

УТВЕРЖДАЮ:

Первый проректор – проректор  
по научной работе СибГТУ



Субоч Г.А.

«11» ноября 2014г.

### ОТЗЫВ

официального оппонента Ершова Дмитрия Васильевича  
на диссертацию **Горбунова Фёдора Константиновича**  
на тему «Композиционные материалы, полученные модифицированием  
каучукоподобных полимеров нанодисперсными механически активированными  
керамическими частицами» по специальности 05.16.06 – порошковая  
металлургия и композиционные материалы  
на соискание ученой степени кандидата технических наук

Композиционные полимерные материалы с новыми наноструктурными добавками в последнее время привлекают пристальное внимание ученых и практиков. Это связано с тем, что модифицированные материалы по сравнению с обычными композитами обладают улучшенным комплексом физико-механических свойств.

Актуальность темы исследования определяется необходимостью улучшения физико-механических свойств материалов на основе полиуретанов и бутадиен-стирольного каучука в связи с возрастающими требованиями потребителей и расширением областей применения.

Основная идея диссертационной работы Горбунова Фёдора Константиновича заключается в улучшении физико-механических свойств материалов на основе полиуретанов и бутадиен-стирольного каучука варьированием размеров зерен кристаллизации полимеров за счет введения малых добавок веществ, частицы которых являются зародышами кристаллизации полимера.

В существующей практике получение модифицированных каучукоподобных полимеров наноразмерными материалами может идти несколькими путями:

1 введением наночастиц при смешении полимерных композиций;

- 2 образованием наночастиц модификатора в объеме полимера или его раствора;
- 3 смешением коллоидного раствора наночастиц с раствором полимера.

Исходя из различий полимеров по структуре, свойствам и исходному состоянию, а так же учитывая особенности нанодисперсных керамических частиц, возникает необходимость:

- поиска новых методик введения наночастиц в полимеры;
- изучения механизма влияния модификаторов на структуру и свойства каучукоподобных полимеров.

Данные аспекты и определили цель настоящей работы.

Наиболее значимыми практическими результатами диссертационной работы следует признать предложенные методы модифицирования полиуретанов посредством введения модификатора на стадии синтеза в исходные компоненты (изоцианат, преполимер), что приводит к увеличению прочности на растяжение примерно в 2 раза и износостойкости в 35-70 раз больше, чем немодифицированные полимеры.

Новыми научными результатами, полученными автором, являются:

- впервые проведено модифицирование пенополиуретана и литьевого полиуретана в процессе их синтеза путем введения керамических частиц корунда и карбида кремния в исходные компоненты (изоцианат, преполимер), содержащие изоцианатные группы ( $\sim$  NCO). Показано, что введение керамических наночастиц корунда и карбида кремния в оптимальном количестве в структуру композитов приводит к уменьшению среднего размера зерен полимеров более чем в два раза и, как следствие, к упрочнению материалов;

- методом спектроскопии комбинационного рассеяния света установлено, что нанодисперсные частицы корунда, введенные в структуру литьевого полиуретана, приводят к уменьшению межмолекулярного взаимодействия в полимере, что способствует уменьшению размеров макромолекулярных ассоциатов. Результатом этого является более полное протекание реакции синтеза с отвердителем и образование более однородной структуры полимера;

Достоверность полученных результатов и сделанных выводов не вызывает сомнений, так как в работе использовался широкий круг взаимодополняющих друг

друга современных методов исследования. Результаты диссертационной работы представлены в 4-х статьях, соответствующих Перечню ВАК, и в 23 работах, опубликованных в других изданиях.

Диссертация Горбунова Ф.К. состоит из введения, 3 глав, заключения, списка литературы, включающего 162 наименования, и 3 приложений. Работа изложена на 131 странице, включая 53 рисунка и 9 таблиц.

Однако необходимо сделать следующие *замечания* по представленной к защите диссертационной работе.

1. В работе недостаточно краткий и лаконичный литературный обзор. Описание строения изучаемых полимеров слишком широкое и его можно было бы сократить. Вопросы модифицирования полимеров освещены на примере полимеров для пластических масс (полиэтилен, полиамид и др.), но поскольку работа посвящена модифицированию каучукоподобных полимеров, ожидаемо было увидеть соответствующие примеры (тем более что на данный момент имеется достаточно обширный материал по данной теме). Так же имеются редакционные неточности, нечеткие рисунки.

2. Предлагается экспресс-метод определения качества кремнеземных наполнителей, который позволяет судить о соотношении частиц разного размера. Но не поднимается вопрос оценки других важных физико-химических свойств наполнителей (рН водной суспензии, химическое и энергетическое состояние поверхности), которые существенно сказываются на уровне взаимодействия полимер-наполнитель и влияют на технологические и технические свойства композиций. С точки зрения производителя кремнеземных наполнителей это приемлемо, а при исследовании поведения данных материалов в полимерных композициях такой подход является несколько односторонним.

3. В диссертационной работе слабо обоснован выбор наполнителей – корунда, карбида кремния и диоксида кремния, а также применение механохимического метода для изменения их дисперсности.

4. В разделе «Объекты и методы исследования, реактивы и оборудование» нет перечня реактивов входящих в состав резиновой смеси для изучения свойств бутадиен-стирольного каучука. В перечне методик исследования отсутствует упоминание об определении показателей «Вязкость по Муни» и «Соппротивление раздиру».

5. В работе не объясняется причина изменения температуры изготовления резиновой смеси на основе бутадиен-стирольного каучука до 140°C (ГОСТ 15627-79 регламентирует 50±5°C).

6. При исследовании свойств резин на основе каучука СКС-30 АРК не приводится сравнение опытных результатов с данными по образцам сравнения и с исходным немодифицированным образцом. Нет визуализации эффекта модификации.

7. В таблице 9 показатель «Вязкость по Муни» приведен без температурных и временных параметров. На рисунке 52 показатель «Сопротивление раздиру» измеряется в МПа, хотя по ГОСТ 262-93 должен быть в килоньютонах на метр (кН/м).

8. Предложенный на рисунке 53 механизм модифицирования бутадиен-стирольного каучука не может быть реализован ввиду отсутствия у каучука СКС-30 АРК упаковки, представленной на рисунке 53а. Все бутадиен-стирольные каучуки эмульсионной полимеризации, а также статистические каучуки растворной полимеризации являются полностью аморфными полимерами.

Приведенные замечания не опровергают основных положений и результатов работы, которая, в целом, представляет собой законченное научное исследование, характеризующееся несомненной научной новизной. Указанные замечания носят частный характер и не могут служить основанием для сомнений в достоверности полученных экспериментальных результатов и теоретических выводов.

В целом, работа Фёдора Константиновича, безусловно, соответствует уровню кандидатской диссертации. Работа хорошо оформлена. Научные публикации автора достаточно полно отражают содержание диссертации.

Общее заключение по диссертации:

Диссертация Горбунова Фёдора Константиновича соответствует специальности 05.16.06 – порошковая металлургия и композиционные материалы, является завершённой научной работой, в которой на основании выполненных автором исследований содержится решение задач: получение и исследование ультрадисперсных порошков корунда, карбида кремния и диоксида кремния; разработка методики введения керамических модификаторов (корунда и карбида кремния) в структуру полиуретановой матрицы;

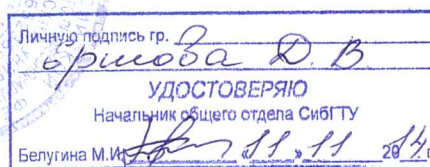
установление закономерности изменения физико-механических свойств полимерных композитов на основе полиуретанов и бутадиен-стирольного каучука от дисперсности и концентрации керамических частиц.

Диссертация соответствует требованиям п. 9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней» постановления Правительства Российской Федерации от 24.09.2013 г. №842, а ее автор Горбунов Фёдор Константинович достоин присуждения ученой степени кандидата технических наук.

Официальный оппонент

Заведующий кафедрой,  
кафедра «Химической технологии  
пластмасс и эластомеров» Федерального  
государственного бюджетного  
образовательного учреждения высшего  
профессионального образования  
Сибирский государственный  
технологический университет,  
кандидат технических наук, доцент

  
Ершов Дмитрий Васильевич



Данные об официальном оппоненте:

Почтовый адрес: г. Красноярск, 6600049, СибГТУ, пр. Мира, 82

Телефон: 8-908-207-4067

Эл. адрес: ershov\_dv@mail.ru