

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу

Проценко Александра Евгеньевича «Повышение прочностных свойств стеклопластика путем регулирования процесса отверждения», представленной на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.16.09 – Материаловедение (в машиностроении)

1. Актуальность темы. Полимерные композиты применяются во всех отраслях машиностроения. Высокая прочность и низкий вес обуславливают широкое использование этих материалов для различных приложений. Особое место при их разработке занимает вопрос формирования толстостенных композитов, так как процесс отверждения осложняется затрудненной теплопередачей внутри материала и значительной экзотермичностью реакции, что, в свою очередь, приводит к неравномерному распределению теплового поля по толщине материала. Вышеперечисленные факторы способствуют тому, что слои стеклопластика отверждаются неравномерно, тем самым обеспечивая образование внутренних напряжений и снижая прочность материала.

Таким образом, возникает необходимость контроля и регулирования технологических параметров формуемого композита, а также поиск путей решения обозначенных проблем. Значительную перспективу в данном направлении открывает использование метода диэлектрической спектроскопии (ДЕА), основанного на регистрации вольтамперных характеристик при пропускании тока через диэлектрик. Несмотря на определенный опыт изучения данного подхода к анализу процессов отверждения, накопленный к настоящему времени и описанный в научно-технической литературе, актуальным представляется развитие научных основ проведения контроля с помощью ДЕА, разработка методик, а также интерпретации полученных данных.

На основании вышеизложенного очевидна необходимость проведения новых исследований в данной области, что определяют актуальность темы диссертации.

2. Научная новизна. В диссертации А.Е. Проценко:

- представлена методика определения точки гелеобразования связующего непосредственно в процессе отверждения по диэлектрическим спектрам;
- представлен механизм образования анизотропии прочностных свойств в многослойном стеклопластике, вызванной неоднородностью температурного поля по толщине материала и, как следствие, неравномерным отверждением.
- предложена и реализована методика управления процессом отверждения с помощью модификаторов (катализаторов или ингибиторов), обеспечивающих

регулирование скорости отверждения связующего во всем объеме стеклопластика;

- описаны закономерности влияния модификаторов на структуру и свойства стеклопластика.

3. Оценка обоснованности и достоверности научных положений, выводов и рекомендаций. Достоверность результатов исследования обусловлена логичностью постановки его задач, использованием апробированных методов механики разрушения, физико-химической кинетики, термоанализа, методов статистического анализа и обработки экспериментальных данных; воспроизводимостью экспериментальных данных, полученных различными независимыми методами, привлечением современных, преимущественно стандартизованных и взаимно дополняющих друг друга экспериментально-аналитических методов и испытаний, применением сертифицированных приборов и оборудования. Полученные в настоящей работе результаты не противоречат данным других авторов, что подтверждает обоснованность положений, выносимых на защиту и основных выводов.

4. Научная и практическая значимость. Основной научной значимостью следует считать разработанную в диссертации методику управления структурой и свойствами стеклопластика посредством ввода ингибитора или катализатора отверждения. Установлены закономерности влияния модификаторов на структуру матрицы композита.

К практической значимости диссертационного исследования следует отнести предложенную методику определения точки гелеобразования матрицы стеклопластика с помощью метода ДЕА, которая позволяет фиксировать данный физический процесс непосредственно во время формования материала в любой его точке.

На основе проведенных исследований разработан способ получения слоистого пластика с повышенными физико-механическими характеристиками и пониженной анизотропией прочностных свойств (патент РФ № 2569537).

5. Анализ содержания диссертации. Диссертация включает в себя введение, пять разделов, заключение, двух приложений; изложена на 134 страницах машинописного текста, содержит 57 рисунков, 29 таблиц, список литературы состоит из 183 наименований.

Во введении показана актуальность темы диссертационной работы, сформулированы цель и задачи исследований, определены научная новизна и практическая ценность полученных результатов.

Первая глава диссертации посвящена анализу литературных источников, отражающих результаты исследований процессов формования и

модификации стеклопластиков. Представлена классификация методов модификации полимерных матриц.

Показана связь объемной усадки эпоксидного олигомера с возникновением внутренних напряжений в отвержденном изделии.

Во второй оригинальной главе представлены материалы и методы исследования, используемые в ходе выполнения диссертационной работы. Приводится обоснование выбора стеклопластика и метода его формования. Представлена методика определения анизотропии прочности материала на основе метода определения предела прочности при статическом изгибе путем приложения нагрузки к противоположным сторонам соседних образцов.

Третья оригинальная глава посвящена исследованию неізотермического процесса отверждения эпоксидного связующего. Экспериментально установлено, что минимум на графике зависимости производной тангенса угла диэлектрических потерь от времени при частоте электромагнитных колебаний 10 кГц соответствует точке гелеобразования.

Рассмотрены ингибиторы и катализаторы процесса отверждения различной природы. На основе данных исследований энергии активации рассматриваемых соединений были выбраны эффективные ингибитор и катализатор отверждения эпоксидного связующего. В качестве ингибитора отверждения – хлорид никеля, в качестве катализатора – 2-метилимидазол. Рассмотрены механизмы их действия.

Четвертая оригинальная глава посвящена описанию результатов экспериментальных исследований закономерностей влияния ингибитора и катализатора на структуру и свойства стеклопластика. При исследовании для оценки процесса отверждения по толщине материала использовался метод ДЕА. Обнаружено, что неравномерный обогрев препрега приводит к разнородности значений предела прочности при статическом изгибе и твердости, также выявлена неоднородность надмолекулярной структуры матрицы по толщине стеклопластика. На основе данных диэлектрических спектров была разработана методика расчета необходимого количества модификаторов для введения в слои препрега для достижения условий одновременного гелеобразования по всему объему препрега.

Исследование физико-механических свойств стеклопластиков показало, что ингибитор является более эффективным модификатором. При этом прочность при изгибе, полученного материала, возросла на 12,7 %, анизотропия прочности снизилась на 7,7 %, предел прочности при сжатии и растяжении возрос на 26 % и 13,7 %.

Показано, что использование ингибитора способствует уменьшению размеров фибрилл, а введение катализатора приводит к переходу к смешанной

надмолекулярной структуре, «имеющей фибриллярный характер с центрами кристаллизации по сферолитному типу».

В пятой оригинальной главе приведена методика получения стеклопластика с улучшенными физико-механическими свойствами. Представлен способ получения слоистого пластика, основанного на том, что многослойный препрег разбивается на несколько пакетов, между которыми выкладываются слои препрега содержащие ингибитор. В результате происходит первоочередное отверждение пакетов с последующим отверждением ингибированных прослоек.

Предложенный способ также опробован на стеклопластике, модифицированном смесью углеродных нанотрубок и аморфного углерода. В обоих случаях наблюдается увеличения предела прочности при изгибе, сжатии, растяжении, твердости, а также снижается анизотропия прочностных свойств. Использование данной методики способствует переконфигурации структуры матрицы стеклопластика.

В заключении приведены основные выводы по работе, а также отражены аспекты практического использования результатов проведенных исследований на производстве и в учебном процессе.

Содержание оппонируемой диссертации соответствует паспорту специальности 05.16.09 – Материаловедение (по отраслям). Автореферат написан лаконично, технически грамотно и полностью отражает материалы диссертации.

Основные результаты диссертации доложены на 11 научных конференциях и симпозиумах. По материалам диссертации опубликовано 15 работ, в том числе 3 в изданиях, рекомендованных ВАК; получен 1 патент на изобретение. Кроме того, представлены акты о внедрении, подтверждающие востребованность результатов, полученных в диссертационном исследовании.

6. Замечания. По работе имеются следующие замечания.

1. По результатам выполнения исследований в Главе 2 автор постулирует, что стеклопластик, полученный методом вакуум-автоклавного формования, обладает лучшим набором прочностных свойств, что позиционируется как научно-обоснованный выбор. Такая формулировка, конечно, имеет право на существование, но обязывает к проведению большего объема исследований и более глубокой их систематизации.
2. В работе достаточно часто встречается формулировка «фибрилярный характер структурных образований с центрами кристаллизации по сферолитному типу». Во-первых, не совсем очевидно, что именно тип сформировавшейся надмолекулярной структуры оказывает решающее влияние на изменение свойств полимера. Во-вторых, не очень понятно, как у

фибриллярных образований возникают сферолитные центры кристаллизации. Кроме того, при описании РЭМ-фотографий автор предлагает рассмотреть в них аморфную структуру, хотя известно, что по микрофотографиям установить степень кристалличности не представляется возможным. Наконец, на большинстве приведённых РЭМ-микрофотографий просто не видно масштабной шкалы, что крайне затрудняет восприятие представленных данных.

3. Важным результатом исследований является значительное повышение механических свойств стеклопластиков при введении нанотрубок, что в разы превышает эффект от регулирования процесса отверждения за счет введения катализаторов и ингибиторов. К сожалению, описанию и анализу этих процессов автор уделил не совсем достаточно внимания: а) не обоснован выбор количества вводимого модификатора; б) нанотрубки вводились в смеси с аморфным углеродом, поэтому не совсем очевидно, в чем заключается природа наблюдаемых изменений; в) данный результат, несомненно, достоин быть позиционирован в качестве положения, выносимого на защиту.
4. В работе говорится, что «введение ингибитора в слои между основными пакетами препрега способствует снятию внутренних напряжений, о чем свидетельствуют данные механических испытаний». К сожалению, с такой трактовкой сложно согласиться, поскольку механические испытания не являются способом измерения внутренних напряжений.
5. При подведении итогов диссертационного исследования автор говорит о снижении размеров фибрилл при использовании ингибитора отверждения. Однако в самой работе каких-либо количественных оценок размеров структурных образований не приводится, что усложняет восприятие данного заключения.
6. В работе не всегда стилистически правильно сделаны формулировки. В частности, первая задача исследований должна звучать как «Провести научно обоснованный выбор метода получения стеклопластика», а не «научно-обоснованный выбор». В разделе научная новизна не совсем корректно говорить о «научном обосновании развития анизотропии прочностных свойств», скорее «проведено описание...» либо «интерпретировано с позиции...». Кроме того, в положениях, выносимых на защиту, также лучше говорить не об «особенностях распределения», а «выявленных особенностях...», равно как и не «выявление закономерностей», а «выявленных закономерностях...».

Данные замечания носят частный характер и не влияют на суть и значимость выводов по работе и положений, выносимых на защиту положений.

7. Заключение. По уровню решенных задач, объему выполненных исследований, обоснованности выносимых на защиту положений, уровню достоверности и научной новизны полученных результатов, их значимости для науки и практики диссертация А.Е. Проценко соответствует требованиям, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата технических наук, а также п. 9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 года № 842 (с изменением на 2 августа 2016 года). Она является завершенной научно-квалификационной работой, в которой на основании выполненных автором системных исследований решена научная проблема, имеющая важное значение для отрасли полимерных композиционных материалов. Автор диссертации А.Е. Проценко заслуживает присуждения ему ученой степени кандидат технических наук по специальности 05.16.09 – материаловедение (в машиностроении).

На обработку персональных данных согласен.

Официальный оппонент

доктор технических наук, профессор

С.В. Панин

05.12.16

Панин Сергей Викторович,

ученая степень: доктор технических наук,

шифр научной специальности: 01.02.04- Механика деформируемого твердого тела,

ученое звание: профессор по специальности, профессор РАН

должность: заместитель директора по научной работе Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт физики прочности и материаловедения Сибирского отделения Российской академии наук (ИФПМ СО РАН),

адрес: 634055, г. Томск, пр-т Академический, д. 2/4,

Телефон: +7 (3822) 49-18-81,

E-mail: root@ispms.tomsk.ru

Подпись С.В. Панина удостоверяю,

ученый секретарь ИФПН СО РАН

доктор технических наук, доцент

В.С. Плешанов