

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу
КУЗЬМИНА Константина Львовича «Влияние химического состава
и поверхностной модификации на механические свойства алюмосиликатных
волокон», представленную на соискание ученой степени
кандидата химических наук по специальности 02.00.21 «Химия твердого тела»

Генеральным направлением развития современного материаловедения является создание композитов, с одной стороны, сочетающих физико-химические и механические свойства матрицы и наполнителя, с другой – обеспечивающих достижение уникальных характеристик, не присущих индивидуальным материалам. Огромное разнообразие машин и механизмов, эксплуатирующихся в самых разных условиях, обуславливает необходимость разработки композиционных материалов с широким диапазоном свойств, отвечающих требованиям конкретного потребителя. Перспективным решением этой проблемы является разработка композиционных материалов на основе полимерных матриц и тугоплавких неорганических волокнистых наполнителей, в частности, базальтовых волокон, обладающих высокой температурой эксплуатации, удовлетворительными механическими характеристиками, доступностью и сравнительно невысокой стоимостью. Научные и технологические разработки в рамках данного направления включены в приоритетные направления научно-технического развития РФ и являются составной частью комплекса научно-исследовательских работ, проводимых в рамках федеральных и отраслевых научно-технических программ.

Учитывая вышесказанное, **тематика** диссертационной работы К.Л. Кузьмина, направленной на модифицирование химического состава и состояния поверхности базальтовых волокон с целью повышения их прочностных показателей и адгезионной прочности на границе раздела «полимерная матрица – волокнистый наполнитель» в полимерных композиционных материалах (ПКМ), и принятые диссертантом научно-технические подходы для достижения этой цели, являются **актуальными и обоснованными**.

Задачи, решаемые в диссертационной работе, подчинены указанной цели исследования и включают синтез непрерывных волокон на основе андезитобазальта с модифицирующими добавками, комплексное исследование их структуры и прочностных характеристик, ионообменное упрочнение волокон, изучение влияния обработки поверхности волокон различными реагентами на структуру волокна и его свойства, получение ПКМ на основе эпоксидной матрицы и базальтовых волокон и исследование адгезионной прочности соединения матрицы с армирующим базальтовым наполнителем. Такое построение диссертационной работы представляется логичным и может рассматриваться как образец продуманного решения научно-технической задачи.

Представленная диссертационная работа включает все необходимые части – обоснование выбора направлений исследований на основе всестороннего анализа научно-технической литературы, описание применяемых методов синтеза и изучения материалов, экспериментальные исследования в рамках поставленных задач с использованием комплекса современных методов физико-химического ана-

лиза, обсуждение и анализ полученных результатов, выводы по результатам работы. Структура работы содержит введение, литературный обзор, семь экспериментальных частей, обсуждение результатов, заключение и выводы, список использованных литературных источников. Работа изложена на 148 стр. текста с 78 рис. и 17 табл. Список литературы включает 177 источников.

Во **введении** отражена актуальность тематики, сформулированы цель работы, ее научная новизна и практическая значимость, изложены основные положения, которые выносятся на защиту.

В **первой главе** приведен обзор известных армирующих стекловолоконистых наполнителей, обсуждаются особенности их стеклообразующей структуры, механические свойства и методы упрочнения, рассматриваются связующие для армированных ПКМ и адгезионные явления на границе раздела «полимер – волокно». В первой части обзора подробно рассмотрены классические теории строения силикатных стекол и особенности структуры стекловолокна по сравнению с массивным стеклом, обсуждается механизм разрушения стекол под действием приложенной механической нагрузки, большое внимание уделено ионообменному упрочнению стекол. Вторая часть литературного обзора посвящена полимерным связующим ПКМ – их классификации, структуре, применению. Основное внимание уделено эпоксидным смолам как наиболее распространенным связующим для получения ПКМ. В заключительной части обзора подробно рассмотрены адгезионные явления между полимерным связующим и стекловидным наполнителем, в большой степени определяющие прочность композита, а также методы поверхностной обработки армирующих наполнителей, позволяющие управлять структурой волокна и адгезионными процессами на его поверхности.

Итогом проведенного анализа литературы явились выводы, положенные в основу выбора основных направлений исследования и научных подходов для решения поставленных задач диссертационной работы.

Вторая глава работы посвящена описанию методов и методик исследования структуры и свойств базальтовых волокон. Содержание этой главы свидетельствует о широком привлечении диссертантом современных высокоинформативных методов анализа, позволяющих выявлять особенности тонкой структуры материалов.

Третья – шестая главы диссертации посвящены модифицированию химического состава базальтовых волокон, изучению их структурных особенностей и физико-химических свойств, исследованию влияния различных видов обработки на состояние поверхности волокна.

Стекла на основе базальтов относятся к малощелочным алюмосиликатным системам, характеризующимся высокой тугоплавкостью и быстрым возрастанием вязкости при охлаждении («короткие» стекла). Это приводит к технологическим затруднениям при формировании базальтовых волокон – высоким температурам вытягивания и короткому температурному интервалу формования волокна. С целью улучшения технологических свойств волокнообразующего базальтового расплава диссертант использовал введение в его состав оксидов щелочных (натрий, литий) и щелочноземельных (магний, цинк) элементов. Результаты определения температурных пределов волокнообразования свидетельствуют о положительном

влиянии добавок щелочных компонентов как на снижение температур верхнего и нижнего пределов получения волокон (на 100 – 110 °С и 110 – 230 °С соответственно), так и на расширение температурного диапазона их формирования (на 70 – 120 °С). С учетом известных данных о влиянии введенных добавок на вязкостные характеристики стекол и их «длину», эти результаты представляются вполне обоснованными и теоретически ожидаемыми. Показано, что введение оксидов магния и цинка не приводит к значимым изменениям технологических параметров получения волокон.

Для выявления структурных особенностей модифицированных волокон автор использует кристаллохимический подход, применяя рентгенофазовый анализ стекол, прошедших термическую обработку при различных температурах, инфракрасную спектроскопию, спектроскопию ядерного магнитного резонанса. Результаты такого комплексного исследования позволили диссертанту сделать выводы относительно изменения степени связанности структуры стекол и координационного состояния катионов (алюминий, цинк) при введении в стекло модифицирующих добавок, и теоретически обосновать наблюдаемые закономерности изменения свойств модифицированных стекол.

На наш взгляд, весьма интересные результаты получены при исследовании магний- или цинксодержащих стекол методом ЯМР-спектроскопии. Эти результаты наглядно и однозначно демонстрируют координационные перестройки в стеклах с преобразованием структурных групп $[AlO_4]$ в структурные группы $[AlO_6]$ при введении до 15 % оксида цинка, и отсутствие таких перестроек при введении до 15% оксида магния. Автор диссертации анализирует различное поведение близких по природе катионов цинка и магния, однако этот вопрос требует дальнейшего рассмотрения.

С таких же структурных позиций диссертант рассматривает результаты определения прочностных характеристик волокон – модуля упругости и прочности волокна на разрыв. Наилучшие значения этих параметров ($72 \pm ГПа$ и $3,2 ГПа$ соответственно) достигнуты при модифицировании состава базальта оксидом цинка (5% ZnO). Приращение уровня этих характеристик по сравнению с немодифицированным базальтовым волокном составило 33% и 44% соответственно.

Другим методом повышения прочностных характеристик базальтовых волокон, опробованным в диссертационной работе, явилась их ионообменная обработка в расплаве калиевой селитры, приводящая к модифицированию поверхностных слоев волокна и созданию в них упрочняющих напряжений сжатия. Показано, что прочность на разрыв исходного базальтового волокна после ионообменной обработки остается на прежнем уровне, что связано с отсутствием в его составе достаточного количества щелочных катионов натрия или лития, способных к диффузионному замещению катионами калия из солевого расплава. Вместе с тем прочность волокон, в состав которых введены оксиды натрия или лития (6 мол.%), после ионообменной обработки возрастает на 15 – 25 %. Методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии экспериментально доказано наличие в этих волокнах поверхностного калийсодержащего слоя и определена глубина этого слоя в зависимости от состава волокна и времени обработки в солевом расплаве.

Обращает на себя внимание отсутствие корреляции между количеством катионов калия в ионообменном слое волокон и их прочностью. Так, для всех модифицированных составов волокна характерно увеличение количества внедренных катионов калия при увеличении длительности ионообменной обработки, однако максимальные значения прочности достигаются при 15-минутной выдержке волокна в расплаве, а дальнейшее повышение длительности обработки до 30 или 90 мин. либо не приводит к росту прочности, либо ее понижает. Диссертант анализирует эти результаты с позиций возможного роста числа поверхностных дефектов в результате термического воздействия на волокно в процессе ионнообменной обработки.

Большое внимание в работе уделено исследованию поверхности волокон после их химической обработки – удаления коммерческого замасливателя, обработки растворами неорганических кислот и силановых аппретов, нанесения гибридного покрытия на основе силанов и наночастиц кремнезема. Для этих исследований автор широко использует сканирующую электронную микроскопию, позволившую провести прецизионный анализ состояния поверхности волокон до и после соответствующей обработки, химический анализ новообразований на поверхности волокон (EDX-анализ), ИК-спектроскопию. Полученные результаты позволили диссертанту предложить механизмы и схемы взаимодействия базальтовых волокон с различными химическими агентами, а также проанализировать влияние обработки на механические свойства волокон. Показано, что наиболее высокие значения прочностных характеристик достигаются при обработке волокна силановыми аппретами и при нанесении гибридных покрытий с наночастицами SiO_2 .

В заключительных **седьмой и восьмой главах** диссертационной работы представлены результаты синтеза ПКМ на основе модифицированной базальтовой ткани и эпоксидного связующего и исследования их свойств – прочности на растяжение, адгезионной прочности волокна к полимерной матрице, фрагментации волокна в процессе нагружения материала. Результаты этих исследований демонстрируют высокий уровень корреляции механических свойств и их сильную зависимость от вида обработки армирующего волокнистого наполнителя. Наилучшие прочностные характеристики ПКМ достигаются в случае использования базальтовых волокон, обработанных в растворах силановых аппретов (прочность на растяжение – 530 – 545 МПа, сдвиговая прочность – 42 МПа), и волокон с гибридными нанопокровками (прочность на растяжение – 560 – 570 МПа, сдвиговая прочность – 49 – 54 МПа). В целом использование базальтовых волокон с гибридными покрытиями при создании ПКМ позволяет увеличить прочность материалов при растяжении до 15 % и при межслоевом сдвиге – до 43 %. Эти результаты свидетельствуют о существенной активизации взаимодействия между матрицей и волокном с гибридными покрытиями, что приводит к формированию прочной межфазной границы между составляющими композита.

Девятая глава работы посвящена обсуждению полученных экспериментальных результатов.

Диссертационная работа завершается **выводами**, в которых сформулированы основные результаты исследований.

Таким образом, в краткой форме **научная новизна** работы состоит в выявлении закономерностей влияния модифицирования химического состава и состояния поверхности на механические свойства базальтовых волокон и полимерных композитов на их основе, и в обосновании этих закономерностей на основе современных теоретических представлений химии твердого тела. **Практическая значимость** работы заключается в создании методических подходов и разработке методов упрочнения базальтовых волокон и полимерных композиционных материалов на их основе с повышенными механическими свойствами.

В целом работу отличает большой объем исследований, тщательность выполнения экспериментов, вдумчивый анализ полученных результатов, обоснованность выводов. Несомненным достоинством работы является привлечение комплекса современных инструментальных методов исследования и статистических методов обработки результатов, обеспечивших **достоверность** экспериментальных данных. Диссертационная работа выполнена автором лично. Диссертация изложена грамотно, хорошим литературным языком, иллюстрирована информативными рисунками и таблицами.

Замечания по содержанию работы

1. При определении технологических параметров формования стекловолокна важнейшее значение имеют как вязкостные характеристики стекольного расплава, определяющие верхний и нижний предел волокнообразования и температурный интервал волокнообразования, так и его кристаллизационные свойства, характеризующие прежде всего верхним пределом кристаллизации расплава. В тексте диссертационной работе сведения об этом параметре расплавов не представлены.

2. Изученные базальтовые стекла относятся к тугоплавкой алюмосиликатной системе, температура стеклования t_g которых, согласно исследованиям диссертанта, лежит в пределах 560 – 680 °С. При такой высокой вязкости стекол проведение ионнообменной обработки волокон при температуре 400 °С представляется недостаточно эффективным. По литературным данным и практическому опыту ионнообменное упрочнение наиболее эффективно проводить при температурах, на 50 – 100 °С ниже t_g стекла.

3. Снижение прочности волокон при повышении длительности ионнообменной обработки автор связывает с возникновением поверхностных дефектов в результате термического воздействия на стекло при его обработке в солевом расплаве. Однако наряду с этой причиной необходимо учитывать, что при длительной ионнообменной обработке стекла могут наблюдаться процессы релаксации упрочняющих поверхностных напряжений, что неизбежно приводит к снижению прочностных характеристик материала. Этот аспект в работе освещен недостаточно.

Указанные замечания не являются принципиальными, носят дискуссионный характер и не снижают общей положительной оценки диссертационной работы К.Л. Кузьмина.

Основные результаты работы отражены в 7 научных публикациях и обсуждены на 5 отечественных и международных конференциях. Содержание автореферата достаточно полно отражает содержание диссертации.

На основании приведенных выше доводов следует заключить, что диссертация Константина Львовича Кузьмина «Влияние химического состава и поверхностной модификации на механические свойства алюмосиликатных волокон» является завершенной научно-квалификационной работой, отвечающей требованиям, предъявляемым к диссертационным работам на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.21 «Химия твердого тела». Работа соответствует паспорту специальности 02.00.21 и требованиям «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 года № 842 (с изменениями и дополнениями), и содержит научно обоснованные технические и технологические решения в области разработки модифицированных алюмосиликатных базальтовых волокон и создания полимерных композиционных материалов на их основе. Результаты работы вносят вклад в развитие современных научных представлений о формировании и регулировании структуры и свойств базальтовых волокон и полимерных композитов на их основе и имеют существенное значение для развития науки и экономики страны.

Автор диссертационной работы, Константин Львович Кузьмин, заслуживает присуждения ему искомой ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.21 – Химия твердого тела.

Официальный оппонент,
кандидат технических наук,
профессор

Михайленко Н. Ю.

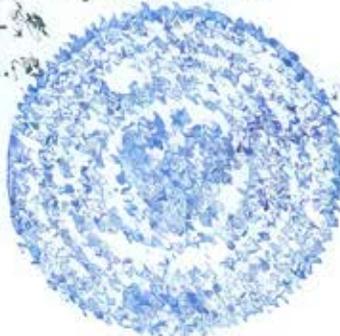
01 марта 2017 г.

Михайленко Наталия Юрьевна, кандидат технических наук, профессор
РХТУ им. Д. И. Менделеева, кафедра химической технологии стекла
и ситаллов

125047, Москва, Миусская пл., 9

+7(495) 496-92-33

nataly-44@mail.ru



Сведения об официальном оппоненте

по диссертационной работе Кузьмина Константина Львовича
«Влияние химического состава и поверхностной модификации на механические свойства
алюмосиликатных волокон», представленной на соискание ученой степени кандидата
химических наук по специальности 02.00.21 – химия твердого тела

Фамилия, имя, отчество	Михайленко Наталия Юрьевна
Гражданство	РФ
Ученая степень (с указанием шифра специальности научных работников, по которой защищена диссертация)	Кандидат технических наук Шифр специальности 05.17.11 «Технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов»
Ученое звание (по кафедре, специальности)	Доцент по кафедре химической технологии стекла и ситаллов
Место работы	
Почтовый индекс, адрес, web-сайт, электронный адрес организации	125047, Москва, Миусская пл, д.9 http://www.muctr.ru/ , rector@muctr.ru
Полное наименование организации в соответствии с уставом	Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева»
Наименование подразделения	Кафедра химической технологии стекла и ситаллов
Должность	Профессор
Публикации по специальности 05.17.11 – «Технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов»	
1. T.V. Shelaeva, N.Yu. Mikhailenko, V.F. Solinov, P.D. Sarkisov. Mechanical Activation of Refractory Glass-Ceramic Batches // <i>Doklady Chemistry</i> , 2012, Vol. 447, Part 2, pp. 300–302.	
2. Н.Ю. Михайленко, Н.Н.Клименко, Е.С. Бабусенко, М.М. Жуланова. Биостойкость строительных высококремнеземистых материалов на жидкостекольном связующем // <i>Экология промышленного производства</i> , 2012, №3, с. 19-23.	
3. N.V. Buchilin, E.E. Stroganova, N.Yu. Mikhailenko, P.D. Sarkisov, A. Paleari. Crystallization-controlled pore retention in calcium-phosphate glassceramics from powder sintering of CaO–P ₂ O ₅ –B ₂ O ₃ –Al ₂ O ₃ –TiO ₂ –ZrO ₂ glass // <i>Journal of Non-Crystalline Solids</i> , 2013, № 373–374, P. 42–50.	
4. Михайленко Н.Ю., Строганова Е.Е., Бучилин Н.В. Растворимость кальцийфосфатных стекол и стеклокристаллических материалов в водной и физиологических средах. <i>Стекло и керамика</i> . 2013, №4, С.51–57.	
5. Михайленко Н. Ю., Клименко Н. Н. Оптимизация технологических параметров синтеза высококремнеземистых жидкостекольных композитов строительного назначения. <i>Стекло и керамика</i> . 2013, № 5. С. 11-17.	
6. Михайленко Н.Ю., Семин М.А. Технологические свойства стекла: учеб. пособие // М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2014. 128 с.	

7. Солинов В.Ф., Михайленко Н.Ю., Шеласва Т.Б. Получение стронций-алюмо-силикатного ситалла повышенной однородности. Известия академии инженерных наук, 2014, №3, С. 43 – 47
8. Шелаева Т. Б., Солинов В. Ф., Михайленко Н. Ю. Механическая активация шихты как метод повышения прочности стекла // Стекло и керамика. 2014, № 1. С. 3 – 6.
9. Гербер Д.В., Коновалова Л. Д., Михайленко Н. Ю. Применение природного комплексного сырья в производстве тарного стекла. Стекло и керамика. 2014, № 5
10. Н. Ю. Михайленко, Н. В. Полювич, Н. В. Голубев. Оптические свойства стекла: учеб. пособие // М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2015. – 112 с. ISBN 978-5-7237-1242-3

Официальный оппонент



Н.Ю. Михайленко

10 января 2017

Подпись *Н.Ю. Михайленко*

У Д О С Т А В Е Р Я Ю

Уч
Р



Андрей Валерьевич М.Н.