

ОТЗЫВ

официального оппонента

на диссертационную работу Даниловой Сахаяны Николаевны
на тему «**Разработка композиционных материалов на основе**

**модифицированного синтетическим волластонитом
сверхвысокомолекулярного полиэтилена и технологии их формирования**»,
представленную на соискание ученой степени кандидата технических наук по
специальности 2.6.11. Технология и переработка синтетических и природных
полимеров и композитов

1. Актуальность темы. Диссертационная работа Даниловой С.Н. посвящена исследованию механизмов формирования и разработке рецептуры, а также способов получения композитов на основе СВМПЭ и синтетического волластонита, позволяющего регулировать структуру и свойства материала на стадии переработки. Решение данной проблемы является актуальной научно-технической задачей, т.к. сверхвысокомолекулярный полиэтилен в качестве морозо- и износостойкой полимерной матрицы, наполненной различными микро- и наноразмерными наполнителями, успешно применяется в машиностроении, автомобильной, горнодобывающей, химической отраслях. По этой причине работа Даниловой С.Н., посвященная созданию износостойких композитов на основе СВМПЭ, характеризуется как актуальное научно-техническое исследование.

2. Научная новизна и теоретическая значимость результатов работы заключается в следующем:

- впервые выявлена взаимосвязь условий синтеза волластонита из модельных и техногенных систем с его структурой и морфологией, со свойствами полимерных композиционных материалов (ПКМ), что позволяет направленно формировать надмолекулярную структуру матрицы композита;
- установлены закономерности повышения износостойкости ПКМ в условиях сухого трения скольжения в процессе фрикционного нагружения, заключающиеся в структурообразовании поверхностного слоя ПКМ и в протекании трибохимических реакций с дальнейшим образованием сложных структур, которые экранируют материал от дальнейшего изнашивания и обеспечивают адаптацию материала в процессе трения;
- методами электронной микроскопии, ИК-спектроскопии и атомно-силовой микроскопии зарегистрировано формирование вторичных структур на поверхностях трения ПКМ, зависящее от содержания волластонита и функционального модификатора МБТ, свидетельствующие об интенсификации трибохимических реакций с последующим структурированием.

3. Практическая значимость работы.

Разработаны рецептуры новых материалов конструкционного назначения на основе СВМПЭ, модифицированных синтетическим волластонитом и органическим соединением, с улучшенными трибомеханическими характеристиками для эксплуатации в экстремальных условиях. Проведены испытания разработанных материалов в качестве шайбы упорного шарнира поворотного кулака (цапфы) фургона УАЗ (акты внедрения в ООО «Вариант Плюс» и СТО «AvtoBaza» свидетельствуют о повышении ресурса деталей автотранспорта в 1,5-2 раза по сравнению со штатными).

4. Обоснованность научных положений, выводов, рекомендаций и достоверность полученных результатов. Достоверность результатов исследования и обоснованность научных положений и выводов не вызывает сомнений, и обеспечена применением современных методов исследования полимерных материалов (рентгенофазовый анализ, растровая электронная микроскопия, ИК-спектроскопия, дифференциальная сканирующая калориметрия) и подтверждается большим объемом экспериментальных данных, корректностью постановки задач исследования. Дополнительно, достоверность подтверждается апробацией материалов диссертации на многочисленных конференциях и семинарах.

5. Структура и содержание работы

Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения, списка литературы из 229 источников и 7 приложений (патенты, акты внедрения). Основной текст диссертации содержит 175 страниц, проиллюстрирован 74 рисунками и 14 таблицами.

Во **введении** показана актуальность диссертационной работы, степень разработанности темы, цель и задачи работы, научная новизна, практическая ценность, связь работы с государственными программами и НИР, методология и методы исследования, положения, выносимые на защиту, достоверность результатов, апробация работы; приведены публикации по работе, охарактеризован личный вклад автора, описана структура диссертации.

В **первой** главе приведен обзор литературных источников, в котором отражены основные сведения о свойствах СВМПЭ и результатах исследований процессов его изнашивания, современные тенденции в технологии получения полимерных композитов. Анализируются различные способы повышения эксплуатационных характеристик полимерных композитов в зависимости от формы и природы используемых наполнителей. Обоснован выбор типа используемых наполнителей для эффективной структурной модификации СВМПЭ.

Второй раздел является методическим. Описывает характеристики объектов и методики исследований, технологии синтеза волластонита гидротермальным и гидрохимическим методами. В качестве органического модификатора выбран МБТ (ГОСТ 739-74). Подробно описаны методы определения эксплуатационных параметров исследуемых материалов и условия испытаний.

В **третьей** оригинальной главе представлены результаты синтеза волластонита гидротермальным (при высокой температуре 220 °С) и гидрохимическим методом (при комнатной температуре 20 °С). Методами рентгенофазового анализа (РФА), ИК-спектроскопии и электронной микроскопии аттестованы фазовое и структурное состояние трех синтезированных продуктов волластонита (МВ, ВБ, мВР). Показано преимущество автоклавного синтеза, при котором формируются игольчатые и волокнистые формы частиц, отличающиеся большей структуризацией.

В **четвертой** оригинальной главе приведены результаты исследований физико-механических, трибологических и термодинамических характеристик СВМПЭ-композитов, наполненных различными типами синтезированного волластонита. Проведен сравнительный анализ прочностных характеристик композитов (модуль упругости, предел прочности, удлинение) и трибологических (коэффициент трения, скорость износа) различных композитов в зависимости от содержания (0,5-20 мас. %) волластонита. Показано, что синтезированный волластонит является эффективным модификатором СВМПЭ, позволяющим повысить механические и трибологические

характеристики. Определены оптимальные концентрации волластонита, а именно 1-2 мас. %.

В **пятой** оригинальной главе приведены результаты исследований по модификации СВМПЭ органическим наполнителем МБТ в сочетании с введением волластонита и без него. Показано, что использованные микрочастицы МБТ формируют на поверхности трибосопряжения армирующий трибослой, что сопровождается снижением коэффициента трения на 42%. Методами РФА и ИК-спектроскопии аттестованы процессы окисления композитов «СВМПЭ-МБТ», и показано, что МБТ способен образовывать пленку на поверхности контртела за счет адсорбции, взаимодействуя с металлом контртела.

Комплексное модифицирование СВМПЭ введением МБТ и волластонита (МВ и ВБ) способствует существенному улучшению деформационно-прочностных и трибологических свойств композитов (износ уменьшается в 6 раз для обоих типов волластонита). Модуль упругости увеличивается на 51%, прочность при растяжении на 35% для «МБТ-МВ» по сравнению с ненаполненным СВМПЭ. Для системы «МБТ-ВБ» повышение указанных характеристик на 59% и 21%, соответственно. Увеличение содержания микрочастиц МБТ определяет диспергирование волластонита, приводящего к улучшению межфазного взаимодействия.

Все оригинальные главы завершаются частными выводами.

В **заключении** приведены основные выводы, полученные в результате выполнения диссертационной работы.

6. Замечания по диссертационной работе.

1. На стр. 46 диссертации приведено описание каптакса (2-меркаптобензтиазола, МБТ), использованного в качестве наполнителя-модификатора. Однако ни РЭМ-фотографий, ни размерной характеристики данного наполнителя не приведено. Это крайне затрудняет последующее восприятие результатов трибологических исследований СВМПЭ-композитов, наполненных данным типом микрочастиц (Глава 5). Кроме того, данный наполнитель, как указано на стр. 46, имеет температуру плавления 179 °С, в то время как спекание СВМПЭ проводили при температуре 175 °С (стр. 48). Представляло интерес провести горячее прессование при температуре выше плавления МБТ для интенсификации процессов структурообразования полимерных композитов.

2. На стр. 52 текста диссертации указано, что «исследования в СЭМ проводят в вакууме для того, чтобы однопучковый пучок электронов, не рассеиваясь и не контактируя со стенкой прибора взаимодействовал с исследуемым материалом». Соискатель видимо забыла, что среда вакуума, прежде всего является способом обеспечения возможности распространения пучка электронов. Кроме того, на стр. 68 на рис. 31 размер частиц почему-то отложен в %?

3. На стр. 77 автор указывает, что «за счет переноса нагрузки от матрицы к волокну наблюдается упрочнение композиционного материала с увеличением деформационных характеристик полимера». При этом делается ссылка на источник [171]. Во-первых, повышение прочностных свойств, как правило, сопровождается снижением деформационных характеристик. Во-вторых, в источнике [171] обсуждается влияние длинных волокон, в то время как использованный в данном исследовании волластонит, скорее следует классифицировать как порошок, который, к тому же, характеризуется пористой структурой. Более того, на стр. 123 волластонит уже позиционируется как нанонаполнитель; однако механизмы упрочнения и роль

армирующих волокон миллиметровой и нанометровой длины в полимерных композитах различны.

4. На стр. 79 текста диссертации автор пишет: «образование мелких сферолитов с различными по размеру структурными элементами». Не совсем понятно, что под этим подразумевается. Кроме того, на стр. 81 при описании процесса изнашивания указано: «наблюдается наличие бороздок, образующихся в результате пластической деформации с последующим нарастанием механических гистерезисных потерь в приповерхностном слое полимера». Не совсем понятно, на основании каких экспериментальных данных в обсуждение вводится термин «гистерезисные потери»?

5. На стр. 105 текста диссертации, в частности на рис. 58, при обсуждении аспектов повышения износостойкости помимо термина «вторичная структура» фигурируют микронапряжения. Во-первых, в работе исследований по оценке микронапряжений не проводилось. Во-вторых, активно обсуждаемые в диссертации аспекты трибоокисления, идентифицируемые по данным ИК-спектроскопии, почему-то не нашли отражения на предложенной схеме (приведенной на рис. 58), несмотря на то, что далее на рис. 59 они наглядно проиллюстрированы.

6. На стр. 109 текста диссертации указано: «из-за повышения жесткости материала показатели пластичности и прочность при растяжении несколько снижаются». Во-первых, не понятно, о каком материале идет речь? Во-вторых, жесткость является параметром, связанным с модулем упругости; почему в этом случае снизилась прочность? В-третьих, что подразумевается под показателями пластичности?

7. В работе в рамках обсуждения причин повышения износостойкости основное внимание уделено аспектам армирования поверхностного трибослоя СВМПЭ-композитов частицами наполнителей. При этом используется термин «вторичная структура» («вторичные структуры»). Однако, четкого определения данного термина в понимании автора в работе не дано, в то время как механизм формирования вторичных структур заметно отличается для разных типов и содержания наполнителей. Кроме того, помимо трибослоя на поверхности полимерного композита необходимо анализировать пленку переноса на поверхности стального контртела, поскольку именно с ней происходит взаимодействие при плоскостном трибоконтакте, в том числе вызывающее/подавляющее развитие процессов трибоокисления, структурирования трибослоя в направлении скольжения, формирования «строчечных» структур и борозд и т. д.

Указанные замечания имеют частный характер и не отражаются на сути защищаемых положений и выводов, а также и не влияют на общую высокую оценку диссертации.

7. Оформление диссертации. Диссертация оформлена в соответствии с требованиями ВАК, предъявляемым к кандидатским диссертациям (ГОСТ Р 7.0.11-2011). Материал диссертации изложен последовательно и логично грамотным техническим языком. **Автореферат** диссертации соответствует её содержанию.

8. Публикации по работе. Результаты исследований полностью отражены в публикациях автора, среди которых 8 статей с определяющим вкладом автора в изданиях, входящих в перечень ВАК, а также 5 статей в журналах, индексируемых в наукометрических базах WoS и Scopus. Получено 3 патента РФ и 1 Евразийский патент. Результаты широко обсуждены и апробированы на российских и международных конференциях, симпозиумах.

9. Соответствие паспорту специальности. Диссертационная работа по своим

целям, задачам, содержанию, методам исследования и научной новизне соответствует паспорту специальности 2.6.11 «Технология и переработка синтетических и природных полимеров композитов» (п. 2,3,5,6).

10. Заключение

В целом в диссертации представлен грамотный комплексный подход к решению важной практической задачи – разработке эффективных конструкционных композитов на основе сверхвысокомолекулярного полиэтилена, модифицированного синтезированным волластонитом и органическим наполнителем, и могут быть использованы в качестве материалов для трибоузлов, работающих в экстремальных условиях эксплуатации (низкие и повышенные температуры, агрессивные среды и т.д.). Диссертация Даниловой С.Н. является завершенной научно-квалификационной работой, выполнена на высоком научном уровне, содержит новые научно обоснованные технические, технологические решения и разработки, имеющие существенное практическое значение для развития страны. Результаты выполненных исследований, составившие диссертацию, полностью опубликованы в авторитетных российских журналах и международных журналах, индексируемых в базах данных Web of Science и SCOPUS, защищены патентами. Диссертация **«Разработка композиционных материалов на основе модифицированного синтетическим волластонитом сверхвысокомолекулярного полиэтилена и технологии их формирования»** отвечает требованиям «Положения о присуждении ученых степеней» П. II.9, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата технических наук, а ее автор С.Н. Данилова заслуживает присуждения ученой степени кандидата технических наук по специальности 2.6.11. Технология и переработка синтетических и природных полимеров и композитов.

На обработку персональных данных согласен.

Официальный оппонент

доктор технических наук, профессор, профессор РАН
Панин Сергей Викторович,



ученая степень: доктор технических наук,

шифр научной специальности: 01.02.04 – Механика деформируемого твердого тела,

ученое звание: профессор по специальности МДТТ, профессор РАН

должность: заведующий лабораторией механики полимерных композиционных материалов 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 заверяю.

Ученый секретарь ИФПМ СО РАН,

кандидат физико-математических наук



Н.Ю. Матолыгина

Выход. № 05-4448
«22» 11 2023 г.
подпись 

02.11.2023