

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу Урванова Сергея Алексеевича «МОДИФИЦИРОВАНИЕ УГЛЕРОДНОГО ВОЛОКНА УГЛЕРОДНЫМИ НАНОСТРУКТУРАМИ», представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.21 – «химия твердого тела»

Диссертационная работа Урванова С.А. посвящена разработке новых подходов модификации углеродных волокон (УВ) для обеспечения их более прочного связывания с материалами матриц в композиционных материалах (КМ).

Целью диссертационного исследования являлось модифицирование углеродных волокон углеродными наноструктурами и исследование влияния данного модифицирования как на свойства УВ, так и на свойства КМ на их основе. Для этой цели решались следующие задачи, связанные с разработкой методики нанесения и последующей иммобилизации фуллерена C_{60} на поверхности УВ, оптимизацией способа модифицирования УВ углеродными нанотрубками, исследованием микроструктуры поверхности и свойств модифицированных волокон, изготовлением и исследованием свойств образцов КМ, в том числе изучением границы (интерфейсов) «полимер-углеродное волокно», а также исследованием влияния методов модификации УВ наноуглеродными материалами на физические свойства КМ, получаемых с их использованием.

Актуальность диссертации с отмеченными выше целями исследования подтверждается наличием большого числа научных работ и практических результатов в области разработки композиционных материалов, упрочненных УВ. Часть исследований направлена на повышение ударопрочности КМ (за счет повышения трещиностойкости) путем наноструктурирования объема полимерной матрицы с введенными в неё УВ. Результаты практического использования такого подхода можно иллюстрировать созданием производства различных изделий спортивного инвентаря (велосипедов, ракеток, клюшек и т.п), а также корпусов катеров, фрагментов летательных аппаратов, изделий для военной техники. Другое направление связано с повышением энергии связи на интерфейсах УВ с полимерной матрицей за счет модификации поверхности волокна. Здесь могут быть использованы различные подходы химической модификации

поверхности УВ, так и созданием на их поверхности различных покрытий, в том числе в виде привитых углеродных нанотрубок или нановолокон, тонких граничных слоев на основе полимеров, характеризующихся повышенной смачиваемостью по отношению к материалу матрицы КМ и УВ.

Анализ и оценка содержания диссертации.

Диссертация состоит из введения, 4-х частей, представляющих собой литературный обзор, экспериментальную часть и две части, в которых представлены экспериментальные результаты, заключения, выводов и списка литературы из 125 наименований научных статей. Работа изложена на страницах машинописного текста, содержит 12 таблиц и 63 рисунка.

Во введении обосновывается актуальность темы диссертации, сформулированы основные цели и задачи исследования и кратко обосновывается выбор направлений и способов решения этих задач.

В первой главе, посвященной обзору литературы, проведен подробный анализ современного состояния исследований, связанных с получением КМ, армированных УВ, основных направлений и способов решения наиболее актуальных задач, возникающих при получении такого типа КМ. При соответствующей доработке литературный обзор мог бы быть опубликован в виде обзора по наноструктурированию поверхности УВ для получения КМ.

Во второй главе представлена методическая часть работы, описаны используемые в работе материалы и реактивы, приборы и методы исследования, экспериментальные установки, физико-химические методы исследования, их возможности и ограничения. Эта часть работы свидетельствует о применении автором адекватного набора современных физических методов, необходимых для исследования процессов формирования, строения и свойств наноструктурированных композиционных материалов (электронной микроскопии, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, спектроскопии комбинационного рассеяния, дифференциального термического анализа, измерений прочностных свойств материалов, теплопроводности и др.)

В третьей главе представлены результаты по модифицированию углеродного волокна углеродными наноструктурами с использованием фуллерена C_{60} и углеродных нанотрубок. Разработана методика модифицирования УВ фуллеренами с использованием процесса фотополимеризации C_{60} под воздействием лазерного излучения. Для доказательства протекания полимеризации используется совокупность ряда

физических методов, а именно: РФЭС, спектроскопия КРС, растровая и просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ). При этом диссертантом проводился постадийный контроль изменений в исследуемых образцах различными экспериментальными методами исследования. Например, процесс полимеризации подтверждён смещением характеристической моды фуллерена Ag(2) на спектрах КРС, а также данными РФЭС. О наличии конденсированных продуктов на поверхности УВ также свидетельствуют данные ПЭМ.

Диссертант представил большой объем данных поисковых исследований по модифицированию углеродного волокна углеродными нанотрубками. В данной главе большой объем материала посвящен наличию и анализу причин повреждений монофиламентов УВ в ходе синтеза на их поверхности углеродных нанотрубок. В итоге автор пришел к выводу, что модифицирование углеродного волокна углеродными нанотрубками перспективней всего проводить с применением промежуточного защитного слоя оксида алюминия, что по его мнению решает не только проблему деградации свойств волокна во время синтеза углеродного волокна, но также приводит к более равномерному распределению катализатора по поверхности УВ и в конечном результате способствует равномерному покрытию поверхности волокна нанотрубками.

Четвёртая глава посвящена композиционным материалам, получаемым с использованием УВ модифицированных углеродными наноструктурами. Наиболее значимые результаты касаются исследования влияния модификации поверхности УВ на композиционные материалы, и, в частности, на межфазную границу «УВ-полимер». Ряд важных заключений был сформулирован автором на основании анализа результатов исследования строения продуктов разрушения полученных КМ. Наиболее важные результаты касаются измерений силы с помощью теста на монофилamente, которая позволила С.А. Урванову провести оценку влияния модификации углеродного волокна углеродными нанотрубками и установить эффективность различных подходов к модифицированию УВ.

В качестве наиболее значимых, можно отметить следующие результаты работы, которые могут иметь и практическое применение при создании КМ с улучшенными эксплуатационными свойствами.

1. Впервые показано; что нанесение на поверхность углеродного волокна и последующая фотополимеризации фуллерена C60 приводит к изменению

механических свойств монофиламентов углеродного волокна, а именно к существенному увеличению их прочности на разрыв.

2. Разработана оригинальная методика модифицирования углеродного волокна углеродными нанотрубками, включающая получение промежуточного слоя с применением золя гидроксида алюминия;

3. Впервые детально исследовано влияние модификации углеродного волокна углеродными нанотрубками на границу «волокно-полимер» в композиционном материале с различными эластомерными матрицами, где автор также применил оригинальную методику для измерения сил межфазного сдвига.

Недостатки и замечания по проведенным исследованиям:

1. Отсутствуют количественные данные о формировании слоев полимеризованного C_{60} . В частности, при исследовании процессов фотополимеризации фуллерена C_{60} методом РФЭС не приведено четкого описания компонент спектров РФЭС (приведено фрагментарно; образец № 5 обсуждается, но отсутствует в таблице 3). При моделировании спектров $C1s$ не учитываются возможности экранирования спектра УВ довольно толстыми (по данным ПЭМ) слоями C_{60} , хотя известно, что глубина выхода электронов ограничена несколькими десятками ангстрем.
2. Не обсуждается, каким образом можно обеспечить равномерность освещения внутренних волокон при реализации этого подхода для жгутов УВ, при этом можно ожидать значительного затенения внутренних волокон внешними. Вместе с тем, в выводах автора говорится о разработке «методики нанесения и иммобилизации фуллерена на жгутах УВ, включающая в себя пропитку жгутов раствором фуллерена и фотополимеризацию лазерным излучением с длиной волны 514 нм».
3. При обсуждении механических свойств УВ, модифицированных C_{60} , при повышении прочности УВ на разрыв, не обсуждается изменение их модуля Юнга (его уменьшение), которое, по-видимому, не является критичным в случае получения композитов на основе полимеров, но может быть важным показателем при рассмотрении возможностей получения углерод-углеродных композитов.
4. В разделе, посвященном нанесению катализаторов, и оксидных промежуточных слоев не приведены количественные данные, позволяющие рассчитать поверхностные концентрации введенного

катализатора, толщину необходимых защитных слоев и т.п. Фрагментарно приведены сведения об изменении удельной поверхности УВ, после выращивания на их поверхности УНТ, а также данные об их строении.

5. При рассмотрении влияния углеродных нанотрубок, создаваемых на поверхности УВ, на прочностные и теплофизические свойства КМ на их основе, не приводятся конкретные сведения, какие образцы были использованы, указывается лишь тип модифицирующей обработки. Вместе с тем, изменение содержания и типа модифицирующих УНТ, по-видимому, может приводить к существенным изменениям, также позволять осуществлять оптимизацию свойств соответствующих композитов.

Несколько замечаний может быть сделано по оформлению диссертации: методики измерения температуропроводности и измерения теплоемкости не выделены в виде отдельных пронумерованных частей, в силу этого они оказались не представлены в оглавлении диссертации, что затрудняет поиск этих разделов при ознакомлении с диссертацией. В тексте работы встречаются опечатки и неверные ссылки на номера рисунков (34, 36 и др).

Заключение

В целом диссертационная работа Урванова Сергея Алексеевича является законченной научно-квалификационной работой, выполненной автором самостоятельно на высоком научном уровне. Работа базируется на большом объеме полученных автором экспериментальных образцов, широком исследовании их свойств и анализе экспериментальных данных. Полученные автором результаты достоверны, выводы и заключения обоснованы. Работа написана доходчиво, грамотно и достаточно аккуратно оформлена. По каждой главе и работе в целом сделаны четкие выводы.

Несмотря на отмеченные недостатки, считаю, что диссертационная работа Урванова С.А. является квалификационной работой, которая удовлетворяет всем требованиям «Положения о порядке присуждения ученых степеней» ВАК РФ, предъявляемым к кандидатским диссертациям, а Урванов Сергей Алексеевич заслуживает присуждения ему искомой ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.21 – «химия твердого тела».

Автореферат и опубликованные работы в полной мере отражают содержание диссертации.

Официальный оппонент, заведующий лабораторией наноструктурированных углеродных материалов Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института катализа им. Г.К.Борескова Сибирского отделения РАН

к.х.н.



В.Л.Кузнецов

30.09.2016

Отзыв к.х.н. В.Л.Кузнецова заверяю:

Директор Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института катализа им. Г.К.Борескова СО РАН чл.-корр. РАН, д.х.н.



Бухтияров В.И.

Адрес: Новосибирск, 630090, пр. акад. Лаврентьева д. 5,
e-mail: kuznet@catalysis.ru; телефон: +7 383 330 67 71