

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу

Букичева Юрия Сергеевича

«Композиционные материалы на основе сшитых полимерных матриц с наночастицами диоксида титана (IV)», представленную на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 2.6.17.

«Материаловедение» (технические науки)

Перспективы использования полимерных материалы в высокотехнологичных областях, таких как, электроника, атомная энергетика, авиационная и космическая техника, предъявляют высокие требования к их механическим свойствам, термостабильности и радиационной стойкости. Эпоксидные композиты обладают уникальным сочетанием высокой прочности, стойкости к агрессивным средам и термостойкости. Широкие возможности их использования в условиях импортозамещения определяется, тем что их производство налажено в нашей стране. Однако к их недостаткам относится хрупкость и низкая трещиностойкость, что стимулирует работы по заданию композитных материалов на их основе. Для создания полимерных композитов, устойчивых при высоких температурах, уделяется большое внимание разработке материалов на основе полиимидов. Наночастицы обладают развитой поверхностью, что обеспечивает их эффективное взаимодействие с макромолекулами. Введение в полимерную матрицу нанонаполнителей открывает широкие возможности для получения материалов с улучшенными свойствами. Работа Юрия Сергеевича Букичева, представляет высокую *актуальность*, так как направлена на исследования возможностей получения композиционных материалов на основе эпоксидных и полиимидных матриц с наночастицами диоксида титана.

Научная новизна работы определяется тем, что впервые проведено многостороннее и систематическое исследование влияния размеров и содержания наночастиц TiO_2 на физико-механических свойства эпоксидных и полиимидных нанокомпозитов. Результаты исследований позволили предложить оптимальные условия получения нанокомпозитов с улучшенными свойствами. Получены оригинальные результаты о влиянии наночастиц на скорость отверждения эпоксидного олигомера, что позволяет регулировать процесс отверждения эпоксидного связующего. Изучено воздействие ионизирующего излучения на

свойства эпоксидных нанокомпозитов, свидетельствующие о высокой радиационной стойкости полученных материалов.

Научно-практическая значимость работы не вызывает сомнений. Её содержание определяется тем, что полученные эпоксидные нанокомпозиты могут быть использованы для разработки современных материалов с улучшенными физико-механическими свойствами для эксплуатации.

Анализ полученных данных позволил предложить оптимальные составы для эпоксидных нанокомпозитов, сочетающую высокую прочность и ударную вязкость. Показано, что для модифицирования эпоксидных материалов следует использовать относительно крупные наночастицы TiO_2 , применение наночастиц меньше 10 нм не оправдано из-за трудно-решаемой проблемы их агрегации.

Установлена возможность практического использования полученных полимерных систем. К диссертации приложен акт о внедрении разработанных связующих эпоксидных связующих на ОАО «Биохиммаш». Показана возможность использования суспензий, наполненных полиимидными нанокомпозитами с наночастицами TiO_2 для разработки материалов с управляемыми реологическими характеристиками при воздействии электрического поля.

Диссертация Ю. С. Букичева содержит 162 страницы машинописного текста, включает 13 таблиц, 75 рисунков. Библиография содержит 246 наименований. Диссертационная работа состоит из введения, четырех глав, заключения и выводов по работе. Во **Введении** сформулирована актуальность темы и цель работы; обоснована постановка работы. В этой части диссертации обсуждаются задачи, научная новизна и практическая значимость исследований.

Первая глава представляет из себя литературный обзор, который посвящен анализу методов получения полимерных нанокомпозитов, проблемам получения многокомпонентных полимерных систем с заданными свойствами, перспектив использования эпоксидных и полиимидных композитов для разработки материалов с улучшенными свойствами.

Вторая глава содержит описание использованных в работе соединений, методик синтеза наночастиц диоксида титана, описания процедур синтеза нанокомпозитов. В этом разделе содержится информация о методах исследования полученных наночастиц TiO_2 и полимерных нанокомпозитов.

Третья глава посвящена разработке методов получения эпоксидных нанокомпозитов и комплексному изучению их свойств. В ней обсуждаются результаты исследований размеров и структуры, используемых в работе наночастиц. Подробно рассмотрены результаты, посвященные роли режима диспергирования наночастиц на их равномерность их распределения в полимерной матрице. Описаны результаты влияния содержания и размеров наночастиц на кинетику отверждения эпоксидного олигомера. Анализ содержания этого раздела свидетельствует о значительных усилиях, предпринятых для получения экспериментальной информации о влиянии облучения на свойство материала, и демонстрируют радиационную стойкость синтезированных материалов. Большое внимание в работе уделяется исследованию практически значимых механических свойств и термической устойчивости эпоксидных нанокомпозитов различного состава.

В **Четвертой главе** обсуждаются результаты исследований возможностей получения нанокомпозитов TiO_2 /полиимид и влиянию состава материалов на структуру и свойства нанокомпозитов. Рассмотрены два способа получения многокомпонентного материала: на основе предварительно полученных наночастиц или путем синтеза наночастиц непосредственно в матрице на основе полиимида. Проведено исследование термических, теплофизических свойства и диэлектрических свойств нанокомпозитов TiO_2 /полиимид. Изучение реологических и электрореологических свойства нанокомпозитов демонстрирует перспективы для их использования в качестве «умных материалов».

На мой взгляд, сильной стороной работы является многосторонний и комплексный характер проведенных исследований. С одной стороны, в диссертации значительное внимание уделяется разработки методик синтеза нанокомпозитов с использованием наночастиц варьируемого размера. С другой стороны, были подробно исследованы структура и свойства полученных материалов. Исследования составляющие научную новизну работы, проведены лично Ю. С. Букичевым и в работах других авторов не описаны. Результаты получены с использованием современных физико-химических методов, и поэтому являются **достоверными**. Результаты, полученные в данной работе, показали свою воспроизводимость, что также обеспечивает их достоверность. **Выводы** диссертации обоснованы и отвечают полученным результатам

Однако, работа вызывает некоторые вопросы и замечания.

Раздел 3.2. Влияние режима диспергирования наночастиц на их агрегацию, стр. 67. Для исследования характера агрегирования наночастиц была использована сканирующая электронная микроскопия. Следует отметить, что использование рентгеноструктурных исследований в малых углах в сочетании с проникающей электронной микроскопией позволило бы получить более адекватную и однозначную информацию

Раздел 3.3. Кинетика отверждения нанокомпозитов TiO_2 /эпоксидный олигомер, стр.75. «Влияние наночастиц TiO_2 на процесс отверждения может быть объяснено наличием ОН групп на поверхности TiO_2 : частицы могут участвовать в процессе отверждения матрицы, встраиваясь в сетку полимера»

Анализ данных ИК-спектроскопии мог бы сделать это заключение более однозначным

Раздел 3.9. Влияние γ -облучения на свойства нанокомпозитов TiO_2 /эпоксидный полимер. Обсуждение радиационно-химических механизмов в этом разделе в ряде случаев носит предположительный и неконкретный характер, что часто присуще работам, посвященным многокомпонентным системам.

Часто используемая в диссертации формулировка «в условиях длительного ионизирующего излучения» не является удачной, так как радиационная стойкость в основном определяется поглощенной дозой ионизирующего излучения, которая приводит к изменению свойств материалов. Значение поглощенной дозы зависит не только от времени облучения, но и от мощности дозы. Термины и выражения «оборванные связи» и «обрыв и рекомбинация разных типов связей», «СН-радикалы» и «распространение радикалов» не представляются удачными.

Рис 44. Представление большого количества разноцветных спектров на рисунке не представляется удачным приемом для анализа интенсивностей полос поглощения, так как изображения часто накладываются друг на друга. Следовало бы привести зависимости максимумов интенсивностей полос от поглощенной дозы облучения и рассчитать радиационно-химические выходы. Таким образом была бы получена непосредственная информация о радиационной стойкости материала на

уровне химической структуры. **Рис 47 и 50.** Для лучшего понимания насколько однозначно проведены кривые и достоверности обсуждаемых результатов следовало бы привести интервалы ошибок эксперимента.

Раздел 4.1. Получение, состав и микроструктура нанокомпозитов TiO₂/полиимид. Стр. 117. «ИК-спектры композитов, полученных с использованием готовых частиц и сформированных *in situ* одинаковы, что позволяет утверждать, что предложенный способ получения нанокомпозитов не оказывает влияния на микроструктуру полиимидной матрицы»

В данном разделе приведены только ИК-спектры композитов, полученных с использованием готовых частиц.

Стр. 120. «С увеличением содержания TiO₂ и соответствующим изменением морфологии частиц изменяется и удельная площадь поверхности полученных материалов (табл. 11): при содержании 0.33 и 0.99 об. % наблюдается уменьшение $S_{уд}$, но при дальнейшем увеличении содержания наночастиц TiO₂ ее величина увеличивается, за счет образования более сложных структур, а также вклада избытка наночастиц TiO₂.»

Непонятно, что такое «вклад избытка наночастиц TiO₂».

Однако сделанные замечания носят в основном редакционный характер и не снижают научной и практической ценности диссертации и общей высокой оценки работы. Работа изложена ясно и последовательно; оформлена в соответствии с правилами ВАК. Результаты диссертационной работы, выносимые на защиту, прошли апробацию на 14 научных конференциях, опубликованы в 6 рецензируемых изданиях, в том числе в 3 статьях в ведущих рецензируемых журналах, входящих в перечень ВАК, и 3 статьях, опубликованных в журналах, включенных в международные системы цитирования. Автореферат и опубликованные работы полностью отражают содержание диссертации.

Диссертационная работа Букичева Юрия Сергеевича выполнена на высоком научно-техническом уровне. Она представляет собой самостоятельную законченную научно-квалификационную работу, в которой решена задача

оптимизация размеров наночастиц TiO_2 и их содержания в эпоксидной и полиимидной матрицах и методик получения нанокомпозитов для разработки материалов с улучшенными свойствами.

По научному уровню, полученным результатам, содержанию и оформлению представленная диссертационная работа удовлетворяет всем требованиям п.п. 9-16 Положения о присуждении ученых степеней, утвержденном Постановлением правительства РФ от 24 сентября 2013 г. № 842, а ее автор Букичев Юрий Сергеевич, заслуживает присуждения ученой степени кандидата технических наук по специальности 2.6.17. «Материаловедение».

Официальный оппонент, руководитель лаборатории радиационного модифицирования полимеров Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт синтетических полимерных Материалов им. Н.С. Ениколопова Российской академии наук
доктор химических наук

Зезин Алексей Александрович

19.11.2024

Подпись Зезина А.А. удостоверяю
Ученый секретарь ИСПМ РАН,
к.х.н. Гетманова Елена Васильевна

М.П.



Тел.: +7 (495) 332-58-63

E-mail: zezin@ispm.ru

Адрес организации: 117393, Москва, Профсоюзная улица, 70