

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу Ржевской Елены Викторовны

«Разработка угле- и стеклонаполненных композиционных материалов для 3D-печати на основе полифениленсульфона», представленную на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 02.00.06 –высокомолекулярные соединения

Суперконструкционные полимеры благодаря своим уникальным свойствам (высокая прочность, химическая и коррозионная устойчивость, термостойкость) на сегодняшний день представляют большой интерес для применения в различных отраслях промышленности. Они активно внедряются в производство как перспективные термопластичные матрицы для создания композиционных материалов с повышенными физико-механическими и эксплуатационными свойствами. Такие композиционные материалы будут востребованы и для применения в 3D-печати.

В ряду суперконструкционных материалов полифениленсульфон является наиболее перспективным для применения в 3D-печати. Однако несмотря на комплекс ценных свойств полифениленсульфона использования его для аддитивной технологии в чистом виде ограничено из-за низких потребительских свойств получаемых изделий. В этой связи поиск и разработка эффективных рецептур композиционных материалов на основе полифениленсульфона, обеспечивающих их применение в технологии 3D-печати, является несомненно актуальной задачей, решению которой и посвящена диссертационная работа Ржевской Елены Викторовны. Доказательством эффективности проведения исследований служит тот факт, что они проведены в рамках реализации ФЦП «Исследование и разработки по приоритетным направлениям научно-технического комплекса России на 2014-2020 годы», утвержденной постановлением Правительства РФ от 28 ноября 2013г №1096 (соглашение №14.577.21.0278).

Диссертация построена традиционным образом, изложена на 119 страницах машинописного текста, содержит 49 рисунков, 20 таблиц и 161 наименование литературных источников, которые дают достаточно полную информацию об анализируемом материале.

В первой главе представлен обзор современных данных по тематике исследования, анализ которых позволил выявить ряд вопросов, остающимися нерешенными в настоящее время. В частности, для разработки угле-стеклонаполненных композитов на основе полифениленсульфона не решены вопросы подбора пластификатора для повышения адгезионного взаимодействия между термопластичной матрицей и волокнами при температурах выше 350°C, а также влияния концентрации и линейных размеров угле-, стекловолокон на свойства полифениленсульфона. В выводах по литературному обзору обоснованы задачи диссертационной работы.

Глава вторая «экспериментальная часть» содержит основные характеристики объектов исследования. Описаны методики получения композитов, физико-механических и физико-химических методов исследования композитов (ударная вязкость по Изоду, модуль упругости и прочности при изгибе и растяжении, термогравиметрический анализ, дифференциально—сканирующая калориметрия, растровая электронная микроскопия, газовая хроматография, тепло-и огнестойкость, 3Д-печать). Использование для

исследования опытных образцов современных, информативных методов исследования свидетельствует о достоверности полученных в работе результатов.

Третья глава содержит 3 раздела, в которых представлены результаты исследований.

В разделе 3.1 изложены результаты исследования влияния концентрации и длины волокон на технологические, физико-механические, термические свойства и огнестойкость. Установлено, что для существенного повышения механических свойств, термоогнестойкости материала необходимо получение высоконаполненных композитов (до 40%). Однако при такой концентрации волокон вязкость расплава значительно повышается, что может привести к затруднению процесса литья под давлением. Решения этой проблемы возможно за счет повышения температуры и давления впрыска. Однако повышение температуры невозможно в виду того, что послойное нанесение расплава полимерного филамента осуществляется при температурах близких к температурам разложения полимера. Повышение давления также невозможно по этой причине. В этой связи, чтобы обеспечить необходимые физико-механические свойства напечатанного изделия материал изначально должен обладать хорошей текучестью при температуре печати.

Пластификаторы для суперконструкционных полимеров, в частности, полифениленсульфона, помимо совместимости, химической инертности и прочих требований, должны обладать высокой температурой кипения и разложения, что не обеспечивается существующим в настоящее время ассортиментом имеющихся пластификаторов, выпускаемых промышленностью. В этой связи разработка пластификатора, обладающего необходимой термостойкостью и совместимостью с полифениленсульфоном, который мог бы существенно понизить вязкость расплава высоконаполненного полифениленсульфона, является важной задачей. Решению этой задачи посвящен раздел 3.2 диссертационной работы, в котором изучена пластифицирующая способность синтезированного олигофениленсульфона в угле-и стеклонеполненных композитах полифениленсульфона. Показано, что олигофениленсульфон обладает термодинамической совместимостью с полимерной матрицей и выступает в качестве «временного» пластификатора в процессе переработки. Выявлено, что введение олигофениленсульфона в количестве 15% приводит к существенному пластифицирующему эффекту с сохранением высоких физико-механических свойств и термостойкости угле-и стеклонеполненных композитов полифениленсульфона.

В разделе 3.3 изучена возможность применения высоконаполненных угле-и стеклонеполненных композитов на основе пластифицированного полифениленсульфона в 3D-печати. На основании выявленных закономерностей проведена оптимизация состава высоконаполненных пластифицированных композитов полифениленсульфона с угле-и стекловолокнами и получены материалы, удовлетворяющие требованиям 3D-печати. Напечатанные образцы обладают высокими физико-механическими и эксплуатационными свойствами.

Таким образом, **научной новизной** работы является установление механизма пластификации олигофениленсульфона, выполняющего роль «временного» пластификатора в высоко наполненных угле-стеклокомпозитах на основе полифениленсульфона, заключающегося в том, что благодаря термодинамической совместимости полифениленсульфона с олигофениленсульфоном, последний выполняет роль молекулярного пластификатора, но из-за высокой температуры стеклования

олигофениленсульфона (150°C) эффект пластификации наблюдается только в расплаве и отсутствует при обычных температурах.

Практическая значимость работы заключается в разработке высокоэффективного композиционного материала на основе пластифицированного наполненного угле-и стекловолокном полифениленсульфона с высокими физико-механическими, термо- и огнестойкими характеристиками, обеспечивающего импортозамещение материалов для 3D-печати и в других стратегически важных отраслях отечественной промышленности.

В заключении сформулированы основные итоги исследования. Достоверность полученных в работе результатов и сделанных выводов обеспечена использованием комплекса современных информативных методов исследований.

Материалы работы достаточно полно обсуждены на российских и международных конференциях.

Автореферат диссертационной работы и опубликованные автором статьи достаточно полно отражают содержание работы.

Полученные в диссертационной работе данные обладают значительным потенциалом, что свидетельствуют о перспективности продолжения исследований в данном направлении.

В качестве замечаний по работе следует отметить:

1. Известно, что в процессе переработки волокнонаполненной композиции методами экструзии и литья под давлением происходит уменьшение начальной длины волокна. Для обеспечения высокой прочности композита волокна должны иметь длину не менее критической. В этой связи необходимо было рассчитать критическую длину волокна, которая учитывает диаметр волокна, предел прочности волокна, предел текучести матрицы и оценить распределение длины волокна в композитах в зависимости от способа приготовления и условий переработки, т.е. определить процентное содержание волокон с длиной больше и меньше критической.
2. Показатель текучести расплава (ПТР) характеризует не реологические свойства композиции, а является технологическим параметром, который качественно коррелирует с вязкостью расплава материала только при низких скоростях переработки ($1,2 \text{ с}^{-1}$), соответствующей условиям определения ПТР. Вместе с тем процессы экструзии и литья под давлением происходят при скоростях переработки $100 - 1000 \text{ с}^{-1}$. Поэтому для оценки реологических свойств предлагаемых композиций необходимо изучить вязкоупругие характеристики в широком интервале скоростей сдвига.
3. Используя гельпроникающую хроматографию следовало бы привести доказательства утверждения автора, что уменьшение показателя текучести расплава композитов с течением времени пиролиза связано с процессами разветвления и сшивания, а не с деструкцией полимерных цепей матрицы (стр.95)
4. Непонятно каким образом при окислении материала в процессе структурирования полимерной матрицы может выделяться водород (стр.89)
5. Хотелось бы получить объяснения почему для композитов с длиной волокон 0,2 мм ПТР выше, чем с длиной волокон 3 мм.

Сделанные замечания не снижают положительного впечатления от диссертационной работы и носят, отчасти, характер пожеланий, которые автор может учесть в последующей работе.

Диссертация соответствует паспорту специальности 02.00.06 по пунктам 9 «Целенаправленная разработка полимерных материалов с новыми функциями и интеллектуальных структур с их применением, обладающих характеристиками, определяющими области их использования в заинтересованных отраслях науки и техники» и 10 «Решение технологических экологических задач, связанных с первичной и вторичной переработкой полимерных материалов».

Диссертационная работа Ржевской Елены Викторовны представляет собой законченное научное исследование, содержащее решение важной задачи разработки рецептур и технологии получения угле и стеклонаполненного материала на основе пластифицированного полифениленсульфона с высокими физико-механическими и эксплуатационными свойствами, имеющее важное народнохозяйственное значение.

Считаю, что диссертационная работа по своему объему, научному уровню и практическим результатам отвечает требованиям п.9 действующего «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 года, №842, а ее автор Ржевская Елена Викторовна заслуживает присуждения ученой степени кандидата технических наук по специальности 02.00.06 – Высокомолекулярные соединения.

Официальный оппонент

Доктор технических наук, профессор

Заслуженный деятель науки РФ, РТ

Лауреат Государственной премии РТ в области науки и техники

Заведующий кафедрой «Химия и технологии переработки эластомеров» Казанского национального исследовательского технологического университета

420015, г.Казань

ул.К.Маркса, 68 КНИТУ

E-mail: svolfson@kstu.ru

Вольфсон С.И.

Подпись Вольфсон С.И.

удостоверяется.

Начальник ОЖИД ФГБОУ ВО «КНИТУ»

О.А. Пашкина

«04» 09

