

ОТЗЫВ

на диссертационную работу Заболотнова Александра Сергеевича на тему «Влияние природы наполнителей на комплекс износостойких и физико-механических свойств композиционных материалов на основе СВМПЭ, полученных методом полимеризации *in situ*», представленную на соискание учёной степени кандидата химических наук по специальности 02.00.06 – высокомолекулярные соединения.

Сверхвысокомолекулярный полиэтилен (СВМПЭ) является инженерным термопластом с уникальным комплексом свойств, сочетающим высокую прочность и износостойкость, стойкость к растрескиванию и ударным нагрузкам, морозостойкость, низкий коэффициент трения, а также способность сохранять эти свойства в широком интервале температур. Введение функциональных наполнителей позволяет повысить ряд важных эксплуатационных характеристик этого полимера и придать новые функциональные свойства, что дает увеличение эффективности и расширение области применения СВМПЭ. Исследование влияния типа наполнителя – его природы, формы и размера частиц и метода введения в СВМПЭ на характер и степень изменения комплекса свойств получаемых композитов, является актуальной и практически важной задачей

С этой актуальной проблемой связана диссертационная работа Заболотного А.С., направленная на исследование влияния типа наполнителя на износостойкость композиционных материалов на основе СВМПЭ в зависимости от типа воздействия на истираемое тело в процессе трения и связи износостойкости композитов с их механическими свойствами при полимеризационном способе получения композитов.

Диссертация изложена на 167 страницах, включает 87 рисунков и 11 таблиц. Работа состоит из введения, 5 глав и списка цитируемой литературы, включающего 160 ссылок.

Во Введении обоснована актуальность работы, сформулированы цели и основные задачи исследования, научная новизна и практическая значимость работы.

В первой главе (литературный обзор) приведен подробный обзор современного состояния исследований по теме диссертационной работы. В нем рассмотрены методы получения полимерных композиционных материалов, влияние наполнителей использованных в работе типов на комплекс механических и износостойких свойств СВМПЭ, виды износа, существующие представления о процессе изнашивания полимеров и композитов на их основе в зависимости от типа воздействия на материал в процессе трения, и связь износостойкости с механическими характеристиками материалов. Анализ литературных данных определил основные направления исследований по теме работы.

Во второй главе (методической) описаны структура и характеристики использованных в работе наполнителей – органомодифицированного монтмориллонита (ММТ), нанопластин графита (НПГ), дисульфида молибдена и природного минерала шунгита, использованные органомодификаторы ММТ, методы каталитической активации наполнителей использованных типов и синтеза композитов СВМПЭ методом полимеризационного наполнения (полимеризации *in situ*) в режимах газофазной и суспензионной полимеризации этилена, использованные методы исследования структуры, механических свойств, износостойкости синтезированных композитов с наполнителями разного типа.

В третьей главе представлены результаты исследования процессов синтеза и структуры композитов на основе сверхвысокомолекулярного полиэтилена в зависимости от типа наполнителя (органомодифицированный монтмориллонит, нанопластины графита, дисульфид молибдена, шунгит), типа нанесенного катализатора, способа каталитической активации наполнителя. К основным следует отнести следующие результаты.

Определены условия каталитической активации примененных наполнителей катализаторами на основе хлоридов ванадия и титана, обеспечивающие в условиях суспензионной полимеризации этилена в среде органического растворителя образование матричного СВМПЭ непосредственно на поверхности частиц наполнителей. При исследовании кинетики процесса полимеризации этилена показано, что процесс полимеризации для всех исследованных наполнителей на таких иммобилизованных катализаторах протекает стационарно во времени.

Установлен тип упаковки углеводородных фрагментов, который должен иметь органомодификатор в межслоевом пространстве частиц ММТ для увеличения межслоевого расстояния, достаточного для интеркаляции в него компонентов катализатора, обеспечивающей расслоение частиц ММТ на слои нанометровой толщины (экслоиация) при последующей полимеризации этилена в режиме суспензионной полимеризации.

Методом электронной микроскопии с рентгеновским микрозондом установлено, что синтезированные композиты характеризуются равномерным распределением частиц наполнителей в синтезируемой матрице СВМПЭ.

В четвертой главе представлены результаты комплексного исследования свойств синтезированных композиционных материалов – деформационно-прочностных, ударных, теплофизических, динамических механических, износостойкости в зависимости от типа наполнителя и его содержания в композите СВМПЭ. Износостойкость композитов исследована в зависимости от типа воздействия на изнашиваемое тело в процессе трения: при трении скольжения по стали, при абразивном износе при трении по шкурке при возобновляемой и невозобновляемой поверхности и при высокоскоростном ударном воздействии водно-песчаной суспензии

В работе впервые было установлено, что органомодификатор ММТ не только увеличивает межслоевое расстояние в частицах ММТ, обеспечивая интеркаляцию в них катализатора и расслоение на отдельные нанослои в процессе синтеза композитов, но также, находясь на межфазной поверхности полимер-наполнитель, оказывает пластифицирующее действие, существенно влияя на комплекс деформационно-прочностных и износостойких свойств получаемых на его основе композитов.

Композиты с ММТ проявляют наиболее высокие деформационно-прочностные свойства. С увеличением концентрации наполнителя в СВМПЭ в исследованном диапазоне (до 6 об.%) практически двукратно увеличивалось относительное удлинение при разрыве, а сам характер деформационно-прочных кривых менялся от однородного, характерного для СВМПЭ и композитов с другими использованными наполнителями, к неоднородному.

Впервые выполнено сопоставительное комплексное исследование влияния типа наполнителя на износостойкость композиционных материалов на основе СВМПЭ в зависимости от вида воздействия на изнашиваемое тело в процессе истирания и особенности их физико-механических свойств. Установлено, что композиты СВМПЭ с органомодифицированным ММТ обладают наиболее высокой износостойкостью при абразивном износе по наждачной бумаге по сравнению с композитами с другими примененными наполнителями - при содержании ММТ ~ 3 об.% в 2 раза выше по сравнению с не наполненным СВМПЭ. Наиболее высокую износостойкость при трении скольжения по стали проявляют композиты на основе наполнителей НПП, дисульфид молибдена, шунгит: при исследованном содержании наполнителя 1,5-15 об.% в 1,5-3 раза выше по сравнению с СВМПЭ. При высокоскоростном ударном воздействии водно-песчаной суспензии для всех типов композитов наблюдаются схожие зависимости износа материала от содержания наполнителя. При низком содержании наполнителя все композиты характеризуются повышенной износостойкостью по сравнению с промышленным образцом СВМПЭ.

Исследование ударопрочных свойств композитов при отрицательных температурах впервые показано, что композиционные материалы на основе СВМПЭ, синтезированные методом полимеризационного наполнения, в исследуемом диапазоне концентраций наполнителя вплоть до 28 масс. % не охрупчиваются даже при минус 70°C. Методом ДМА оценена теплостойкость композитов. При схожих степенях наполнения она выше на 5-26 °C по сравнению с чистым СВМПЭ в зависимости от типа наполнителя.

Однако, несмотря на положительное впечатление от работы хотелось высказать ряд критических замечаний

- 1) Первое замечание касается молекулярных характеристик синтезированных полимеров, этот раздел очень краткий (одно предложение стр.99). Определение ММ из вязкости весьма проблематично, особенно для

наполненных систем. Даже использование ГПХ позволит лишь частично решить эту проблему.

- 2) Соискатель часто делает вывод об отсутствии эксфолиированных частиц ММТ исключительно на основании присутствия базального рефлекса 001, но ведь легко себе представить ситуацию с частичным протеканием эксфолиации, когда в системе существуют одновременно интеркалированные слои и отдельные пластины.
- 3) Автор делает вывод об изменении кривых растяжения СВМПЭ при его наполнении, появление предела текучести. Хотелось бы узнать какова кратность вытяжки в шейке, за счет каких процессов появляется шейка.
- 4) Должен отметить, что в работе часто отсутствуют результаты статистической обработки данных. Необходимо указывать точность измерений и статистическую погрешность. Соискатель ограничивается лишь средними значениями, хотя очевидно, например, что анализ концентрационной зависимости коэффициента трения и износостойкости не имеет смысла без указания точности измерений
- 5) Особого внимания требует анализ изменений коэффициента трения. Известно, что части наблюдаемое снижение коэффициента трения при наполнения характерно лишь для начальных стадий трибологических экспериментов, затем через час он может заметно вырасти.

Однако сделанные замечания не затрагивают существа работы и не влияют на высокую оценку работы.

В целом автором проведено обширное комплексное исследование, получены новые интересные результаты, позволяющие дать рекомендации по применению разработанных композитов на основе СВМПЭ и наполнителей использованных типов в качестве конструкционных материалов с повышенной жесткостью, деформационной теплостойкостью, низким коэффициентом трения, повышенной износостойкостью при разных типах воздействия в процессе истирания в определенных областях применения. Научная новизна и практическая значимость работы очевидны, ряд результатов получен впервые.

Работа выполнена на высоком экспериментальном уровне с применением высококлассного современного оборудования. Достоверность полученных результатов не вызывает сомнения.

Основные результаты диссертационной работы опубликованы в 6 статьях в журналах, входящих в перечень ВАК, индексируемых в базах данных Web of Science и Scopus, и в 7 тезисах докладов на российских и международных конференциях. Автореферат достаточно полно отражает содержание диссертации.

Результаты диссертации могут быть использованы при проведении научных работ и включены в курсы лекций в Институте химической физики им. Н.Н.Семенова РАН (Москва), Институте проблем химической физики РАН (Черноголовка), Институте нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН

(Москва), МГУ им. М.В. Ломоносова, МИТХТ им. М.В. Ломоносова, РХТУ им. Д.И. Менделеева и др.

Таким образом, диссертационная работа Заболотнова А.С. является научно-квалификационной работой, в которой содержится решение задачи по синтезу композиционных материалов на основе сверхвысокомолекулярного полиэтилена методом полимеризационного наполнения и исследованию влияния природы наполнителя на их эксплуатационные свойства, имеющей важное значение для развития области создания композиционных материалов на основе полиолефинов с заданными комплексами свойств. Представленная диссертация отвечает всем требованиям, предъявляемым к диссертационным работам на соискание ученой степени кандидата химических наук, а ее автор Заболотнов Александр Сергеевич несомненно заслуживает присуждения искомой ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.06-высокомолекулярные соединения.

Доктор химических наук, профессор,
главный научный сотрудник
НИЦ «Курчатовский институт»

С.Н.Чвалун

«21» ноября 2019 г.

Национальный исследовательский центр «Курчатовский Институт»,
комплекс НБИКС-технологий
123182, г. Москва, пл. Академика Курчатова, д. 1
Тел.: 7(499)1963539; e-mail: Chvalun_SN@nrcki.ru

Подпись С.Н. Чвалуна заверено
Главный ученый секретарь
НИЦ «Курчатовский институт»



П.А. Форш