

О Т З Ы В

официального оппонента о диссертационной работе Гайнуллиной Алсу Мударрисовны на тему «Применение асфальтенов в качестве наполнителей электретных полимерных композитов», представленной на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 2.6.11. Технология и переработка синтетических и природных полимеров и композитов

Актуальность темы диссертационной работы

Полимерные материалы обладают широким спектром эксплуатационных свойств, поэтому находят разнообразное применение. К достаточно уникальным физическим свойствам некоторых полимерных материалов (активных диэлектриков) относятся их электретные свойства. Этими свойствами обладают одни из наиболее широко распространённых полимеров – полиэтилен высокого давления (ПЭВД) и полипропилен (ПП). Однако, электреты из перечисленных выше материалов уступают по стабильности многим другим электретным полимерным материалам, хотя ПЭВД, ПП и АБС-пластик с повышенной электретной стабильностью имеют большие перспективы применения. Существует несколько основных подходов к решению этой задачи, среди которых выделяется создание композитных материалов, содержащих в своем составе неорганические компоненты. Существуют научные разработки, относящиеся к увеличению электретной стабильности полиолефинов путем создания композитов, в особенности с наполнителями в виде диоксида кремния (аэросила). Однако, добавление, например, аэросила в полиэтилен приводит к увеличению стоимости продукции. Выбор диссертантом дешёвых, широко доступных, наполнителей в виде высокомолекулярных компонентов нефти - асфальтенов, несомненно оправдан, что связано с особенностями их структуры и свойств. Диссертационная работа Гайнуллиной А. М. посвящена комплексному подходу к выявлению механизмов релаксации электретного состояния в композитных материалах, изготовленных на основе матриц из ПЭВД, ПП и АБС-пластика, наполненных частицами асфальтенов и монтмориллонита. Выбранное направление исследования представляет собой дальнейшее развитие и углубление знаний о механизмах формирования электретного состояния в полимерах и композитах на их основе и является, несомненно, актуальным.

Цель и задачи, поставленные и решаемые в диссертационной работе, состоят в получении асфальтенов и модифицированных асфальтенов для создания полимерных

композиционных материалов с повышенными электретными свойствами; в комплексном исследовании влияние наполнителей на эксплуатационные свойства полученных композиций. Поставленные цель и задачи являются, безусловно, важными как с научной, так и с практической точек зрения. Поэтому актуальность темы диссертационной работы Гайнуллиной А. М. не вызывает сомнений.

Краткое рассмотрение содержания диссертации

Диссертация состоит из введения, 3 глав, выводов, списка литературы из 215 наименований и приложения. Работа изложена на 150 стр., включает 26 таблиц, 39 рисунков.

Остановимся на краткой характеристике содержания отдельных глав.

Во введении обоснованы актуальность выбранного направления исследования; сформулированы цель и задачи исследования; отмечены научная новизна, теоретическая и практическая значимость полученных результатов, выносимых на защиту научных положений и основных результатов; обоснована достоверность результатов работы; описаны структура и объём диссертации; приведены сведения об апробации результатов работы и личном вкладе автора.

В главе 1 выполнен обзор литературы, посвящённый анализу имеющихся научных результатов по изучению полимерных композиционных материалов с добавлением асфальтенов, структурным особенностям таких гетерогенных соединений. Представлен анализ литературы по теме изучения физико-механических, температурных свойств композиций полимер-асфальтены. В соответствии с целью и задачами работы основное внимание при анализе литературных источников в обзоре направлено на электретное состояние в полиолефинах и композитах на их основе. Рассмотрены основные характеристики, механизмы образования и стабильности электретного состояния.

Выполненный анализ литературы позволил правильно и обоснованно сформулировать научные и прикладные задачи и явился базой для последующего обоснования и развития научной стороны диссертационной работы. Автор тщательно изучил литературу по перечисленным выше вопросам, о чем свидетельствует достаточно обширный список цитируемой литературы (215 наименований). Кроме того, во всех главах диссертации автор при необходимости приводит ссылки на литературные источники, что делает многие заключения более обоснованными. Из замечаний по обзору литературы следует отметить отсутствие сведений об электретных свойствах АВС-пластика.

В главе 2 содержится описание объектов, методов исследования и методик получения наполнителей и композиционных материалов «полимер – наполнитель». Четко и

последовательно в работе изложены стадии получения и модификации наполнителей, получения полимерных композиций, плёнок и пластин методом формования. Также заслугой автора является значительное количество методов испытаний, представленных в работе, направленных на исследование структуры, физико-механических и электретных свойств. Совокупность экспериментальных методик и методов исследования для решения поставленных перед диссертантом задач обеспечивает необходимую для квалификационной работы надежность и достоверность представленных в ней результатов.

В третьей главе можно выделить две части.

В первой части приводятся и обсуждаются результаты исследований по созданию дисперсных наполнителей на основе нефтяных компонентов, результаты и технологии получения композитов с матрицами ПЭ, ПП и АБС-пластик, результаты исследования электретных, физико-механических и термических свойств этих композитов. Следует отметить тщательность подготовки, модификации и исследования свойств наполнителей - асфальтена и сульфированного асфальтена. Однако, при оценке структуры и свойств наполнителей не вполне чётко изложено, какие спектральные коэффициенты и по каким методикам были рассчитаны интенсивности полос поглощения в ИК спектрах (табл.3.3. стр.71). Автор обоснованно, опираясь на научные источники, определяет выбор концентрации наполнителей – (2,5; 5; 7,5%). В работе получен общирный экспериментальный материал, относящийся к изменению потенциала поверхности полимерных композиций, наполненных высокомолекулярными нефтяными компонентами. В диссертации проанализированы различные возможные механизмы улучшения электретных свойств. Интересен тот факт, что введение углеродсодержащих наполнителей (асфальтенов) до 7,5% не приводят к увеличению проводимости.

Важным результатом является показанное в работе повышение термостойкости полимерных композиций при добавлении сульфированных асфальтенов (на ~40°C для ПЭ и на ~60 °C для ПП) за счет их большей устойчивости к термодеструкции. Автор объясняет этот эффект экранирующим действием наполнителей от теплового воздействия. Объяснение этому эффекту выглядело бы более обосновано, если были бы указаны температурные характеристики компонентов – теплопроводность и теплоёмкость.

Во второй части наполнителем полимерных матриц - ПЭ, ПП, АБС-пластика являлся монтмориллонит (ММТ) в количестве 2 и 4 массовых процентов. И при использовании этого наполнителя автор выделяет два типа ловушек - мелкие и глубокие, определяющие

электретные свойства композитов. Указано на то, что зависимости изменения потенциала, напряжённости электрического поля и эффективной плотности заряда от времени носят экспоненциальный характер. Здесь следует сделать замечание, что это утверждение было бы легко подтвердить, преобразовав систему координат (рис.3.21-3.23). Автор, как и в случае наполнителей-асфальтенов анализирует различные возможные механизмы улучшения электретных свойств. В работе на основе большого количества экспериментальных результатов композиций полимеров с ММТ показано, что введение частиц наполнителя в полимеры способствует повышению их электретных характеристик. Наибольший эффект наблюдается при введении 2,0 и 4,0 мас.% ММТ в ПП (повышение потенциала поверхности в 2 и 2,5 раза соответственно на 30-ые сутки хранения относительно исходного образца) и при наполнении АБС-пластика 2,0 и 4,0 мас.% ММТ (потенциал поверхности повышается в 3,5 и 1,7 раза соответственно). Основным механизмом изменения электретных характеристик при добавлении ММТ автор считает появление в материале новых глубоких ловушек. Также наблюдается некоторое повышение термостойкости композиций с наполнителем ММТ.

Выводы по работе убедительно показывают научную и практическую важность ее результатов.

Достоверность полученных результатов

Полученные в работе данные обосновываются и подтверждаются: применением правильно выбранных, как методологических подходов, так и методов исследования; соответствием полученных результатов существующим представлениям в области исследований структуры и свойств полимеров и композитов на их основе.

Научная новизна работы

Научные результаты работы могут быть кратко сформулированы следующим образом: разработана технология процесса формования и проведено комплексное исследование структуры и свойств композиционных материалов с использованием дешёвых и доступных наполнителей-асфальтенов. Обнаружено повышение уровня термической стабильности электретных свойств полимерных матриц (полиэтилена, полипропилена и АБС-пластика) при введении высокомолекулярных нефтяных компонентов и предложен механизм, определяющий изменение этих свойств. Установлено увеличение термостойкости полимерных матриц (полиэтилена, полипропилена и АБС-пластика) при введении сульфированных асфальтенов. Разработанные подходы к получению новых композитов расширяют теоретическую базу в области создания материалов, обладающих комплексом требуемых функциональных свойств.

Практическая значимость работы Практические результаты работы, прежде всего, определяются тем, что получены доступные и недорогие наполнители для полимерных композиционных материалов и разработаны технологии получения полимерных композиционных материалов с улучшенными электретыными и тепловыми свойствами. Показана возможность использования разработанного материала из ПЭВД с 7,5 мас.% асфальтенов.

Основные вопросы и замечания:

1. Автор считает, что основной причиной увеличения электретыных свойств композитов ПЭ-асфальтены, ПП-асфальтены при содержании наполнителя 7,5% является появление новых энергетических ловушек на границе раздела фаз «полимер-наполнитель», с более высокой энергией захвата. Можно ли оценить значение этой энергии (глубину потенциальной ямы)? И чем можно объяснить тот факт, что при меньших концентрациях наполнитель попадает в ловушки с более низкой энергией захвата?
2. Можно отметить некоторую некорректность при анализе механических свойств (прочности) полимерных композиционных материалов. Все испытываемые материалы (за исключением АБС-пластика) перед разрывом подвергаются ориентационной вытяжке на несколько сот процентов. Это значит, что происходит сравнение характеристик не исходных композитов, а имеющих уже высокоориентированную структуру полимерных материалов, прочность которых может быть обусловлена различными причинами. Автору следовало привести диаграмму растяжения, полученную при проведении испытаний механических свойств исследуемых композитных материалов.
3. В работе приводится утверждение, что наиболее глубокие ловушки возникают на границе кристаллических областей (стр.85). Просьба пояснить, на каких структурных положениях основаны эти выводы и какие границы имеет ввиду автор: кристаллит-кристаллит, кристаллит-аморфная область, кристаллит-наполнитель?
4. При представлении и анализе экспериментальных данных (в таблицах и на графиках) автор не везде корректно представляет экспериментальные значения, не указывая доверительные интервалы полученных величин.
5. Что может автор сказать о механизмах, определяющих адсорбцию, а затем и адгезионное взаимодействие на границе раздела полимер-наполнителя? Это физическое или химическое взаимодействие?

6. Для надёжного подтверждения выводов о структурных, химических изменениях в композитных материалах автору следовало провести количественные оценки изменения характерных полос ИК спектров, а не ограничиваться только их качественным представлением.

Общая оценка выполненных диссертантом исследований и работы в целом

Оценивая работу в целом, следует сказать, что высказанные замечания и поставленные вопросы не имеют принципиального значения и не перечеркивают положительной оценки диссертации Гайнуллиной А. М.

Основные научные результаты диссертации опубликованы в научной печати и доложены на научно-технических конференциях. Статьи, тезисы докладов по материалам диссертации перечислены в автореферате.

Диссертация тщательно оформлена и имеет правильный стиль изложения.

Автореферат по содержанию отвечает тексту диссертации.

Общее заключение о диссертационной работе следующее:

Диссертация соответствует паспорту специальности 2.6.11. «Технология и переработка синтетических и природных полимеров и композитов» в следующих областях исследований: «Полимерные материалы и изделия: пластмассы, пленки, композиты, и прочие композиционные материалы, включая наноматериалы; свойства синтетических и природных полимеров, фазовые взаимодействия; исследования в направлении прогнозирования состава и свойств, технологии изготовления изделий и процессы, протекающие при этом; последующая обработка с целью придания специальных свойств; процессы и технологии модификации». По актуальности темы исследования, степени обоснованности научных положений, выводов и рекомендаций диссертационная работа Гайнуллиной Алсу Мударрисовны на тему «Применение асфальтенов в качестве наполнителей электростатных полимерных композитов», представленной на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 2.6.11. Технология и переработка синтетических и природных полимеров и композитов соответствует требованиям п.9 «Положения о присуждении ученых степеней, утвержденного постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 №842 (в действующей редакции), т.к. является научно-квалификационной работой в области создания, изучения и модификации свойств композиционных материалов со специальными функциональными свойствами, в которой на основании комплексного подхода и

установленной взаимосвязи технологических режимов, свойств, структуры получены новые композиционные материалы с улучшенными электретными свойствами, что крайне востребовано для развития и углубления знаний о механизмах формирования электретного состояния в полимерах и композитах на их основе, а также для создания полимерных композитов с требуемыми функциональными свойствами, а ее автор, Гайнуллина Алсу Мударрисовна, заслуживает присуждения ученой степени кандидата технических наук по специальности по специальности 2.6.11. «Технология и переработка синтетических и природных полимеров и композитов».

Официальный оппонент,
заведующий кафедрой
инженерного материаловедения
и метрологии ФГБОУ ВО
«Санкт-Петербургский
государственный университет
промышленных технологий и дизайна»,
доктор технических наук
по специальности 05.19.01
Материаловедение
производств текстильной и легкой
промышленности, профессор

Екатерина Сергеевна Цобкалло

24.05.2024 г.

Контактная информация:

тел.: +7 (812) 310-19-26, E-mail: tsobkallo@mail.ru

191186, Санкт-Петербург, ул. Большая Морская, д. 18

ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный
университет промышленных технологий и дизайна»



Федеральное государственное бюджетное образовательное
учреждение высшего образования
«Санкт-Петербургский государственный
университет промышленных технологий и дизайна»

Вход. № 05-8042
« 30 » 05 2024 г.
подпись