

**«УТВЕРЖДАЮ»**

Ректор ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет»

д.т.н., профессор,  
член-корр. АН РТ

С.В. Юшко

2019 г.



### **ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ**

**на диссертационную работу Дьяконова Афанасия Алексеевича на тему: «Разработка двухслойных материалов на основе сверхвысокомолекулярного полиэтилена и эластомеров», представленную на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.16.09 - Материаловедение (в машиностроении)**

Эффективным способом повышения эксплуатационных характеристик полимерных конструкционных материалов является разработка двухслойных материалов на основе разных полимерных матриц, когда в одном материале сочетаются свойства двух кардинально отличающихся материалов, например, резины и термопласта.

Диссертационная работа Дьяконова А.А. посвящена разработке двухслойных материалов на основе эластомеров и сверхвысокомолекулярного полиэтилена (СВМПЭ) с высокой адгезией между слоями с высокой прочностью, износостойкостью, низким коэффициентом трения, устойчивостью к действию отрицательных температур. Тема исследования актуальна, поскольку

новый материал может быть использован для изготовления разнообразных уплотнений подвижных и неподвижных соединений, долговечных при работе даже в условиях холодного климата.

Научная новизна работы на наш взгляд заключается в том, что соискателем установлена закономерность повышения адгезионного взаимодействия на межфазной границы раздела СВМПЭ-резина, заключающейся в образовании химических связей между СВМПЭ и резиной за счет введения вторичного ускорителя вулканизацииДФГ.

Диссертация, изложенная на 149 страницах машинописного текста и содержащая 48 рисунков и 21 таблицы, Состоит из введения, 5 глав, заключения, и списка цитируемой литературы, включающего 145 наименований.

Во введении соискателем подчеркнута актуальность выбранного направления исследований, формулируется цель и задачи работы, отражены научная новизна, практическая значимость и основные положения, выносимые на защиту.

В первой главе «Литературный обзор» проведен анализ литературных данных по способам модификация эластомерных материалов, в том числе и поверхностной, по проблемам совмещения эластомеров со сверхвысокомолекулярным полиэтиленом. Основной вывод из заключения к обзору литературы о зависимости свойств двухслойных материалов от адгезионного взаимодействия между соединяемыми материалами, которое может быть увеличено как поверхностной обработкой полимеров, так и введение активных добавок, подтверждает актуальность обсуждаемой работы.

Во второй главе «Объекты и методы исследования» подробно описан обширный спектр современных методов исследования как эксплуатационных, так и структурных свойств полимерных композиционных материалов. Рассмотрение этого раздела диссертационной работы позволяет сделать однозначный вывод о достоверности полученных результатов.

В третьей главе «Взаимодействие эластомеров со сверхвысокомолекулярным полиэтиленом» соискатель изложены результаты исследования адгезии между СВМПЭ и резиновыми смесями на основе бутадиен-нитрильного, изопренового и бутадиен-стирольного каучуков, изготовленных по одинаковой рецептуре. При исследовании вулканизатов резиновых смесей показано, что их свойства улучшаются при введении дополнительно к каптаксу вторичного ускорителя вулканизации дифенилгуанидина (ДФГ). Наиболее существенно улучшаются вулканизационные характеристики резиновых смесей при введении 0,3 мас. ч. ДФГ, но происходит снижение прочности вулканизатов, особенно на основе каучуков БНКС и СКС-30, что автор объясняет перевулканизацией вследствие одинакового времени вулканизации образцов.

Для оценки адгезионных взаимодействий двухслойные образцы были изготовлены путем горячего прессования резины с СВМПЭ (155 °С, 30 мин, давление 9 МПа). Установленное увеличение адгезии между СВМПЭ и резиной при повышении активности марок техуглерода объясняется интенсивностью адсорбции макромолекул СВМПЭ на поверхность частиц техуглерода, а наблюдаемое разрушение двухслойного материала по границе взаимодействия материалов объясняется недостаточной прочностью адсорбционных сил. Это подтверждается отсутствием существенной разницы на микрофотографиях надмолекулярной структуры межфазной границы между СВМПЭ и эластомерами в зависимости от типа каучука и активности наполнителя.

Для двухслойных образцов, резиновые смеси в которых содержали ДФГ, адгезионное взаимодействие увеличивается значительно, так для смеси на основе БНКС показатель возрастает от 56 до 148 Н/см, а расслоение образцов носит комбинированный характер или разрыв происходит по резине (при дозировке ДФГ 0,3 мас. ч.). Наблюдаемое явление объясняется образованием на границе эластомерной матрицы и СВМПЭ, плотно приближенных друг к другу под действием высокого давления и температуры, сульфидных связей между макромолекулами каучука и полиэтилена.

Обнаруженное изменение структуры низкотемпературных сколов двухслойных образцов в области межфазных границ методом РЭМ автор объясняет образованием мелкосферолитной структуры граничного слоя СВМПЭ в присутствииДФГ в составе резиновой смеси.

В четвертой главе предпринята попытка использовать полученные результаты о влиянииДФГ на адгезионную прочность для разработки двухслойного материала на основе промышленно выпускаемой резины В-14 и СВМПЭ. Высоконаполненная резина В-14 широко применяется для изготовления уплотняющих и демпфирующих устройств, благодаря сочетанию удовлетворительной морозостойкости и маслобензостойкости и повышенной стойкости к износу, а в рецептуре резиновой смеси содержитсяДФГ. Известно также, что модификация резины В-14 сверхвысокомолекулярным полиэтиленом существенно повышает ее износостойкость и агрессивностойкость.

В работе представлены данные о дополнительной объемной модификации резиновой смеси рецептуры В-14 путем предварительного введения порошкообразного СВМПЭ. Показано, что оптимальный комплекс свойств достигается при введении 15-20 мас. ч. СВМПЭ. Дополнительно к общепринятым показателям проведено измерение коэффициента линейного температурного расширения (КЛТР) при температуре от минус 40 до плюс 60°C. Это очень важный показатель для эксплуатации двухслойных конструкций, поскольку напряжения, возникающие в материале из-за разности КЛТР при больших температурных перепадах, приводят к изменению первоначальных линейных размеров изделия и преждевременному расслоению. Установлено, что при введении в резиновую смесь 20 мас. ч. СВМПЭ коэффициенты линейного температурного расширения выравниваются вероятнее всего за счет армирующего эффекта от введения СВМПЭ.

Исследование адгезионных свойств двухслойных материалов на их основе модифицированной резины и СВМПЭ методом расслоения показало, что увеличение адгезионной прочности происходит при введении в резиновую смесь 5-10 мас. ч. СВМПЭ, а затем начинается снижение показателя, но во всех

случаях наблюдается когезионное разрушение контакта. Автором предпринята попытка объяснить полученные результаты влиянием ДФГ на образование сульфидных связей на границе взаимодействия между СВМПЭ и резиной В-14 и изменение надмолекулярной структуры СВМПЭ в области межфазной границы на мелкосферолитную.

В этой же главе показана возможность поверхностного модифицирования резины на основе каучука БНКС-18 путем нанесения тонкого защитного покрытия из СВМПЭ. Для этого была разработана новая технология нанесения покрытия с предварительной частичной вулканизацией резиновой смеси. При предварительной вулканизации образцу одновременно придается форма, затем образец вынимается из прессформы и покрывается порошкообразным СВМПЭ. После этого образец вновь помещается в прессформу, и процесс вулканизации доводится до конца. В этом случае нет потери порошка СВМПЭ в виде облоя, а благодаря тому, что температура плавления различных марок СВМПЭ (125-135°C) ниже температуры вулканизации резин (143-180°C), порошок СВМПЭ переходит в высокоэластичное состояние и образует равномерную пленку на поверхности резины.

Исследование резин, покрытых тонкой пленкой СВМПЭ, на стойкость к абразивному воздействию показало, что износостойкость резиновых образцов увеличивается в 1,4-5,0 раз в зависимости от продолжительности предварительной вулканизации, а оптимальным временем предварительной вулканизации являются 4-6 мин. Этого времени достаточно для нанесения равномерного микропокрытия из СВМПЭ на поверхность и обеспечения высокой адгезии пленки СВМПЭ к эластомерной матрице, что способствует повышению стойкости к абразивному износу и твердости при сохранении физико-механических показателей резины.

**В пятой главе** представлены опытно-промышленные испытания изделий из разработанных двухслойных материалов на автомобилях и оборудовании предприятий Республики Саха (Якутия) (АО «Водоканал» г. Якутска, ФКУ СИЗО-1 УФСИН). В частности, разработаны амортизационные втулки

для автомобиля Toyota Ipsum, поршень для насоса АН-2/16 в котельной ФКУ СИЗО-1 УФСИН. Также разработаны сайлентблоки для автомашины Toyota Land Cruiser 80, резиновые уплотнители для хлораторов, полумуфт центробежного насоса для предприятия АО «Водоканал» с тонким защитным покрытием из СВМПЭ. Результаты испытаний показали повышение срока службы разработанных изделий в 1,5-6,0 раз, подписаны 3 акта внедрения.

В разделе «Заключение» автором сделаны вполне обоснованные обобщения выводы, что позволяет оценить работу как завершённое научное исследование, в котором соискателем решены все поставленные задачи.

По результатам исследования опубликовано 14 научных работ, включающих 3 статьи в изданиях, рекомендованных ВАК Минобрнауки России, 2 статьи в журналах, индексируемых в наукометрических базах данных Web of Science и Scopus, 7 публикаций в сборниках трудов конференций и 2 патента РФ.

По диссертационной работе имеются следующие замечания:

1. В выводах и научной новизне говорится о возможности присоединения серы к СВМПЭ, но в литературном обзоре вопросу взаимодействия серы с полиэтиленом и влиянию на процесс ускорителей уделено крайне малое внимание. Кроме того, в литературном обзоре в разделе «Анализ совместимости эластомеров с СВМПЭ» содержатся повторы описанных выше особенностей адгезии.

2. Во втором пункте новизны говорится об установлении зависимости свойств двухслойного композита от параметров процесса формирования вулканизационной сетчатой структуры резины, хотя никаких параметров сетки не приводится.

3. При анализе ИК-спектров образцов межфазной границы не нужно доказывать факт раскрытия кольца серы в присутствии ДФГ, это общеизвестно и давно доказано, а вот подтверждения факта образования связи молекулами каучука и СВМПЭ этот метод не предоставляет. Кроме того, не корректна фраза: сера разрушает двойные связи (стр. 78).

4. В автореферате таблица 1, в которой объединены данные таблиц 3.1 и 3.3 диссертации, названа «Свойства эластомеров...», но приводятся свойства вулканизатов на основе исследованных эластомеров.

5. Хотелось бы увидеть результаты ОДС, поскольку материал используется в качестве уплотнителя.

6. Абзацы 2 и 3 научной новизны соответствуют практической значимости

Сделанные замечания ни в коей мере не снижают высокой оценки проведенных исследований и не уменьшают принципиальной значимости полученных результатов.

Диссертация логически выстроена, написана научным языком и читается с интересом. Основные результаты диссертации прошли апробацию на конференциях различного уровня.

Автореферат полностью соответствует структуре и содержанию диссертационной работы.

Материалы диссертации представляют существенный интерес для исследователей, работающих в области химии и физико-химии высокотемпературных термопластичных полимеров. Результаты исследования имеют важное научное и практическое значение и могут представлять интерес для таких организаций как РХТУ им. Д.И. Менделеева, ИВС РАН, ИХФ им. Н.Н. Семенова РАН, ИСПМ им. Н.С. Ениколопова РАН, ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ, ОАО "Институт пластмасс имени Г.С. Петрова" и др.

По своей актуальности, объему экспериментального материала, теоретическому уровню, научной и практической значимости диссертационная работа Дьяконова Афанасия Алексеевича на тему: «Разработка двухслойных материалов на основе сверхвысокомолекулярного полиэтилена и эластомеров» на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.16.09 - Материаловедение (в машиностроении) представляет собой законченную научно-исследовательскую работу, содержащую решение важ-

ной задачи разработки технологии новых полимерных композиционных материалов с высоким комплексом физико-механических и эксплуатационных свойств, имеющего важное народнохозяйственное значение. Достоверность и надежность полученных результатов базируется на использовании комбинаций различных физико-химических методов, дающих достаточно объективную информацию о характере исследованных явлений и не вызывают сомнений.

Содержание диссертации соответствует п. 9 действующего «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства РФ № 842 от 24 сентября 2013 г., и паспорту специальности 05.16.09 - Материаловедение (в машиностроении) по пунктам: п.1. Теоретические и экспериментальные исследования фундаментальных связей состава и структуры материалов с комплексом физико-механических и эксплуатационных свойств с целью обеспечения надежности и долговечности материалов и изделий; п. 2. Установление закономерностей физико-химических и физико-механических процессов, происходящих на границах раздела в гетерогенных структурах; п.5. Установление закономерностей и критериев оценки разрушения материалов от действия механических нагрузок и внешней среды; п.6. Разработка и совершенствование методов исследования и контроля структуры, испытание и определение физико-механических и эксплуатационных свойств материалов на образцах и изделиях; п. 10. Разработка покрытий различного назначения (упрочняющих, износостойких и других) и методов управления их качеством.

По характеру постановки цели и задач, использованным подходам к экспериментальным исследованиям и анализу результатов работа отвечает отрасли наук «технические», а её автор, Дьяконов Афанасий Алексеевич, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 05.16.09 - Материаловедение (в машиностроении).

Официальный отзыв ведущей организации обсужден и одобрен на расширенном семинаре кафедр «Технология переработки эластомеров» и



«Технология пластических масс» ФГБОУ ВО «КНИТУ», протокол № \_4\_, от  
«\_30\_» октября 2019 г.

д.т.н., профессор,

заслуженный деятель науки РФ, РТ,

Лауреат Государственной премии РТ,

ФГБОУ ВО «Казанский национальный

исследовательский технологический университет»

Заведующий кафедрой «Химия и технология

переработки эластомеров»

Вольфсон Светослав Исаакович

« 5 » 11 2019 года

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение выс-  
шего образования «Казанский национальный исследовательский технологи-  
ческий университет» (ФГБОУ ВО «КНИТУ»)

420015, Российская Федерация, Республика Татарстан,

Казань, ул. К.Маркса, 68

E-mail : [svolfson@kstu.ru](mailto:svolfson@kstu.ru)

<http://www.kstu.ru>

