

## 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 научной специальности 2.6.17. «Материаловедение» (технические науки)

**Актуальность работы.** Полимерные нанокомпозиты, благодаря свойствам наноразмерных частиц, привлекают внимание исследователей и позволяют решать нетривиальные задачи полимерного материаловедения.

Представленная диссертационная работа направлена на изучение ряда закономерностей, связанных с регулированием технологических, реологических характеристик, повышением уровня прочностных свойств, термостойкости и стойкости к  $\gamma$ -облучению при введении в полимерные материалы различной химической природы наночастиц диоксида титана разных марок.

Следует отметить, что основной технологической проблемой при получении нанокомпозитов разных составов является существенная агломерация наночастиц с образованием новых структур дисперсного наполнителя, что вносит некоторую неопределенность в построение различных типов дисперсных структур наноматериалов. Эти факторы создают дополнительные сложности при попытках контролируемого формирования упорядоченных и воспроизводимых структур в наноматериале, что оказывает влияние на свойства.

Однако предлагаемый в работе подход к разработке многофункциональных нанокомпозиционных полимерных материалов на примере эпоксидных олигомеров и полиимидов, несомненно, интересен и **актуален**, так как позволяет расширить экспериментальную базу данных о влиянии наночастиц на свойства полимерных матриц различной природы и создать новые нанокомпозиты для работы в экстремальных условиях.

**Общая характеристика работы.** Диссертационная работа построена традиционно, характеризуется внутренним единством структуры, изложена на 162 страницах машинописного текста и включает: введение, главу, посвященную формулированию цели и постановке задач на основе анализа научно-технической литературы, описание объектов и методов исследования, две главы с изложением экспериментальных результатов, заключение и основные выводы по работе, включает 13 таблиц, 75 рисунков и содержит 246 наименований библиографических ссылок.

В работе исследуются две принципиально различные наносистемы, построенные на основе эпоксидной и полиимидной полимерных матрицах с наночастицами диоксида титана с разным размером частиц (от 5 до 100 нм).

В работе представлены исследования по влиянию различных способов диспергирования наночастиц диоксида титана ( $\text{TiO}_2$ ) с размером частиц от 5 до 100 нм в эпоксидном олигомере (ЭО). Результаты СЭМ показали, что в нанокompозитах формируются агломераты из наночастиц с размером до 100 нм, а частицы с большим размером удается распределить на наноуровне. Однако строение и структура агломератов из наночастиц в полной мере остаются не исследованными.

Несомненный интерес представляют данные по увеличению скорости полимеризации ЭО в присутствии твердой поверхности наночастиц  $\text{TiO}_2$  различного размера (5-100 нм) до ~50%.

Методами ИК - спектроскопии установлено образование химических связей между эпоксидным связующим и поверхностью наночастиц  $\text{TiO}_2$ , что оказывает влияние на кинетику полимеризации эпоксидного олигомера. Приведены эффективные составы нанокompозитов (содержание  $\text{TiO}_2 \approx 1.38$  об. %), которые позволяют повысить производительность процесса получения изделий. Целесообразно было бы привести данные по кинетике отверждения как функцию изменения поверхности наночастиц в нанокompозите.

Автором выполнен комплекс исследований по влиянию наночастиц  $\text{TiO}_2$  на физико-механические и диэлектрические свойства, а также диссипацию энергии эпоксидными нанокompозитами.

Варьирование содержанием (состав) и размером наночастиц позволило диссертанту получить надежные данные и показать, что при определенном содержании и размере наночастиц  $\text{TiO}_2$  удается повысить прочность эпоксидного нанокompозита на ~40-50% и ударную вязкость – в 1.7-4.7 раз.

Проведена оптимизация составов эпоксидных нанокompозитов с  $\text{TiO}_2$  разных размеров и получены наиболее эффективные структуры с улучшенным комплексом физико-механических характеристик.

Установлен рост диссипативных потерь эпоксидных нанокompозитов с увеличением содержания наночастиц с максимумом в области температуры стеклования полимерной матрицы, которая повышается на ~10% ( $\text{TiO}_2$  с  $d = 46$  нм) или снижается на ~18% ( $\text{TiO}_2$  с  $d = 100$  нм).

Исследование диэлектрических характеристик нанокompозитов ЭО +  $\text{TiO}_2$  в широком температурно-частотном диапазоне позволил установить наличие области сквозной проводимости при температуре выше стеклования и низких частотах – менее  $10^2$  Гц.

Особое внимание уделено эксплуатации нанокompозитов на основе ЭО+TiO<sub>2</sub> в экстремальных условиях длительного γ-облучения.

Показано, что состав нанокompозита с 0,53 об. % (TiO<sub>2</sub> с d = 46 нм) сохраняет предел прочности на уровне ~70 МПа и относительное удлинение ~4-5% даже при накопленной дозе ~300 кГр, что является несомненным его преимуществом и обеспечивает надежность работы материала в условиях воздействия ионизирующего излучения.

Особое место в диссертации занимает раздел, посвященный созданию, так называемых, «умных дисперсий» на основе полиметилсилоксанового масла, содержащего нанокompозит из полиимида и TiO<sub>2</sub> с разным размером наночастиц типа ядро-оболочка.

Изучены реологические свойства таких дисперсных систем и установлено влияние размера и содержания наночастиц. Показано, что реологией таких суспензий можно направленно управлять с помощью воздействия электрического поля. Так, предел текучести системы возрастает с ростом напряженности электрического поля. Определено критическое содержание TiO<sub>2</sub> (1.65 об. %), при котором проявляется электро-реологический эффект, что связано со снижением диэлектрических потерь на 25-30%.

Теоретическая и практическая значимость работы заключается в установлении зависимостей влияния поверхности, размера и содержания диоксида титана с разными размерами наночастиц на кинетику полимеризации ЭО и усиление полимерной матрицы; регулирование диэлектрических свойств, диссипативных потерь, стойкости к ионизирующему излучению, а также получение «умных» суспензий на основе полиметилсилоксанового масла с дисперсной фазой нанокompозита типа ядро-оболочка – TiO<sub>2</sub> + полиимид.

Предложены оптимальные составы эпоксидных нанокompозитов и полиимидных суспензий с наночастицами диоксида титана разного размера, в том числе для работы в экстремальных условиях эксплуатации.

**Научная новизна** диссертационной работы Букичева Ю.С. не вызывает сомнения и заключается в установлении механизмов получения нанокompозитов на основе эпоксидного олигомера ЭД-20 и полиимида с дисперсными наночастицами диоксида титана с разными размерами, регулируемым комплексом технологических (кинетика отверждения ЭО, реология), физико-механических, диэлектрических, теплофизических свойств, а также высокой стойкостью к γ – излучению и «умных суспензий» оптимального состава для работы в экстремальных условиях эксплуатации.

Результаты, относящиеся к научной новизне данной работы, представляют собой значительный вклад и не только расширяют теоретические представления о механизмах влияния наночастиц диоксида титана на свойства полимерных нанокомпозитов, а позволяют создавать новые наноматериалы с комплексом улучшенных свойств.

### **Практическая ценность диссертации**

Практическая ценность данной работы заключается в разработке и оптимизации составов нанокомпозитов на основе эпоксидного олигомера и полиимида с наночастицами  $TiO_2$  разного размера, что расширяет возможности их применения в экстремальных условиях.

Так, использование наночастиц  $TiO_2$  позволяет значительно повысить производительность процесса отверждения ЭО и физико-механические характеристики нанокомпозитов, что делает их особенно ценными для применения в условиях повышенных нагрузок и длительного ионизирующего воздействия.

Разработанные составы эпоксидных нанокомпозитов с высокой стойкостью к  $\gamma$  - облучению и стабильностью механических характеристик, могут найти широкое применение в производстве элементов конструкций для авиационной, космической и ядерной энергетики.

Введение эффективных методов управления реологическими свойствами полиимидных суспензий открывает новые перспективы для создания "умных" материалов, свойствами которых можно управлять в технологических процессах и при эксплуатации.

Таким образом, результаты исследования не только подтверждают теоретические аспекты, но и имеют значительное практическое значение, способствуя развитию новых технологий и материалов.

### **Достоверность полученных результатов**

Достоверность полученных результатов исследования обеспечивается использованием современных методов исследования, поверенного и сертифицированного оборудования с лицензированным программным обеспечением, а также проведением исследований и испытаний в соответствии с требованиями научно-технической документации, действующей на территории Российской Федерации, включая актуальные нормы ГОСТ. С использованием математической статистики подтверждена сходимость экспериментальных данных, что свидетельствует об их воспроизводимости и надежности.

## Соответствие автореферата диссертации

Автореферат и опубликованные работы полностью отражают содержание диссертации.

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.

## Замечания по диссертационной работе

По содержанию диссертации можно сделать следующие замечания:

1. К сожалению, автор в своей работе не использует классификацию дисперсно-наполненных композиционных материалов (ДНПКМ) по структурному принципу.
2. Неясно, к каким типам дисперсной структуры относятся разработанные нанокompозиты оптимального состава, что затрудняет проведение сравнения полученных данных для различных марок диоксида титана.
3. Не корректно проводить сравнение результатов влияния наночастиц диоксида титана только в зависимости от размера и содержания наночастиц, не учитывая их максимальную упаковку.
4. Не полностью изучено строение и структура агломератов из наночастиц диоксида титана с разным размером.
5. Кинетику отверждения ЭО желательно было также исследовать по расходу функциональных групп и определению гель - фракции.

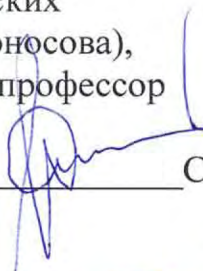
Высказанные замечания в целом не изменяют положительного впечатления от работы и ее практической значимости.

Диссертационная работа **Букичева Юрия Сергеевича** выполнена на достаточно высоком научно-техническом уровне и представляет законченную научно-квалификационную работу, в которой представлены оригинальные результаты исследований, направленные на установление зависимостей состав – структура – свойства для нанокompозитов на основе эпоксидных и полиимидных полимерных матриц с наночастицами  $TiO_2$  с комплексом заданных свойств для эксплуатации в экстремальных условиях.

По актуальности, научной новизне, практической значимости, результатам, выводам и рекомендациям, представленная диссертационная работа, полностью соответствует всем требованиям п. п. 9-14 Положения о присуждении ученых степеней, утвержденном Постановлением

правительства РФ от 24 сентября 2013 г. № 842, а ее автор **Букичев Юрий Сергеевич**, заслуживает присуждения искомой ученой степени кандидата технических наук по научной специальности 2.6.17. «Материаловедение» (технические науки).

Официальный оппонент,  
и. о. заведующий кафедрой  
химии и технологии переработки  
пластмасс и полимерных композитов  
Федерального государственного  
бюджетного образовательного  
учреждения высшего образования  
«МИРЭА – Российский  
технологический университет»  
(РТУ МИРЭА)  
(Институт тонких химических  
технологий им. М.В. Ломоносова),  
доктор технических наук, профессор



Симонов-Емельянов Игорь Дмитриевич

07.11.2024

Подпись профессора Симонова-Емельянова И.Д. удостоверяю

Первый проректор РТУ МИРЭА



(Подпись)

Н.И. Прокопов

Тел.: +7 (499) 600-80-80 доб. 31275

E-mail: [simonov\\_emelyanov@mirea.ru](mailto:simonov_emelyanov@mirea.ru)

Адрес организации: 119571, Москва, проспект Вернадского, д. 86