянных и базальтовых волокон для армирования эпоксидных связующих» является самостоятельной, завершенной научно-квалификационной работой, имеющую научную и практическую ценность, в которой разработаны научные основы и обоснованные подходы выбора компонентов материалов и применения их в модификации поверхности волокнистых материалов из стекол и базальта с целью получения высокопрочных и долговечных эпоксидных композитов.

### **Заключение**

Диссертационная работа Деминой Натальи Михайловны на тему «Научные и технологические подходы к модификации поверхности стеклянных и базальтовых волокон для армирования эпоксидных связующих» соответствует следующим пунктам паспорта специальности 2.6.11. Технология и переработка синтетических и природных полимеров и композитов: п.2 направления исследований «Полимерные материалы и изделия: пластмассы, волокна, ...покрытия, материалы, клеи, компаунды, композиты, ...и прочие композиционные материалы, включая наноматериалы; свойства синтетических и природных полимеров, фазовые взаимодействия; исследования в направлении прогнозирования состав-свойства, технологии изготовления изделий и процессы, протекающие при этом; последующая обработка с целью придания специальных свойств...», п.3 «Физико-химические основы процессов, происходящих в материалах на стадии изготовления изделий, а также их последующей обработки, в процессе эксплуатации; моделирование технологических процессов переработки; экологические проблемы технологии синтетических и природных полимеров и изготовления изделий из них; разработка теоретических основ и способов переработки отходов производств материалов на основе синтетических и природных полимеров», п. 6 «Полимерное материаловедение; методы прогнозирования и прототипирования; разработка принципов и условий направленного и контролируемого регулирования состава и структуры синтетических и природных полимерных материалов для обеспечения заданных технологических и эксплуатационных свойств.

Таким образом, на основании изложенного считаю, что представленная к защите на соискание ученой степени доктора технических наук диссертация «Научные и технологические подходы к модификации поверхности стеклянных и

базальтовых волокон для армирования эпоксидных связующих» в полной мере удовлетворяет требованиям пунктов 9-14 Положения о порядке присуждения ученых степеней, утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации №842 от 24 сентября 2013 года ( в актуальной редакции) ВАК РФ к докторским диссертациям, а ее автор Демина Наталья Михайловна заслуживает присуждения искомой степени доктора технических наук по специальности 2.6.11 – «Технология и переработка синтетических и природных полимеров и композитов».

Официальный оппонент, главный технолог по локализации  
ООО «Инновационно-технологический центр «АВТОТОР»,  
доктор технических наук (05.17.06 – Технология и переработка  
полимеров и композитов), профессор (05.17.06 – Технология и переработка  
полимеров и композитов)



Тимур Рустамович Дебердеев

14.11.2023

Контактная информация:

Общество с ограниченной ответственностью «Инновационно-технологический центр «АВТОТОР»

236013, Калининградская область, город Калининград, Магнитогорская ул., д. 4 литер а, кабинет 305

E-mail: [deberdeevtr@kld.avtotor.ru](mailto:deberdeevtr@kld.avtotor.ru), [deberdeev@mail.ru](mailto:deberdeev@mail.ru)

E-mail организации: [avtotor@kld.avtotor.ru](mailto:avtotor@kld.avtotor.ru) , [ud-ahm@kld.avtotor.ru](mailto:ud-ahm@kld.avtotor.ru)

Тел.: 8 (4012) 59-00-12;

+7-987-2314249

Подпись Дебердеева Т.Р. заверяю

Врио генерального директора  
ООО «Инновационно-технологический центр «Автотор»

К.М. Курицын

