

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО
ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ
ФЕДЕРАЦИИ

Федеральное государственное бюджетное
учреждение науки

ИНСТИТУТ МЕТАЛЛУРГИИ
И МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЯ

им. А.А. Байкова

Российской академии наук
(ИМЕТ РАН)

119334, Москва, Ленинский пр., 49

Тел. (499) 135-20-60, факс: 135-86-80

E-mail: imet@imet.ac.ru <http://www.imet.ac.ru>

ОКПО 02698772, ОГРН 1027700298702

ИНН/КПП 7736045483/773601001

12.11.2024 № 12202-6215-737

На № _____

УТВЕРЖДАЮ

Заместитель директора по научной
работе

Федерального

государственного бюджетного

учреждения науки

Институт

металлургии и материаловедения

им. А.А. Байкова

Российской

академии наук (ИМЕТ РАН)

доктор технических наук

В.С. Юсупов

« _____ » _____ 2024 г.

ОТЗЫВ

ведущей организации на диссертационную работу

Букичева Юрия Сергеевича на тему «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)

Актуальность работы

Полимерные композиционные материалы широко применяются в высокотехнологичных отраслях, в том числе в атомной энергетике и авиакосмической промышленности, где имеют место жесткие условия эксплуатации, включая высокие температуры, ионизирующее излучение и агрессивные среды. Благодаря сочетанию высокой прочности, жесткости, стойкости к агрессивным средам, высокой адгезии и термостойкости, используются эпоксидные композиты, а для работы при высоких температурах - материалы на основе полиимидов. Одним из наиболее перспективных направлений в области создания новых полимерных материалов с улучшенными эксплуатационными свойствами является разработка полимерных нанокомпозитов, в которых органическая полимерная матрица усиливается наночастицами неорганической природы. Очень важным является обеспечение гомогенного распределения наночастиц в полимерной матрице.

В связи с этим тематика данной диссертационной работы, направленной на разработку композитов на основе эпоксидной (ЭП) и полиимидной (ПИ) матриц с армирующими их наночастиц TiO_2 , имеющих повышенный комплекс эксплуатационных характеристик, и определение благоприятной комбинации размера, распределения и форм агрегации частиц, является актуальной как с теоретической, так и с практической точек зрения.

Общая характеристика работы

В диссертационной работе автором проведено комплексное исследование влияния наночастиц диоксида титана (TiO_2) различного размера на структуру и

свойства полимерных композитов на основе эпоксидных и полиимидных матриц. В работе предложено использовать наночастицы TiO_2 для улучшения физико-механических, термических и функциональных характеристик полимеров, что представляет важное направление в области создания многофункциональных материалов для эксплуатации в экстремальных условиях.

Автором показано, что размер наночастиц TiO_2 оказывает значительное влияние на кинетику отверждения и степень превращения эпоксидного олигомера. Наночастицы с меньшим размером (5 и 10 нм) способствуют ускорению процесса отверждения и увеличению степени превращения, однако требуют дополнительных методов диспергирования, что усложняет технологию их применения. В то же время, более крупные наночастицы (46 и 100 нм) оказывают положительное влияние на термическую стабильность и механические свойства композитов, что делает их более перспективными для практического применения.

Автором рассмотрено влияние наночастиц TiO_2 на термическую стабильность полимерных матриц, продемонстрировано увеличение температуры начала разложения и улучшение физико-механических свойств, таких как прочность и ударная вязкость, особенно в системах с наночастицами размером 46 и 100 нм. Также показано, что введение наночастиц TiO_2 способствует изменению релаксационных процессов в полимерной матрице и увеличению жесткости композита.

В работе предложен механизм стабилизации свойств эпоксидных нанокомпозитов под воздействием ионизирующего излучения. Автором предположено, что наночастицы TiO_2 могут выступать в роли ловушек для свободных радикалов, что обеспечивает сохранение прочностных и термических характеристик материала при дозах облучения до 300 кГр.

Кроме того, автором проведено исследование полиимидных нанокомпозитов, для которых показано увеличение температуры стеклования и термической устойчивости при введении наночастиц TiO_2 . Установлено, что полученные материалы обладают низкой проводимостью даже при высоких температурах, что делает их перспективными для использования в микроэлектронике, изоляторах.

В работе представлены исследования реологических характеристик суспензий полиимидных нанокомпозитов, наполненных наночастицами TiO_2 . Установлено, что суспензии, содержащие полиимид/ TiO_2 нанокомпозиты, обладают управляемыми реологическими свойствами, которые изменяются под воздействием электрического поля. Автором определено критическое содержание TiO_2 (1.65 об. %), при котором проявляется электрореологический эффект, что связывается со снижением диэлектрических потерь на 25-30%.

Таким образом, в работе предложены новые подходы к созданию нанокомпозитов на основе эпоксидных и полиимидных матриц с улучшенными эксплуатационными характеристиками, что открывает перспективы их применения в условиях повышенных температур и радиационного воздействия, а также в качестве "умных материалов" с электрореологическим откликом.

Научная новизна

Научная новизна диссертационной работы Букичева Ю.С. не вызывает сомнения и заключается в следующем:

1. Показано, что наночастицы TiO_2 являются ускорителем реакции отверждения эпоксидных олигомеров. Изучены закономерности изменения

скорости отверждения эпоксидных олигомеров при введении наночастиц TiO_2 в зависимости от их размера и содержания. Установлено, что введение наночастиц с размером 5-100 нм позволяет увеличить скорость отверждения до 50%, что открывает возможность более точного контроля процесса отверждения полимерных связующих.

2. Выявлено, что размер и количество вводимых наночастиц TiO_2 оказывает заметное влияние на уровень физико-механических характеристик эпоксидных нанокомпозитов. Так, введение наночастиц TiO_2 размером 10 нм в количестве 0,12 об. % повышает предел прочности на 50%, но не влияет на ударную вязкость, введение наночастиц размером 46 нм в количестве 0,53 об. % не изменяет предел прочности, но повышает в 4,5 раз ударную вязкость; а введение частиц размером 100 нм в количестве 1,09 об.% позволяет одновременно повысить на 40% предел прочности и в 2,5 раза ударную вязкость.

3. Установлено, что наполненные эпоксидные нанокомпозиты с 0,53 об. % частиц TiO_2 размером 46 нм обладают высокой стабильностью механических и термических характеристик даже при длительном воздействии γ -излучения.

4. Впервые показано, что полиимидные нанокомпозиты с наночастицами TiO_2 могут проявлять электрореологический отклик при определённой концентрации наночастиц ($\geq 1,65$ об. %).

Практическая значимость

Полученные разработки обладают вполне выраженной практической значимостью. В частности, предложены благоприятные составы эпоксидных нанокомпозитов, наполненных наночастицами TiO_2 , на основе эпоксидного связующего ЭД-20 с повышенными показателями предела прочности (50%; 10 нм, 0,12 об. %); ударной вязкости (4,5 раз; 46 нм, 0,53 об. %); с одновременно повышенными пределом прочности (40%) и ударной вязкостью (2,5 раз; 100 нм, 1,09 об. %). Показано, что использование наночастиц со средним размером 5 нм не всегда оправдано с точки зрения физико-механических свойств и технологичности получения нанокомпозиционных материалов. Рекомендовано применять наночастицы TiO_2 с размером 5-100 нм в концентрациях до 1,38 об. % для изменения скорости процессов отверждения эпоксидных связующих, что особенно актуально для промышленного производства полимерных материалов, где требуется управление скоростью отверждения для повышения производительности. Предложен состав эпоксидных нанокомпозитов (46 нм, 0,53 об. %), проявляющих в условиях длительного γ -облучения с накопленной дозой 300 кГр стабильность физико-механических (предела прочности и относительного удлинения) и термических (температура начала разложения) свойств, в отличие от ненаполненного эпоксидного полимера, свойства которого нелинейно изменяются с увеличением дозы облучения. Разработанные эпоксидные связующие были внедрены ОАО «Биохиммаш» при производстве армированных пленок, ламинатов, композиционных формованных изделий, что подтверждено соответствующим актом.

Обоснованность и достоверность результатов и выводов

Достоверность полученных результатов обеспечена использованием современного поверенного и сертифицированного оборудования с лицензионным программным обеспечением, проведением исследований и испытаний в

соответствии с требованиями научно-технической документации, действующей на территории Российской Федерации, сходимостью экспериментальных данных, а также прохождением рецензирования и независимых экспертиз при публикации материалов диссертационной работы.

Публикации по результатам диссертационной работы

Научные результаты, отражающие основные положения диссертации, опубликованы в 20 печатных работах, в том числе в 6 статьях в журналах, соответствующих требованиям ВАК (входят в список ВАК или индексируются в системах Web of Science и Scopus). Апробация проходила на 11 российских и международных научных конференциях и симпозиумах. Автореферат соответствует тексту диссертации, а публикации автора полно и всесторонне отражают содержание работы.

Основные замечания по диссертации:

1. При формулировке цели работы не указано для решения какой практической важной для нашей страны проблемы создаются новые композиты.
 2. Нет сведений о влиянии ультрафиолетового излучения на свойства разработанных композитов, в то время как частицы диоксида титана к нему чувствительны.
 3. В представленной работе не приведены данные о пористости разработанных нанокompозитов, являющейся достаточно важной характеристикой для полимерных материалов.
 4. Диссертант предлагает использовать полиимидные суспензии с наночастицами TiO_2 в качестве электрореологических жидкостей для гидравлических систем, но не рассматривает при этом возможность повышенного абразивного износа и повреждения уплотнительных элементов вследствие действия достаточно твердых частиц TiO_2 .
 5. В тексте автореферата и диссертации числовые значения даны с разделительной десятичной точкой (как в англоязычных текстах), а не как принято в отечественной научно-технической документации – с десятичной запятой.
- Сделанные замечания не снижают общей положительной оценки диссертационной работы и не снижают научную и практическую значимость исследования.

Заключение

Представленная диссертационная работа выполнена на хорошем научно-техническом уровне и является завершённой научно-исследовательской работой, содержащей новые теоретические и практические результаты, направленные на разработку принципов получения новых полимерных композиционных наноматериалов. Представленная диссертация является научно-квалификационной работой, в которой, на наш взгляд, изложены новые научно-обоснованные научно-технические и технологические решения, использование которых вносит значительный вклад в развитие страны. В частности, разработаны новые композиты и композиционные суспензии на основе эпоксидной и полиимидной матриц с армирующими их наночастиц TiO_2 , имеющие повышенный комплекс эксплуатационных характеристик, для работы в атомной, аэрокосмической и гидравлической техники, и определены благоприятные комбинации размера,

распределения и форм агрегации частиц. Результаты диссертационной работы могут быть также использованы для разработки полимерных композитов, применяемых в электронике и электрооборудовании, где требуется высокая термостойкость и устойчивость к ионизирующему излучению.

Тематика диссертации Букичева Ю.С., её содержание и основные полученные результаты в достаточной степени соответствуют требованиям паспорта научной специальности 2.6.17. «Материаловедение» (технические науки).

По актуальности, научному уровню, полученным результатам, их новизне и практической значимости представленная диссертационная работа удовлетворяет всем требованиям п.п. 9 – 16 Положения о присуждении ученых степеней, утвержденных Постановлением правительства РФ от 24 сентября 2013 г. № 842, предъявляемым к кандидатским диссертациям, а её автор, Букичев Юрий Сергеевич, заслуживает присуждения ученой степени кандидата технических наук по специальности 2.6.17 – Материаловедение (технические науки).

Работа рассмотрена и обсуждена в ИМЕТ РАН на совместном коллоквиуме сотрудников Лаборатории прочности и пластичности металлических и композиционных материалов и наноматериалов (№10) и Лаборатории конструкционных сталей и сплавов им. академика Н.Т. Гудцова (№7) 1 ноября 2024 г., протокол №6/24. Отзыв составлен на основании диссертации, автореферата и публикаций Букичева Ю.С.

Председатель коллоквиума
Заведующий Лабораторией конструкционных сталей и сплавов
им. академика Н.Т. Гудцова (№7)
ведущий научный сотрудник
д.т.н.



Банних И.О.

Учёный секретарь коллоквиума
старший научный сотрудник
к.т.н.



Харин Е.В.

Сведения о ведущей организации:

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук (ИМЕТ РАН)

Адрес: 119334, г. Москва, Ленинский проспект, 49

Телефон: +7 (499) 135-20-60

Адрес электронной почты: imet@imet.ac.ru

Сайт: <https://www.imet.ac.ru/>