

ОТЗЫВ

официального оппонента, доктора технических наук, первого заместителя
генерального директора открытого акционерного общества «Институт
пластмасс им. Г.С. Петрова» Андреевой Татьяны Ивановны на диссертацию
на диссертационную работу

Лозицкой Анастасии Валерьевны

«Графитсодержащие эластичные полимерные композиты с высокой
тензочувствительностью», представленной на соискание ученой степени
кандидата технических наук по специальности 2.6.11. Технология и
переработка синтетических и природных полимеров и композитов

Актуальность диссертационного исследования

В связи с интенсивным развитием техники возрастают требования к
комплексу свойств полимерных материалов. Одним из востребованных видов
«умных» материалов являются гибкие эластичные электропроводящие
композиты для изготовления датчиков деформации и механических нагрузок,
применяемые в медицине и робототехнике для мониторинга движения
человека и исполнительных механизмов машин.

По мнению разработчиков электропроводящих композитов,
тензочувствительность и деформируемость датчиков механических нагрузок
находятся в противоречии. Многообразие требований, предъявляемых к
разрабатываемым новым изделиям, усложняет реализацию конкретных задач
и определяет создание электропроводящих композитов как сложную
материаловедческую, технологическую и, несомненно, как актуальную
проблему.

Особенно актуальными становятся слоистые композиты, имеющие
лучшие показатели электрических и деформационных свойств, но, как
правило, климатические факторы и циклические деформации оказывают
негативное влияние.

Представленная диссертационная работа посвящена разработке технологии графитсодержащих эластичных полимерных композитов с высокой тензочувствительностью для датчиков циклической деформации и механического напряжения в различных диапазонах деформации.

Диссертантом решен комплекс задач, именно:

1. Обоснован выбор полимеров и токопроводящих ингредиентов для изготовления слоистых композитов малой себестоимости.
2. Разработан алгоритм совмещения графитсодержащих дисперсий с полимерными пленочными и волокнистыми материалами.
3. Разработана математическая модель и предложен новый параметр для оценки относительной тензочувствительности композитов, используемых в качестве индикаторов и датчиков механических напряжений.
4. Количественно оценены электропроводность и тензочувствительность слоистых пленочных и слоистых волокнистых полимерных композитов.
5. Проведен сравнительный анализ электрических и механических свойств, предлагаемых и известных электропроводящих полимерных композитов.

Достоверность результатов, выводов и рекомендаций, сформулированных в диссертационной работе.

Научные положения, выводы и рекомендации, сформулированные в диссертации, в достаточной степени обоснованы, так как при решении поставленных задач использовался комплекс методов исследования, включающий в себя анализ и обобщение научно-технических литературных и патентных данных, количественную оценку электропроводности и тензочувствительности слоистых, пленочных и волокнистых полимерных композитов и изучение их свойств с помощью современных методов анализа: оптической и атомно-силовой микроскопии, дифференциальной сканирующей калориметрии, циклических испытаний усталости полимеров, гравиметрии, физико-механических испытаний, ИК-спектрофотометрии.

По результатам проведенных исследований диссертации опубликовано 12 печатных работ по теме диссертации, в том числе 6 работ в рецензируемых научных изданиях, рекомендованных ВАК при Минобрнауки России и входящих в международные базы цитирования Scopus и Web of Science; 5 работ опубликованы в статьях и материалах международных и Всероссийских конференций (две из которых проиндексированы в Scopus) и других изданиях; получен патент РФ.

Научная новизна и практическая значимость исследований

В диссертационном исследовании показано, что сочетание структурирования поверхности эластичных пленок полипропилена предварительной циклической деформацией на воздухе с напылением суспензии графита позволяет получить электропроводящий композит с высокой тензочувствительностью и минимальным гистерезисом электросопротивления; разработана технология изготовления гибкого композита, заключающаяся в предварительной циклической деформации эластичной пленки полипропилена в воздушной среде, растяжении пленки перед нанесением жидкой графитсодержащей дисперсии на полимерную пленку, находящуюся в напряженно деформированном состоянии, и самопроизвольном сокращении; впервые предложен новый параметр для объективной характеристики изменения механической нагрузки в эластичных композитах; разработана математическая модель функционирования полимерных композитов в качестве тензодатчиков на основе пленок в эластичном состоянии с пластичным электропроводящим покрытием.

Запатентован способ изготовления гибкого датчика деформации, многослойное устройство полимерных тензодатчиков, позволяющее регистрировать с высокой чувствительностью деформацию и механическое напряжение в одежде человека и в оболочках движущихся деталей робототехники.

Объем и содержание диссертационной работы

Диссертационная работа включает в себя введение, три главы, заключение, список цитируемой литературы, данные разделы изложены на 149 страницах. Диссертация содержит 55 рисунков, 14 таблиц, 181 наименование литературных источников и 8 приложений с результатами испытания полимерных ингредиентов и актами об использовании результатов диссертации в производстве и учебном процессе университета. В работе содержатся список сокращений и условных обозначений.

Во введении обосновывается актуальность темы, при этом проводится анализ научной проблемы, осуществляется постановка цели диссертационного исследования, описываются необходимые для достижения цели и задач. Введение содержит все необходимые пункты согласно ГОСР Р 7.0.11-2011.

Глава 1 представляет собой литературно-аналитический обзор, в котором обобщены сведения о достижениях в области технических средств и способов изготовления электропроводящих эластичных композитов. Проведен анализ патентов по технологии полимерных материалов и средств, использующихся в изготовлении датчиков деформации, тензодатчиков различного назначения. Рассмотрен механизм и приведены значения электропроводности полимерных композитов с наполнителями различной химической природы, кристаллической структуры, размерами и формой частиц.

Проведенный анализ литературы позволил автору поставить цель и определить основные задачи диссертационной работы.

Глава 2 посвящена характеристике объектов исследования, описанию механических свойств полимерных материалов и промышленных марок дисперсий электропроводящих ингредиентов, растворов высокомолекулярных соединений применяемых для обработки тканей и пленок перед нанесением различных дисперсий графита и углеродных нанотрубок, текстильные материалы: ткани саржевого переплетения, (состав волокон: 48% вискозное волокно, 48% полиэфир, 4% полиуретан);

хлопчатобумажный трикотаж кулирного плетения; огнестойкая ткань из арамидных волокон.

Описаны методики подготовки полимерных пленок к нанесению на них дисперсий электропроводящих ингредиентов и конструкция специально разработанного лабораторного оборудования для трафаретной печати на эластичных пленках в напряженно деформированном состоянии, а также методы анализа: оптическая и атомно-силовая микроскопия, дифференциальная сканирующая калориметрия, гравиметрия, физико-механические испытания, ИК-спектрофотометрия.

Глава 3 посвящена разработке способов изготовления и исследованию свойств электропроводящих полимерных композитов на основе эластичных полипропиленовых пленок и на основе тканей различного состава нитей и структуры.

Проведено сравнение электропроводности и изменения электросопротивления при деформации композитов на разных волокнистых основах, содержащих углерод различных марок. Показано преимущество композитов с покрытием из углеродных нанотрубок и коллоидного графита марки Graphit 33/200.

Отмечено влияние структуры ткани, используемой в составе композитов, на изменение электросопротивления при деформации, в частности установлено, что электрическое сопротивление композитов на основе трикотажа с проводящим покрытием из графита монотонно увеличивается на 2 порядка, а обратимая деформация без разрушения образцов превышает 70%, что обусловлено особенностями переплетения нитей в трикотаже.

Деформирование пленки изотактического полипропилена и нанесение коллоидного графита осуществляли тремя вариантами, которые различались как по степени деформирования пленки, так и по условиям нанесения электропроводящей суспензии графита.

Показано, что оптимальные результаты с точки зрения адгезии графита к пленке и сохранения работоспособности слоистого композита получены при многократном повторении циклической деформации пленки на воздухе, а не в адсорбционно-активной жидкости (вариант 2), при этом образуется множество микротрещин (крейзов), что поводит к многократному увеличению шероховатости, и как следствие увеличению адгезии графита к пленке. Способ изготовления композита по третьему варианту запатентован и использовался в дальнейших исследованиях.

Проведена оценка влияния температуры и влажности на электрические характеристики разработанных композитов. Показано, что электросопротивление меняется незначительно (5%) при изменении температуры в диапазоне от 10°C до 70°C и влажности от 30% до 100% .

Предложен новый параметр для объективной характеристики изменения механической нагрузки в эластичных электропроводящих полимерных композитах – относительная тензочувствительность, определяемая как отношение изменения электрического сопротивления к изменению механического напряжения.

Изготовлены образцы слоистых композитов с минимальным гистерезисом электросопротивления (менее 4%) и различной чувствительностью к механическим воздействиям в широком диапазоне удлинений. Тензочувствительность пленочных композитов от 20 до 120 МПа⁻¹ с деформационной чувствительностью до 620 и относительной тензочувствительностью до 28000. Тензочувствительность волокнистых композитов на трикотаже от 0,4 до 7,6 МПа⁻¹ с деформационной чувствительностью 130 и тензочувствительностью до 12 000, при сокращении композита.

| Составы датчиков на основе полимерных композитов: | |
|--|--|
| Основа датчика: | |
| трикотаж | эластичная пленка (патент) |
| Трикотаж, состав волокон: хлопок 65%, полиэфир 35%, 140 г/м ² | эластичная пленка толщиной 30 мкм, изготовленная по патенту SU |

| | |
|---|---|
| | 1809810 от 1993 г. из изотактического полипропилена |
| сополимер этилена с винилацетатом из раствора в о-ксилоле | сополимер стирола, бутадиена и изопрена из раствора в стироле |
| Массовая доля 20 ± 1 % масс | Массовая доля 18 ± 1 % масс |
| суспензия коллоидного графита из пропанола-2 | |
| Массовая доля 26 ± 1 % масс | Массовая доля 23 ± 1 % масс |

Разработана математическая модель функционирования полимерных композитов в качестве тензодатчиков, со слоями эластичных пленок и пластичных графитсодержащих суспензий, позволяющая на основании параметров удельной электропроводности наполнителя и модуля эластичности пленки количественно оценивать и прогнозировать деформационную и тензочувствительность композитов. Показана устойчивость электромеханических свойств волокнистых и пленочных композитов в составе двухслойных тензодатчиков к максимальной влажности воздуха при температуре тела человека, увеличение электросопротивления и коэффициента тензочувствительности при нагревании до 70°C .

Личный вклад автора состоит в постановке целей исследования и проведении экспериментов, обсуждении задач и результатов исследования; обобщении и анализе экспериментальных данных; разработке математической модели функционирования полимерных композитов в качестве тензодатчиков; формулировке выводов работы; оформлении в виде научных публикаций и докладов на конференциях основных научных и практических результатов.

Содержание автореферата, патента на изобретение и всех публикаций соответствует основному содержанию диссертации.

Замечания по диссертации

Несмотря на общую положительную оценку работы, возникает ряд вопросов и замечаний:

1. Возможно ли для получения графитсодержащих эластичных полимерных композитов использовать технологию получения высокоориентированных пленочных и фибриллированных нитей;
2. Глава «Объекты и методы исследований»: не приведены характеристики используемых для получения пленок полимеров, в частности изотактического полипропилена (табл.2, рис.7); не приведена схема получения и не указаны технические параметры процесса изготовления пленки изотактического полипропилена с необходимой структурой; поясните используемый в качестве характеристики пленки изотактического полипропилен термин - «жесткоэластичная пленка» (диссертация), в автореферате - эластичная пленка изотактического полипропилена;
3. Уточните скорость протекания процесса крейзинга при модификации пленки; как на скорость протекания данного процесса влияет природа полимера, состав адсорбционно-активной среды, температура процесса вытягивания и концентрация модифицирующей добавки;
4. Отмечаю несоответствие наименований подразделов главы 3 в диссертации и в автореферате и, частично, содержания:

Раздел 3.1 Выбор суспензии углерода и эластичной основы для слоистых электропроводящих композитов (диссертация).

Автореферат: Пленочные электропроводящие композиты. Получение и свойства;

Раздел 3.2 Технология изготовления и свойства электропроводящих полимерных композитов. Волокнистые полимерные композиты. Пленочные полимерные композиты (диссертация).

Автореферат: Волокнистые электропроводящие композиты. Получение и свойства;

Раздел 3.3 Электрические характеристики эластичных полимерных композитов при деформации (диссертация).

Автореферат: Моделирование и параметры электромеханических свойств слоистых полимерных композитов;

Раздел 3.4 Математическая модель функционирования полимерного слоистого композита в качестве тензодатчика (диссертация).

Автореферат: Гистерезис электросопротивления;

5. Стр.81. табл.6 - проводилась ли оптимизация состава волокнистого электропроводящего композита по графиту?

6. Каким образом в технологии изготовления композитов контролируется количественный состав?

7. Неинформативные подписи под рисунками 13, 26, 27, 33, 34, 35, 36, 37 – отсутствуют наименования кривых, не указан состав композита;

8. стр. 43, таблица 1, стр.86 формула №14 и далее по тексту диссертации - коэффициент чувствительности композитов к деформации (GF);

$GF = \Delta R/R_0 / \Delta l/l_0$ – «коэффициент чувствительности электросопротивления композитов к деформации».

Указанные замечания не затрагивают основных результатов и выводов диссертационной работы и в определенной части носят рекомендательный характер. Обоснованность, достоверность и научная новизна сформулированных в диссертации научных положений, выносимых на защиту, и выводов не вызывает сомнений.

Заключение

По своему содержанию диссертационная работа отвечает паспорту специальности 2.6.11. «Технология и переработка синтетических и природных полимеров и композитов» в частях «2. ... свойства синтетических и природных полимеров, фазовые взаимодействия; исследования в направлении

прогнозирования состав-свойства, технологии изготовления изделий и процессы, протекающие при этом...; «3. Физико-химические основы процессов, происходящих в материалах на стадии изготовления изделий, а также их последующей обработки, в процессе эксплуатации...»; «6. Полимерное материаловедение; ...испытание и определение физико-механических и эксплуатационных характеристик...».

Диссертация **Лозицкой Анастасии Валерьевны** ««Графитсодержащие эластичные полимерные композиты с высокой тензочувствительностью» является законченной научно-квалификационной работой, в которой решена научная задача - разработаны научные основы создания слоевых материалов с высокой тензочувствительностью, предназначенные для изготовления датчиков циклической деформации и механического напряжения, что имеет существенное значение для отечественной промышленности.

Диссертационная работа по актуальности, новизне, профессиональному уровню выполнения исследований, объему, научной и практической ценности полученных результатов полностью отвечает требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям (пункты 9-14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденным постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24 сентября 2013 г., в действующей редакции), а ее автор – Лозицкая Анастасия Валерьевна, заслуживает присуждения ученой степени кандидата технических наук по специальности 2.6.11. Технология и переработка синтетических и природных полимеров и композитов.

Официальный оппонент, д.т.н.,
первый заместитель
генерального директора
открытого акционерного общества
«Институт пластмасс им. Г.С. Петрова»
(специальность 05.17.06)

Андреева Татьяна Ивановна



Т.И. Андреева

03.05.2024₂

111024, г. Москва, Перовский проезд, 35

E-mail: tiandreeva@instplast.ru, тел. +7 (903) 741-11-45

Подпись Т.И. Андреевой заверяю:

Начальник отдела кадров

Е.Б. Шлык



мая 2024 г.