

УТВЕРЖДАЮ
Директор ИОНХФАН
Иванов Владимир Константинович

Подпись _____
Дата 08.03.2013

Печать _____

ОТЗЫВ

ведущей организации на диссертационную работу Деминой Натальи Михайловны «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

В настоящее время композиты благодаря своим свойствам занимают существенную долю среди конструкционных материалов в авиа-, судо-, автомобиле-, приборостроении и других значимых для уровня научно-технического развития страны отраслях. Широкое распространение среди высокомолекулярных связующих для создания полимерных композитов получили эпоксидные смолы, обладающие технологичностью, высокими показателями эксплуатационных свойств, а также способностью к переработке новейшими высокоавтоматизированными методами (пропитка под давлением, вакуумная инфузия, пропитка пленочным связующим и др.). Перечисленные способы переработки характеризуются не только высокой производительностью, но и экологической безопасностью, простотой реализации и оптимальной стоимостью процесса пропитки. Помимо этого, они позволяют получать сложные крупногабаритные формы и детали за один технологический цикл.

За рубежом данные технологии создания ПКМ нашли широкое применение для изготовления изделий судостроения, ветроэнергетики, железнодорожного транспорта и др. В РФ использование этих технологий также получает все большее распространение. Вышесказанное, с одной стороны, предопределяет инновационное развитие отрасли производства композитов, а с другой выдвигает новые требования к полимерным связующим

и армирующим волокнам, которые должны не только обеспечить высокий уровень эксплуатационных характеристик готовым изделиям, но и соответствовать техническим требованиям новых высокоскоростных способов переработки.

Между поверхностью волокон и полимерной матрицей происходит сложное многокомпонентное взаимодействие с образованием комбинированных связей «поверхность волокна – замасливатель – аппрет – связующее». Одним из эффективных приемов обеспечения прогнозируемого взаимодействия между эпоксидным связующим и армирующими наполнителями, является направленная поверхностная модификация последних замасливающими композициями, состоящими из пленкообразователя, аппрета, эмульгаторов и других вспомогательных добавок.

В зависимости от назначения армирующего материала в РФ разработаны и внедрены в производство серийные замасливатели, на основе алифатических эпоксидных смол (АО «НПО Стеклопластик»). Однако, практически все они содержат ряд компонентов, выпуск которых отечественной промышленностью на настоящий момент прекращен, а закупка импортных аналогов в силу современной ситуации затруднена или вовсе не возможна. Этот фактор, в совокупности с промышленным освоением скоростного оборудования и новых технологий для формования стеклопластиков, делает исследования по разработке новых высокоэффективных замасливателей, пленкообразователей и поиска оптимальных вариантов их сочетания с аппретами для модификации волокнистых армирующих материалов и получения полимерных композитов, не уступающих по комплексу свойств отечественным и зарубежным аналогам весьма актуальными.

Структура и содержание работы

Диссертационная работа Н.М. Деминой объемом 341 стр. построена традиционным способом и состоит из введения, 6-ти глав с выводами, заключения и списка использованных литературных источников (330 ссылок), содержит 162 рисунка, 94 таблицы, список сокращений и обозначений.

Первая глава содержит результаты анализа научной литературы и патентов (более 250 научно-технических источников) по вопросам современного состояния мировых исследований в области модификации армирующих стекло- и базальтоволоконных материалов для создания высокопрочных полимерных композиционных материалов.

Вторая глава посвящена подробному описанию объектов и методов исследования.

Третья глава содержит результаты разработки водной эпоксидной дисперсии на основе смолы ЭД-20 марки ЭДВС - 95, описан эмульгатор, представляющий собой блок сополимер окиси этилена и окиси пропилена «сшитый» из двух сополимеров молекулярной массы 10000 толуилендиизоцианатом. На основе дисперсии ЭДСВ-95 и аminosилана разработан

замасливател 4с. Рассмотрены варианты дополнительного введения в замасливател 4с неионогенных ПАВ (смачивателей), влияющих на эффективность пропитки эпоксиангидридным связующим армирующих волокон из алюмоборосиликатного стекла типа Е. Осуществлен выбор эффективных для пропитки смачивателей и аппретов, проанализирован симбиоз их действия с замасливателем 4с при применении для модификации поверхности стеклянных волокон типа Е.

В четвёртой главе, описаны рецептурно-технологические подходы к модификации поверхности ВМП и базальтовых волокон. Рассмотрено сочетание в замасливающей композиции 4с дополнительно смачивателей, борной кислоты и борсодержащих соединений и аппретов, в том числе полифункционального силилированного полиамидного силана, обеспечивающего эффективность пропитки и достижение высоких показателей прочностных свойств стеклопластиков.

Пятая глава диссертации посвящена разработке новых типов эпоксидных пленкообразователей с применением высокоскоростного оборудования для эмульгирования, позволяющего получать стабильные водные дисперсии при снижении содержания в них ПАВ. Получены новые водные эпоксидные дисперсии, как основы для замасливателей следующего поколения с оптимизированным составом и пониженным содержанием эмульгатора.

В Заключении автор формулирует основные результаты, полученные при решении задач и достижения цели своих научных исследований.

Научная новизна определена автором следующими пунктами:

– предложен и реализован научно–обоснованный подход к модификации поверхности стеклянных и базальтовых волокон новыми замасливателями на основе водных дисперсий эпоксидных смол, с целью интенсификации процессов их последующей пропитки эпоксидными связующими для реализации высокопроизводительных технологий производства полимерных композиционных материалов с высокими показателями деформационно–прочностных свойств;

– с учетом совокупности научно–технических требований к разработке водно–дисперсионных систем, на основе смолы ЭД–20, путем ее прямого эмульгирования в воде с помощью блок–сополимера окиси этилена и окиси пропилена «сшитого» толуиленидиизоцианатом получена водная дисперсия ЭДСВ–95 как основа замасливателя 4с для модификации стеклянных и базальтовых волокон, предназначенных для армирования эпоксидных связующих;

– установлено, что сополимер окиси этилена (а) и окиси пропилена (b) (80:20) построения а—b—b—а, средней молекулярной массы 20000, полученный «сшивкой» толуиленидиизоцианатом из двух сополимеров, в концентрации применения выше 20 %мас.

позволяет получать эффективные по технологии замасливания волокон водные дисперсии смолы ЭД-20 и обеспечивает практически безотходную текстильную переработку обработанных волокон в стеклоткани конструкционного назначения, самый трудоемкий и ответственный ассортимент армирующих материалов для эпоксидных ПКМ;

– выявлены типы смачивателей, их эффективные концентрационные пределы использования, установлена связь химического строения, структуры со смачивающей способностью, а также коллоидной устойчивостью водных дисперсий. Предложены количественные соотношения замасливатель 4с+ПАВ, обеспечивающие интенсификацию пропитки модифицированных стеклянных типа Е и типа ВМП и базальтовых волокон эпоксидным связующим;

- впервые предложено сочетание в композиции для обработки стеклянных волокон замасливателя 4с и полифункционального N(β -аминоэтилдвинилбензил)- γ -аминопропилвинилбензилтриметоксисилана и смачивателя на основе синергетической смеси алкилэтоксильированных жирных спиртов, обеспечивающее эффективность пропитки эпоксидангидридным связующим обработанных волокон типа Е;

– впервые предложено сочетание в композиции для обработки стеклянных волокон замасливателя 4с и полифункционального силилированного полиамидного силана, обеспечивающее эффективность пропитки и достижение высоких показателей прочностных свойств стеклопластиков на основе волокон типа ВМП;

- исходя из кинетических зависимостей процесса пропитки стеклянных и базальтовых волокон, с применением модельных систем (образцов микропластиков), содержащих модифицированные волокна, установлена взаимосвязь между показателями их прочности и составом модифицирующих замасливающих композиций, позволяющая прогнозировать показатели физико-механических свойств стекло- и базальтопластиков;

- впервые с применением высокоскоростных технологических приемов эмульгирования смолы ЭД-20, получены новые водные эпоксидные дисперсии, как основы для замасливателей нового поколения с оптимизированным составом и пониженным содержанием ПАВ.

Степень достоверности результатов проведенных исследований подтверждается использованием современных взаимодополняющих химических и физико-химических методов исследования с использованием оригинальных лабораторных стендов и методик, а также применением современных инструментальных ИК-спектроскопия, дифференциально-сканирующая калориметрия, Масс-спектрометрия и др.

Апробация основных положений и результатов научных исследований диссертационной работы проведена на 21 Международных и Всероссийских научно-технических конференциях.

Практическая значимость работы.

Научные и технологические подходы к модификации поверхности алюмоборосиликатных типа Е, высокопрочных высокомодульных типа ВМП и базальтовых волокон для армирования эпоксидных связующих, а также разработанные составы, рецептуры, технологические параметры их получения и применения внедрены на предприятиях по производству армирующих волокнистых материалов для современных эпоксидных стеклопластиков ответственного назначения.

На основе эпоксидно-диановой смолы ЭД-20 разработана экологически безопасная водная дисперсия ЭДСВ-95, отвечающая всем технологическим требованиям для пленкообразователей в составах для химической обработки стеклянных волокон. Для выпуска дисперсии ЭДСВ-95 в АО «НПО Стеклопластик» создан и действует производственный участок мощностью 300 тонн в год.

На основе водной эпоксидной дисперсии ЭДСВ-95 разработаны технологические регламенты для промышленного производства линейки замасливателей типа 4с, которые широко применяются: в АО «НПО Стеклопластик» для производства материалов на основе стекловолокон типа ВМП; в ОАО «Полоцк – Стекловолокно» (Беларусь) для производства волокнистых материалов из стекла типа Е; в ООО «Каменный век» для производства непрерывных базальтовых волокон.

Научно-обоснованные технические решения, изложенные в диссертационной работе, защищены 15 патентами РФ и патентом Республики Беларусь.

Соответствие диссертации паспорту специальности.

По специальности 2.6.11. Технология и переработка синтетических и природных полимеров и композитов диссертация полностью соответствует паспорту данной научной специальности в п.п. 1, 3 и 4.

Общая оценка, вопросы и замечания

Диссертационная работа Н.М. Деминой производит положительное впечатление основательностью подхода к разрабатываемой теме, важностью и добротностью полученных результатов и сделанных выводов, а также очевидной практической пользой, что важно для работы по специальности 2.6.11.

Однако как любая хорошая и значимая работа представленная диссертация имеет ряд замечаний и недочетов:

1. В тексте диссертации было бы целесообразным выделить **Актуальность работы** в отдельный раздел, как это обычно принято и сделано в автореферате.

2. Литературный обзор представляется избыточно объемным, с превалированием описательной составляющей, которая содержит общеизвестную информацию о

композиционных материалах, ретроспективный обзор развития производства эпоксидных смол в мире, начиная с 30-х гг. прошлого века и СССР. Среди цитируемой литературы значительную часть составляют статьи и монографии 70-х, 80-х, 90-х гг. и даже более ранние издания. В то же время отсутствуют ссылки на известные и высокоцитируемые источники последних лет иностранных авторов (Balaji, K. V., et al. "Surface treatment of Basalt fiber for use in automotive composites." *Materials Today Chemistry* 17 (2020): 100334; Bompadre, F., & Donnini, J. (2021). Surface modification of glass textile for the reinforcement of a cement-based composite: A review. *Applied Sciences*, 11(5), 2028 (2021), Karuppanan Gopalraj, S., & Kärki, T. (2020). A review on the recycling of waste carbon fibre/glass fibre-reinforced composites: Fibre recovery, properties and life-cycle analysis. *SN Applied Sciences*, 2(3), 433. и другие).

Недостаточно полно проведен критический анализ, позволяющий выявить проблемы в этой области и пути их решения.

3. **Научная новизна** изложена с излишней детализацией.

В формулировке встречается выражение о разработке основ «...для замасливателей нового поколения...». В этом случае, надо уточнить какие поколения замасливателей существовали до этого и в чем заключались их недостатки.

4. В тексте диссертации приводятся многочисленные испытания, в том числе прочностных показателей, однако отсутствует их статистическая обработка с указанием доверительных интервалов полученных результатов.

5. В работе приведены результаты, подтверждающие эффективность разработанных композиций, однако не дано теоретической интерпретации полученных закономерностей, например, изменения коллоидных и других физико-химических свойств системы или особенностей механизма формирования межфазного (пограничного) слоя.

6. Оформление диссертации сделано небрежно: так некоторые таблицы не скопированы, а просто вырезаны из текста первоисточника; отсутствует нумерация формул и уравнений реакции, однако цифрами (1) и (2) обозначены два уравнения на стр. 57 и два других уравнения на стр. 73; в таблице 1.20 на стр. 56 химические формулы приведены без подстрочных индексов. При наборе текста используются разные отступы, типы форматирования и т.п.

7. При работе с рукописью затруднены восприятие и анализ текста из-за относительно малого шрифта – 12 кегль, а также избыточного объема рукописи.

Вместе с тем, замечания, приведенные выше, не влияют на общее положительное впечатление от работы.


ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Диссертационная работа Деминой Натальи Михайловны «Научные и технологические подходы к модификации поверхности стеклянных и базальтовых волокон для армирования

эпоксидных связующих», представленная на соискание ученой степени доктора технических наук по актуальности, научной новизне, научно-техническому уровню выполненных исследований и практической значимости отвечает требованиям и критериям, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени доктора технических наук и полностью соответствует п.п. 9–14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24.09.2013 г. № 842 (в актуальной редакции), а ее автор заслуживает присуждения искомой степени.

Отзыв обсуждён и одобрен на заседании секции «Химическая технология» Ученого совета ИОНХ РАН им. Н.С. Курнакова (Протокол № 97 от 02 октября 2023 г.).

Отзыв ведущей организации подготовил: Фомичев Сергей Викторович, доктор химических наук, главный научный сотрудник лаборатории синтеза функциональных материалов и переработки минерального сырья Федерального Бюджетного Учреждения Науки Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской Академии Наук (ИОНХ РАН).

Фомичев С.В.  Подпись

Дата

Почтовый адрес: Москва, 119991, ГСП-1, Ленинский проспект, д.31.

Телефоны: раб. 8(495) 775-65-85, доб. 3-38; моб. +7(916) 685-14-36; E-mail: fomichev@igic.ras.ru; fomichevsv@yandex.ru.

