

«УТВЕРЖДАЮ»

Первый проректор
Федерального государственного
бюджетного образовательного
учреждения высшего образования
"Московский технологический
университет" (МИРЭА, МГУПИ,
МИТХТ)



д.х.н., проф. Прокопов Н.И.

« 27 » февраля 2017 г.

ОТЗЫВ

ведущей организации

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

Актуальность работы. Армированные полимерные композиционные материалы (АрПКМ) и изделия на основе базальтовых волокон и полимерных матриц различной природы широко используются во многих отраслях промышленности. Свойства базальтопластов в первую очередь зависят от природы (месторождения), состава, структуры и характеристик собственно базальтового волокна. Существенную роль в создании АрПКМ оказывает граница раздела между полимером и поверхностью волокна, которая обеспечивает совместную работу фаз. В связи с этим основные направления развития работ в этой области полимерного материаловедения направлены, с одной стороны на изменение состава, структуры собственно базальтового волокна с целью повышения комплекса физико-механических характеристик, а с другой на изменение состава поверхности базальтовых

волокон и ее модификации для улучшения взаимодействия на границе раздела фаз. Диссертационная работа Кузьмина К.Л. направлена на решение этих важных и, несомненно, актуальных задач.

Представленная диссертационная работа состоит из введения, обзора литературы, восьми глав экспериментальной части, обсуждения результатов, выводов и списка литературы из 177 наименований. Работа изложена на 148 страницах машинописного текста, содержит 17 таблиц и 78 рисунков.

Диссертация построена традиционно. Во введении работы автор обосновывает актуальность темы, формулирует цели работы, научную новизну, практическую значимость работы и основные результаты, выносимые на защиту.

Первая глава диссертации (литературный обзор) посвящена изложению сведений об основных видах армирующих стекловолоконистых наполнителей и полимерных матриц для создания армированных полимерных композиционных материалов.

Анализ литературных и патентных данных позволил автору определить основные факторы, влияющие на формирование структуры и физико-механические свойства алюмосиликатных, в частности базальтовых, стекол и волокон и сформулировать основные направления работы. Показано, что для базальтовых стекол и волокон, которые являются сложными восьмикомпонентными системами, практически отсутствуют данные о связи строения структуры с их свойствами, что требует изучения. Особое внимание уделено рассмотрению строения поверхности, как объемных стекол, так и стеклянных волокон, а также вопросам ее модификации. Показано, что метод ионного обмена можно использовать для изменения структуры и свойств базальтовых волокон, однако только с предварительной модификацией химического состава базальтовой шихты оксидами щелочных металлов.

В этой части обзора хотелось бы иметь анализ данных по структуре и свойствам базальтов и волокон, полученных из различных месторождений, что, к сожалению, отсутствует в работе.

Приведенный анализ полимерных матриц не представляет практического интереса и дается автором в качестве информации, однако это позволило ему обосновать выбор эпоксидного олигомера и состав традиционного связующего для получения базальтопласта.

Из выводов, сформулированных в главе 1, логично вытекают цель и задачи диссертационной работы.

Выбор объектов логически обоснован (базальт – Сильцевское месторождение, Карпаты, Украина; традиционное эпоксидное полимерное связующее) и позволяет проиллюстрировать решение поставленных задач.

Заслуживает внимания набор современных методов (рентгенофазовый анализ, дифференциально термический анализ, электронная и ИК спектроскопия, ЯМР-спектроскопия с вращением под магическим углом, сканирующая электронная микроскопия и др.), используемый автором для параметрической оценки структуры базальтовых волокон и их поверхности, что позволило получить достоверные данные.

Экспериментальная часть работы состоит из 8 частей, в которых последовательно и логически стройно рассматриваются вопросы получения базальтовых волокон, их структурной модификации, модификации поверхности, получения наномодифицированных структур на поверхности волокон, создания АрПКМ и изучения их свойств.

Достижением автора в технологии производства базальтовых волокон можно считать существенное расширение температурного интервала устойчивого процесса волокнообразования с 70 до 160°C при введении 6 мол. % Na₂O, и с 70 до 210°C при введении 10 мол. % Li₂O для модификации шихты оксидами щелочных металлов.

Структурная модификация базальтового волокна оксидами щелочных металлов позволила установить основные зависимости свойств волокон (плотность, температура стеклования) от природы оксида щелочного металла, его содержания и строения кремнийкислородного каркаса, степени связанности структуры и локального окружения катионов

сеткообразователей и получить базальтовые волокна с достаточно высокой прочностью до 3200МПа и модулем упругости до 72 ГПа.

Как установлено автором, алюминий в структуре базальтовых волокон может иметь как тетраэдрическую координацию, являясь катионом сеткообразователем, так и октаэдрическую координацию по кислороду и выступать в роли катиона модификатора. Модификация химического состава базальтовых волокон оксидами щелочных металлов, магния и цинка приводит к образованию тетраэдрически координированных атомов алюминия за счет компенсации отрицательного заряда в тетраэдрических структурных единицах AlO_4^{5-} . При высоком содержании оксида цинка возникает конкуренция между катионами Zn^{2+} и Al^{3+} в позиции сеткообразователя.

Такой подход к анализу структуры базальтов содержит элементы научной новизны и заслуживает несомненного внимания.

В этой части работы термин «степень полимеризации структуры стекла» в параметрической форме автором не определяется и его использование не совсем корректно.

Автором приведены данные по модификации поверхности волокон различными методами, включая химическое травление и обработку аппретами.

Использованный автором метод ионного обмена Na^+ на K^+ для модификации приповерхностных слоев базальтовых волокон при $400^{\circ}C$ в течение 15 минут приводит к небольшому повышению прочности волокна до 2,7ГПа, однако предлагаемая технология, вероятно, не будет использована в производственном процессе получения базальтовых волокон.

Наибольший интерес представляют результаты по созданию покрытия на базальтовых волокнах на основе силановых аппретов и наночастиц SiO_2 , что позволило повысить прочность волокна до $\sim 3,5 - 3,7$ МПа и адгезионную прочность до $\sim 49-54$ МПа. Предлагаемая технология модификации

поверхности базальтовых волокон путем введения наночастиц в аппрет, достаточно сложна для технологического процесса получения волокон.

Данные по комплексу физико-механических характеристик АрПКМ автором получены на образцах изготовленных методом вакуумной инфузии. Остается неясным, зачем автор использует в качестве наполнителя базальтовую ткань, а не прессовые образцы с 1D армированием для иллюстрации основных положений. В этом случае не учитывается структура ткани, которая также влияет на характеристики АрПКМ.

В целом автором выполнено комплексное исследование состава, структуры базальтовых волокон и по модификации их поверхности, что привело к положительным результатам.

Научная новизна работы заключается в установлении зависимостей строения структуры алюмосиликатных (базальтовых) волокон при введении оксидов щелочных металлов, модификации приповерхностных слоев и границы раздела фаз волокно - полимер и определении связи с комплексом физико-механических свойств базальтопластов. В работе и автореферате автором научная новизна сформулирована весьма небрежно.

Практический интерес представляют оптимальные составы, методы, направленные на улучшение технологических свойств базальтовой шихты, повышение комплекса эксплуатационных свойств базальтовых волокон и армированных базальтопластов. Результаты работы могут быть рекомендованы к использованию на предприятиях и в научно-исследовательских институтах, занимающихся получением, исследованием базальтовых волокон и полимерных композиционных материалов на их основе (ОАО НПО «Стеклопластик», ООО «Фирма «Рось-базальт», ООО «Русский базальт», ООО «Каменный век», НИИПМ им Г. С. Петрова, ОАО ЦНИИСМ г. Хотьково, НПО «Союз», Дзержинск и др.), а также в высших учебных заведениях при подготовке специалистов в данной области материаловедения (МГУ им. М.В. Ломоносова, С.-Петербургского

государственного университета, РХТУ им. Д.И. Менделеева, Московского технологического университета и др.).

При общей положительной оценке представленной диссертационной работы, она не лишена отдельных недостатков и нам представляется, что следует обратить внимание на следующее:

1. Неясно, модификация структуры и модификация поверхности базальтовых волокон, позволяют ли нивелировать их различия в зависимости от месторождения?
2. Отсутствуют данные по введению наночастиц в полимерное связующее или эпоксидный олигомер, что является более технологичным в процессе производства АрПКМ.
3. Понятие критической длины волокна трактуется автором достаточно вольно (стр.19 автореферата) и не определяет существо явлений на границе раздела фаз волокно – полимер.

Высказанные замечания не оказывают существенного влияния на общую положительную характеристику работы.

Рецензируемая диссертационная работа является квалификационной и содержит научно-обоснованные решения задачи и технологические разработки по модификации каркасной структуры и поверхности алюмосиликатных (базальтовых) волокон, направленной на регулирование параметров их структуры и свойств с целью создания АрПКМ с улучшенными характеристиками, что имеет существенное значение для развития химии твердого тела и полимерного материаловедения.

Выводы соответствуют содержанию и отражают основные результаты, полученные в работе.

Основные результаты работы изложены в 2 статьях в зарубежных научных рецензируемых журналах, индексируемых в системе Web of Science, а также в 5 тезисах докладов на российских и международных конференциях и (наряду с авторефератом) отражают содержание работы.

Диссертационная работа Кузьмина К. Л. в полной мере удовлетворяет паспорту специальности 02.00.21 – Химия твердого тела (положения 1,5,7,10). Содержание и выводы автореферата находятся в полном соответствии с содержанием диссертационной работы. По актуальности, научной новизне и практической значимости, достоверности и обоснованности полученных результатов, выводам и рекомендациям диссертационная работа «Влияние химического состава и поверхностной модификации на механические свойства алюмосиликатных волокон» полностью соответствует требованиям п. 9 Постановления Правительства РФ от 24 сентября 2013 № 842 «О порядке присуждения ученых степеней», предъявляемым к кандидатским диссертациям, а ее автор, Кузьмин Константин Львович, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности: 02.00.21–Химия твердого тела.

Содержание диссертации, автореферата и отзыв на диссертацию К. Л. Кузьмина рассмотрены и обсуждены на заседании кафедры химии и технологии переработки пластмасс и полимерных композитов (ХТПП и ПК) Московского технологического университета (МИРЭА, МГУПИ, МИТХТ) от "16" февраля 2017г., протокол № 7.

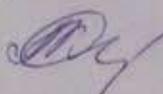
Отзыв составлен доктором технических наук, профессором, заведующим кафедрой химии и технологии переработки пластмасс и полимерных композитов (ХТПП и ПК) Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Московский технологический университет» (МИРЭА, МГУПИ, МИТХТ), Игорем Дмитриевичем Симоновым-Емельяновым.

simonov@mitht.ru

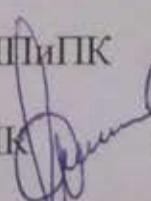
8-499-936-84-15

119454 г. Москва, проспект Вернадского, дом 78

Ученый секретарь кафедры ХТПП и ПК

 А.Н. Ковалева

Заведующий кафедрой ХТПП и ПК

 И. Д. Симонов-Емельянов



МИНОБРНАУКИ РОССИИ
Федеральное государственное
бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Московский технологический университет»

МИРЭА

пр-т Вернадского, 78, Москва, 119454
тел.: (499) 215 65 65, факс: (495) 434 92 87
e-mail: mirea@mirea.ru, http://www.mirea.ru

09.01.2017 № 47/3-1

на № _____ от _____

О согласии выступить ведущей
организацией

Председателю Диссертационного
совета Д 501.001.51 по
химическим наукам при МГУ им.
М.В. Ломоносова
проф. Булычеву Б.М.
119991, ГСП-1 Ленинские горы,
д.1, стр.3 Москва

Уважаемый Борис Михайлович!

В ответ на Ваше письмо от 9.01.2017 г. сообщаем, что федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский технологический университет» (МИРЭА, МГУПИ, МИТХТ) согласен выступить в качестве ведущей организации по диссертации 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.

Первый проректор

Ковалева А.Н.
8(903)1478330



Н. И. Прокопов

Сведения о ведущей организации

по диссертации Кузьмина Константина Львовича

«Влияние химического состава и поверхностной модификации на механические свойства
алюмосиликатных волокон»

по специальности 02.00.21 – «Химия твердого тела» на соискание ученой степени кандидата
химических наук.

Название	Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский технологический университет» (МИРЭА, МГУПИ, МИТХТ)
Почтовый индекс, адрес, web-сайт, электронный адрес организации	119454 г. Москва, проспект Вернадского, дом 78, https://www.mirea.ru , mirea@mirea.ru
Полное наименование организации в соответствии с уставом	Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский технологический университет» (МИРЭА, МГУПИ, МИТХТ)
Наименование подразделения	Кафедра химии и технологии переработки пластмасс и полимерных композитов

Публикации по специальности 02.00.21 – «Химия твердого тела» по химическим наукам

- И.Д. Симонов-Емельянов / Построение структур в дисперсно-наполненных полимерах и свойства композиционных материалов // 2015. Пластические массы № 9-10 С.29-36
- С. А. Смотров, И. Д. Симонов-Емельянов, А. В. Смотров / Армированные полимерные композиционные материалы для высоконагруженных конструкций летательных аппаратов // 2016. Конструкции из композиционных материалов выпуск 1 (141) №1 С.41-51
- В. В. Киреев, И.Д. Симонов-Емельянов, Ю.В. Биличенко, С.Н. Филатов, Н. В. Апекумов, А. Р. Никитина / Технологические свойства фосфазенсодержащего эпоксидного олигомера // 2016. Пластические массы №3-4 С.26-28
- К. С. Пахомов, Ю. В. Антипов, Чалых А.Е., Н.Ю. Будылин, О.В. Стоянов, И. Д. Симонов-Емельянов / «Энергетические параметры поверхности арамидных волокон// Вестник Казанского технологического университета 2016. Т.19, № 1, стр. 100-104
- А. А. Пыхтин, И. Д. Симонов-Емельянов / Технологические свойства нанодисперсий на основе эпоксидного олигомера марки DER-330 и белой сажи марки БС-50 // Тонкие химические технологии, 2016 №4 С. 63 - 68
- И.Д. Симонов-Емельянов / «Армированные пластики и их классификация по структурному принципу и перерабатываемости» // Пластические массы №5-6 С. №-8
- С. А. Смотров, И.Д. Симонов-Емельянов / «Эффективные технологии формования высоконагруженных авиационных конструкций из полимерных композиционных материалов» // (Конструкции из композиционных материалов, 2016 выпуск 1 (143) №3 С.41-51

8. И. Д. Симонов-Емельянов, П. В. Суриков, А. А. Юркин / «Оценка эффективности действия и выбор реологических добавок для переработки полимерных материалов // Полимерные материалы 2016 №9 (208) сентябрь, С. 56-61.
9. А.Б. Баранов, О. Е. Пексимов, Т. Н. Прудскова, Т. И. Андреева, И. Д. Симонов-Емельянов, Н. Л. Шембель / «Исследование технологических характеристик материалов на основе полисульфона» // Тонкие химические технологии , 2016 №5 С. 87 – 90
10. А. А. Юркин, И. Д. Симонов-Емельянов, П. В. Суриков, Н. Л. Шембель / Влияние молекулярно-массовых характеристик полиэтилена на эффект скольжения // Тонкие химические технологии , 2016 №4 С. 91 – 98
11. И. Д. Симонов-Емельянов, А. А. Пыхтин, А.Н. Ковалева / Остаточные напряжения в нанокompозитах при отверждении эпоксидных олигомеров// Кинетика напряжений // Российские нанотехнологии, 2016 Т 11 №11-12 С.106-109
12. Н. В. Апексимов, А. Н. Трофимов, И. Д. Симонов-Емельянов «Структурообразование и процессы усадки в наполненных эпоксидиановых олигомерах при отверждении», Пласт. массы, 2013 №10 С. 9-13
13. Шембель Н. Л., Трофимов А. Н., Симонов-Емельянов И. Д., Апексимов Н. В. «Формирование пористой структуры в дисперсно-наполненных полимерных композиционных материалах с вымываемым наполнителем», Конструкции из композиционных материалов 2014, №2, С. 36-42
14. П.В. Суриков, А.Н. Трофимов, Л.Б. Кандырин, И.Д. Симонов-Емельянов // Реологические свойства дисперсно-наполненных систем на основе эпоксидных олигомеров с разной упаковкой частиц, Пласт. массы 2013 №5 С. 10-16
15. К. С. Пахомов, Ю. В. Антипов, И. Д. Симонов-Емельянов, А. А. Кульков, А. В. Горбачев « Физико-механическая устойчивость арамидных волокон к воздействию высоких температур» Пласт. массы, 2014 №1-2 С.22-26

Первый проректор

ФГБОУ ВО «Московский технологический университет (МИРЭА, МГУПИ, МИТХТ)



Н. И. Прокопов

09.01.2017