

Федеральное государственное унитарное предприятие
«Центральный научно-исследовательский институт конструкционных материалов»



«ПРОМЕТЕЙ»



Государственный научный центр

«УТВЕРЖДАЮ»

Генеральный директор Государственного
научного центра Российской Федерации
Федерального государственного унитарного
предприятия «Центральный научно-
исследовательский институт конструкционных
материалов «Прометей»

Алексей Сергеевич Орыщенко



22 » 09 2016г.

О Т З Ы В

на диссертационную работу Урванова Сергея Алексеевича «Модифицирование углеродного волокна углеродными наноструктурами», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.21 – химия твердого тела.

Диссертационная работа Урванова Сергея Алексеевича посвящена модификации углеродного волокна (УВ) углеродными наноструктурами с целью повышения физико-механических, теплофизических и адгезионных характеристик УВ в полимерных композиционных материалах (ПКМ).

Актуальность рассматриваемой диссертации Урванова С.А. несомненна, поскольку получение конструкционных и функциональных композиционных материалов (КМ) на основе углеродных волокон (УВ) с прогнозируемым комплексом свойств имеет значение как для развития фундаментальной науки, так и для прикладных аспектов материаловедения. Диссертационное исследование представляет значительный практический интерес, так как композиционные материалы (КМ) на основе УВ находят широкое применение в многих сферах: от деталей автомобильной, судостроительной, авиа- и космической промышленности до



производства спортивного инвентаря и рыболовных снастей. В этой связи разработка и совершенствование, как самих композиционных материалов, так и их компонентов представляют собой актуальную задачу. Модификации, которым посвящена работа, одной из основных составляющих компонентов – углеродного волокна – являются весьма перспективным направлением.

Диссертационная работа состоит из введения, четырех глав, выводов и списка цитируемых отечественных и зарубежных литературных источников (125 наименований). Работа изложена на 155 страницах машинописного текста, содержит 63 рисунка и 12 таблиц.

Целью работы было проведение модифицирования углеродных волокон углеродными наноструктурами и исследование влияния данных модификаций, как на свойства самих волокон, так и композиционных материалов на их основе.

В литературном обзоре систематизированы и обобщены данные по углеродным наноструктурам и способам получения полимеризованного фуллерена. Диссертант описал поиск путей модификации углеродного волокна углеродными наноструктурами. Анализ литературных данных позволил автору определить основные параметры синтеза углеродных нанотрубок и способы синтеза углеродных структур из фуллерена. Из выводов, полученных в главе, посвященной литературному обзору, логично вытекают цель и поставленные задачи диссертации.

Во второй главе диссертации приведены описания использованных материалов и методов исследования, в числе которых растровая и просвечивающая электронная микроскопия, спектроскопия комбинационного рассеяния света, рентгенофотозлектронная спектроскопия, термогравиметрия и др. Следует отметить, что в работе используется убедительное сочетание экспериментальных методов, позволяющее оценить высокий уровень подхода автора к исследованию. Примененные современные методы исследования обеспечили надёжные и достоверные экспериментальные данные.

В третьей главе диссертант описывает процесс модифицирования углеродных волокон фуллеренами и углеродными нанотрубками, осложнённый в первом случае детектированием углеродных наноструктур на поверхности волокна, а во втором повреждениями монофиламентов УВ в ходе синтеза углеродных нанотрубок. Следует подчеркнуть, что диссертантом проводился поэтапный контроль изменений в

исследуемых образцах различными экспериментальными методами исследования. Подробно описана методика модифицирования УВ фуллеренами, при этом последовательность стадий и применяемые процедуры обоснованы и подкреплены экспериментом. В работе применен комплексный подход к определению фаз полимеризованного фуллерена. В первую очередь приведены данные сканирующей электронной микроскопии, согласно которым на поверхности обнаружены некие образования, определить природу которых автор попробовал, применив методы спектроскопии комбинационного рассеяния света и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС). Использование метода спектроскопии комбинационного рассеяния света позволило однозначно обнаружить и идентифицировать фазы фуллерена на поверхности УВ, более того подтвердило образование полимеризованной фазы фуллерена. Полимеризация подтверждается смещением характеристической $A_{g(2)}$ -моды. Также полимеризация косвенно подтверждается данными исследования образцов методом РФЭС, а именно, обнаружением увеличения доли сигнала о присутствии sp^3 -связей в волокне. Автором проведен большой объем работ по модифицированию углеродного волокна УНТ. Решены такие проблемы, как деструкция волокна при синтезе УНТ и неравномерное распределение УНТ по поверхности УВ. Решены введением слоя оксида алюминия на поверхность УВ, при этом автор использует комбинацию из известных в литературе подходов: нанесение гидроксида алюминия из золя для термостойкости совмещает с синтезом УНТ, получив оригинальную методику покрытия УВ углеродными нанотрубками. В результате глубокого научного исследования были выбраны и обоснованы два перспективных метода модификации УВ углеродными нанотрубками.

Четвёртая глава посвящена исследованию влияния модификации поверхности УВ на композиционные материалы, и, в частности, на межфазную границу «УВ-полимер», процессы в которой во время разрыва композиционного материала были исследованы автором.

Проведенные автором детальные исследования позволили получить ряд новых, имеющих важное научное значение, и практически значимых результатов. К научной новизне следует отнести следующие заключения:

1. Получаемые в промышленности УВ, как правило, имеют дефекты в своей структуре, чего крайне трудно избежать при многостадийном процессе, в результате

которого и формируется структура конечного УВ. Для ее решения автором успешно предпринято использование фуллеренов, которые обладают высоким «родством» к графиту в связи с химически сходной природой, вступают в реакцию полимеризации и теоретически способны химически связываться с графитом. Таким образом, диссертантом впервые проведено модифицирование УВ фуллереном путем нанесения из растворов и иммобилизацией фотополимеризацией лазером и исследовано его влияние на образцы углеродных волокон различных марок, и получен крайне интересный результат, демонстрирующий, что внедрение фуллеренов в поверхностные дефекты на углеродных волокнах способно существенно повысить предельную прочность на разрыв.

2. Процесс модифицирования УВ углеродными нанотрубками (УНТ), для улучшения связи УВ с полимерными матрицами, в литературе представлен в большом количестве работ. Несмотря на то, что процесс получения УНТ изучается в течение последних двадцати лет, многие проблемы, в том числе понижение прочности УВ и малая степень покрытия до сих пор существуют. Диссертант для решения этих проблем применил использованный в литературе метод нанесения промежуточного слоя, усовершенствовав его для получения стабильного покрытия из УНТ на поверхности УВ. Разработанная новая методика модифицирования УВ нанотрубками позволяет получать сплошные покрытия из УНТ при незначительном ухудшении свойств самого волокна. Более того автор использовал такие волокна для армирования не только стандартных полимерных матриц на основе эпоксидной смолы, но и эластичных полимерных матриц, которые, как правило, крайне слабо связываются с таким волокном. Автором показано, что разработанная методика модифицирования УВ углеродными нанотрубками оказалась очень эффективной при применении УВ в качестве армирующего компонента эластомерных матриц.

Проведенный анализ диссертационного исследования Урванова С.А. показывает, что оно является важным вкладом в развитие химии твердого тела, а именно в исследования влияния углеродных наноструктур на структуру и свойства поверхности и границу раздела фаз. Таким образом, в работе решена задача по модифицированию углеродных волокон, имеющая важное значение для разработки армированных композиционных материалов на основе углеродных волокон. Достоверность и новизна полученных результатов не вызывают сомнения.

По диссертации могут быть сделаны следующие замечания:

1. Согласно литературному обзору в работах по синтезу УНТ используют все металлы из триады железа, в данной работе никель не использован, отказ от его применения никак не аргументирован.

2. В разделе 3.2.1. посвященному обсуждению результатов, полученных методом РФЭС, подписи на некоторых рисунках-графиках не переведены на русский язык.

3. В работе часто используются слова «модифицирование» и «модификация». Причем под модифицированием подразумевается процесс, а под модификацией результат, однако при написании подписей к рисункам (например, рис. 50, 51 и др.) автор отходит от этой логики и пишет «результат модификации».

Представленные выше замечания носят скорее рекомендательный характер и не умаляют значимости проделанной работы и общей высокой оценки диссертации.

Полученные автором результаты могут быть использованы в лабораториях и институтах, занимающихся исследованием свойств и получением углеродных волокон, углеродных нанотрубок и разработкой углепластиков, например, ООО «НИИГрафит», ФГУП «ЦНИИ КМ «Прометей», Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт», АО «ХК «Композит» (НЦК, НИЦ Композит), «Алабуга-Волокно».

Степень достоверности результатов проведенных исследований подтверждается глубокой проработкой литературных источников по теме диссертации, постановкой необходимого числа экспериментов, применением современных инструментальных методов анализа, публикацией основных положений диссертации в ведущих научных журналах.

Общая оценка содержания диссертации. В целом работа выполнена на хорошем экспериментальном уровне и содержит научные результаты, обладающие новизной и значимостью. Результаты работы прошли апробацию на нескольких конференциях, в том числе международных, опубликованы в 5 статьях в реферируемых журналах, автором получен патент РФ на способ упрочнения углеродного волокна.

Диссертация Урванова С.А. соответствует паспорту специальности 02.00.21 «Химия твердого тела» в пунктах 8. «Изучение влияния условий синтеза, химического и фазового состава, а также температуры, давления, облучения и других внешних воздействий на химические и химико-физические микро- и

макроскопические свойства твердофазных соединений и материалов», 10. «Структура и свойства поверхности и границ раздела фаз».

Диссертация выполнена на высоком теоретическом и экспериментальном уровнях, представляет собой законченную научно-квалификационную работу, в которой содержится решение задачи по модифицированию углеродного волокна, имеющей значение для развития химии твердого тела в области разработки армированных композиционных материалов на основе углеродных волокон. Новизна, обоснованность и важность полученных в работе результатов и выводов не вызывают сомнений. диссертация полностью отвечает критериям, установленным Положением о порядке присуждения ученых степеней, утвержденным постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. N 842, а её автор Урванов Сергей Алексеевич заслуживает присуждения ему ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.21 – «химия твердого тела».

Диссертационная работа и автореферат рассмотрены и отзыв утвержден на заседании секции 11 НТС ФГУП «ЦНИИ КМ «Прометей» 13 сентября 2016 г., протокол № 6.

Председатель секции 11 НТС,
Заместитель генерального директора
ФГУП «ЦНИИ КМ «Прометей»
кандидат технических наук

Зеленин
Юрий Владимирович

Главный научный сотрудник НПК-11
ФГУП «ЦНИИ КМ «Прометей»
доктор технических наук, профессор

Бахарева
Виктория Ефимовна

Ученый секретарь секции 11 НТС,
кандидат химических наук

Никитина
Ирина Валентиновна

Почтовый адрес:
191015, Россия, г. Санкт-Петербург
ул. Шпалерная, дом 49
ФГУП «ЦНИИ КМ «Прометей»
E-mail: npk11@crism.ru
Тел. (812) 274-12-00