

В диссертационный совет 24.2.312.12
на базе Федерального государственного бюджетного
образовательного учреждения высшего образования
«Казанский национальный исследовательский
технологический университет»

ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

на диссертацию Сагитовой Фариды Равиленны

на тему: «Научно-технологические основы создания и регулирования характеристик нового поколения полимерных композиционных материалов, армированных модифицированными потоком низкоэнергетических ионов волокнистыми наполнителями органической и неорганической природы», представленную на соискание ученой степени доктора технических наук по специальности 2.6.17. Материаловедение

Актуальность темы исследования. Диссертация Фариды Равиленны Сагитовой посвящена разработке научных основ процессов получения полимерных композиционных материалов с улучшенными физико-механическими характеристиками путем модифицирования поверхности волокнистых армирующих наполнителей с использованием неравновесной плазмы пониженного давления.

Совершенствование характеристик композиционных материалов на основе полимеров – чрезвычайно актуальная проблема, поскольку такие материалы в настоящее время широко используются в различных отраслях, включая автомобильную, авиационную и космическую отрасли, судостроение, производство защитной спецодежды для персонала, работающего в условиях повышенной опасности, а также для медицинских изделий, включая ортопедические корсеты, протезы и др. В ряде случаев изделия из полимерных композиционных материалов по своим прочностным характеристикам не уступают тем, что изготовлены из металлов или сплавов, отличаясь при этом меньшей массой, устойчивостью к коррозии и многими другими положительными качествами.

В то же время хорошо известно, что эксплуатационные характеристики композитов определяются не только оптимальным сочетанием свойств матрицы и армирующего материала, но и в значительной мере – адгезией между ними. Для улучшения адгезионных свойств волокнистых армирующих материалов на основе полимеров или неорганических соединений разработаны и продолжают разрабатываться методы химического и физического модифицирования их поверхности. Следует принимать во внимание, что в настоящее время к методам

модифицирования предъявляются повышенные требования не только с точки зрения достигаемых параметров изделий, но и экономичности, а также экологической чистоты производства. В связи с этим особое значение приобретают плазмохимические методы, основанные на использовании низкотемпературной газоразрядной плазмы. Плазмохимические технологии не требуют использования воды, водных или неводных растворов, что сокращает расход реагентов и снижает техногенное воздействие на окружающую среду. В силу неравновесности плазмы, когда средняя энергия электронов на порядки превышает энергию тяжелых частиц, отвечая температурам в десятки тысяч градусов при температуре газа, близкой к комнатной, плазма становится чрезвычайно удобным инструментом модифицирования таких нетермостойких материалов, как полимеры. Высокая химическая активность атомов и радикалов, возбужденных и заряженных частиц в плазме определяет малую глубину их проникновения в обрабатываемый материал. Как следствие, модифицируется лишь тонкий поверхностный слой, а объемные свойства материала остаются неизменными.

Особую актуальность исследованиям, выполненным в диссертации, придает тот факт, что сегодня уже создано и успешно эксплуатируется промышленное оборудование для обработки в плазме таких материалов, как волокна, нити и ткани. Таким образом, сокращается путь от разработки новой технологии до ее промышленной реализации.

Научная новизна, теоретическая и практическая значимость полученных результатов. В диссертационной работе получен значительный объем новых научных результатов. Выделим лишь основные, наиболее значимые по мнению оппонента.

1. Автором разработаны научно-технологические основы получения полимерных композиционных материалов с улучшенными физическими и механическими характеристиками на основе использования модифицированных в неравновесной плазме волокнистых материалов из сверхвысокомолекулярного полиэтилена, углеродных волокон, а также волокон и ткани на основе аморфного диоксида кремния. Показаны пути улучшения механических характеристик композитов при изменении соотношений количеств полимерной матрицы и модифицированного волокнистого наполнителя.

2. Экспериментально изучено влияние регулируемых параметров обработки в плазме высокочастотного разряда на характеристики композиционных материалов. Установлено влияние состава давления и расхода газа, длительности обработки, мощности разряда на смачиваемость и капиллярность волокнистых материалов, структурно-химические изменения их поверхности и механические свойства

получаемых композитов. Найдены диапазоны параметров, в которых реализуется наиболее эффективное модифицирование исследованных материалов.

3. Предложена физическая модель взаимодействия ионов плазмы с поверхностью волокон, которое приводит к модификации поверхности. Для анализа отдельных аспектов механизмов взаимодействия использовано моделирование методами Монте-Карло и классической молекулярной динамики. В качестве основного механизма модифицирования автор рассматривает воздействие на поверхность низкоэнергетических ионов плазмы, включая их рекомбинацию с электронами на поверхности, с последующими разрывами химических связей в макромолекулах, образованием радикалов и новых функциональных групп, частичным травлением поверхности и удалением замасливателей за счет их деструкции до летучих продуктов.

4. Сформулированы технологические рекомендации для получения полимерных композитов с модифицированными в плазме волокнистыми наполнителями. Предложены технологические схемы и оборудование для плазмохимической обработки. Проведены оценки экономической эффективности применения плазменной технологии.

5. Представленные в диссертационной работе методы и технологические схемы получения облегченных высокопрочных полимерных композиционных материалов для производства медицинских инструментов и материалов, применяемых в автомобильной технике, внедрены в производство на предприятиях ООО «ПТО Медтехника» (г. Казань) и ООО «Ирис-НН» (г. Нижний Новгород) с суммарным экономическим эффектом 8,49 млн рублей в год.

Первые три пункта, изложенные выше, отражают теоретическую ценность, а пункты 4 и 5 – практическую значимость результатов работы.

Степень обоснованности научных положений. Для оценки степени обоснованности научных положений, выводов и рекомендаций, сформулированных в диссертации, следует кратко проанализировать ее содержание.

Диссертационная работа включает в себя введение, 6 глав, заключение, список использованных источников из 405 наименований и одно приложение. Она изложена на 307 страницах, включая 82 таблицы и 123 рисунка.

Во введении обоснована актуальность темы исследования и степень ее разработанности, сформулированы цель и задачи работы, отражены научная новизна, теоретическая и практическая значимость полученных результатов, выделены основные положения, выносимые на защиту, приведены сведения об апробации работы и о публикациях результатов, изложена общая структура диссертации, выделен личный вклад автора в выполненные исследования.

Первая глава посвящена анализу литературы, в которой изложены подходы к получению нового поколения полимерных композиционных материалов с улучшенными характеристиками. Рассмотрены методы модифицирования органических и неорганических волокнистых материалов. Отдельный раздел посвящен методам плазменной обработки армирующих волокон. На основе анализа сделан вывод о перспективности плазменного модифицирования и о необходимости комплексного исследования обработки волокнистых наполнителей с использованием неравновесной плазмы, а также изучения свойств композиционных материалов, полученных с применением плазменной обработки. В завершение сформулированы цель и задачи исследования.

Вторая глава содержит описание методов исследования, которые были использованы для изучения физических характеристик армирующих материалов, структуры и состава их поверхности до и после обработки, а также для определения характеристик полученных композиционных материалов. Подробно описано оборудование для плазменной модификации исследуемых материалов с использованием индукционного и емкостного высокочастотных разрядов (ВЧИ и ВЧЕ разрядов). Кратко рассмотрены методы определения параметров плазмы и представлены результаты их измерений. Описаны процедуры изготовления композиционных материалов. Приведены характеристики использованных армирующих волокнистых материалов и полимерных матриц. Отдельный раздел второй главы посвящен алгоритмам статистической обработки экспериментальных данных.

Содержание этой главы позволяет утверждать, что для получения данных о результатах модифицирования волокнистых наполнителей и о характеристиках получаемых композиционных материалов автором использован комплекс современных взаимодополняющих физико-химических методов исследования.

Третья глава отражает основные результаты исследования композиционных материалов на основе модифицированных волокон из сверхвысокомолекулярного полиэтилена (СВМПЭ) и углеродного волокна (УВ). Здесь представлены данные о влиянии плазмы ВЧ разряда пониженного давления на физические и механические характеристики, состав и структуру поверхности волокон.

Исследования устойчивости эффектов плазменной обработки при хранении материалов показали, что положительные эффекты модифицирования СВМПЭ сохраняются в течение не менее пяти лет, а в случае углеродных волокон – до трех месяцев.

На основе выполненных экспериментов выбраны параметры работы установок, при которых достигаются наилучшие результаты плазменной обработки.

Изложены качественные соображения о возможном механизме модификации поверхности волокон, в том числе, в межфиламентном пространстве. Приведены результаты измерений характеристик композиционных материалов, полученных с использованием модифицированных наполнителей.

Установлено, что воздействие плазмы приводит к повышению удельной поверхности как для волокон из СВМПЭ, так и для углеродных волокон. Полученные композиционные материалы с армирующими СВМПЭ волокнами имеют предел прочности на изгиб и межслоевую сдвиговую прочность, до двух раз превышающие значения, характерные для необработанных волокон. В случае углеродных волокон соответствующие значения повышаются на 30% за счет плазменной обработки.

Четвертая глава посвящена анализу результатов модифицирования неорганических волокнистых материалов на основе аморфного диоксида кремния в виде стекловолокон и стеклоткани. Здесь показано влияние различных плазмообразующих газов на изменение структуры и состава поверхности волокон, а также на физические и механические характеристики полученных композиционных материалов с оптимальным соотношением количеств армирующего наполнителя и полимерной матрицы. Важную роль в улучшении характеристик поверхности автор отводит удалению замасливателей за счет деструкции их молекул до летучих соединений.

Установлено, что предел прочности на разрыв после воздействия плазмы в 2 раза больше, чем для исходных стекловолокон, а при модифицировании стеклоткани увеличение предела прочности достигает 27% (при использовании плазмы в смеси аргона с воздухом). Автор отмечает, что значительный вклад в увеличении прочности композиционного материала дает модифицирование торцевых окончаний стекловолокон, на которых, видимо, концентрируются механические напряжения.

Пятая глава включает в себя интересные с точки зрения физики и физической химии результаты. В этой главе автор предпринял попытку детализировать механизм взаимодействия ионов плазмы с органическими и неорганическими материалами, опираясь на моделирование этих взаимодействий методами Монте-Карло и молекулярной динамики. В частности, при моделировании методом Монте-Карло столкновений ионов с энергией 70 эВ с молекулами модельного замасливателя показано, что за время обработки в реальном эксперименте значительная доля молекул подвергается деструкции до низкомолекулярных газообразных или жидких продуктов. Метод молекулярной динамики был использован для моделирования взаимодействия иона Ar ($W=100$ эВ) с фрагментом кристаллита полиэтилена, включающим 2000 групп CH_2 . Показано,

что ион с такой энергией способен имплантироваться на глубину до 28 нм, порождая по пути радикалы за счет разрывов связей С-С и С-Н и создавая область разупорядочения.

Шестая глава содержит технологические рекомендации по созданию полимерных композиционных материалов на основе модифицированного плазмой технического текстиля. Представлены параметры промышленных установок для обработки волокнистых материалов в плазме ВЧ разряда при пониженном давлении и рекомендованы режимы обработки для различных материалов (ткани из СВМПЭ, стеклоткани, углеродных волокон), приведены маршрутные схемы процессов получения композиционных материалов. В этой же главе дано технико-экономическое обоснование модификации армирующих компонентов на основе стеклоткани и ткани из углеродных волокон при создании полимерных композиционных материалов.

В заключении сформулированы основные результаты работы, выводы и рекомендации по использованию полученных результатов. Выводы соответствуют цели и задачам диссертационной работы.

В приложении представлены акты внедрения и испытаний полученных материалов, которые подтверждают практическое применение разработанных в диссертации технологий.

Таким образом, содержание диссертации позволяет утверждать, что сформулированные в работе положения, выводы и рекомендации являются научно обоснованными и построены на большом объеме экспериментальных данных, полученных автором. Достоверность полученных результатов основана на использовании комплекса современных физико-химических методов исследования, на проверке воспроизводимости данных и их непротиворечивости, в том числе, при сопоставлении с данными, доступными из литературных источников. Интерпретация результатов не противоречит современным представлениям в области физики и химии плазмы, а также положениям физикохимии полимеров и композиционных материалов.

Результаты диссертационной работы прошли достаточную апробацию. По теме диссертации опубликовано 46 печатных работ, включая 12 статей в журналах, входящих в список научных журналов и изданий, рекомендованных ВАК для опубликования результатов докторских диссертаций, а также 5 статей в журналах, индексируемых в международных библиографических базах Web of Science и Scopus. Основные положения и результаты диссертации были представлены в 24 докладах на всероссийских и международных конференциях.

Автореферат и публикации достаточно полно отражают основное содержание диссертации. В тексте автореферата и диссертации присутствуют корректные ссылки на использованные источники, в том числе, на работы, опубликованные с соавторами.

Соответствие паспорту научной специальности. Диссертация соответствует паспорту научной специальности 2.6.17. Материаловедение по следующим пунктам: п. 1. «Разработка новых металлических, неметаллических и композиционных материалов, в том числе капиллярно-пористых, с заданным комплексом свойств путем установления фундаментальных закономерностей влияния дисперсности, состава, структуры, технологии, а также эксплуатационных и иных факторов на функциональные свойства материалов. Теоретические и экспериментальные исследования фундаментальных связей состава и структуры металлических, неметаллических материалов и композитов с комплексом физико-механических и эксплуатационных свойств с целью обеспечения надежности и долговечности деталей, изделий, машин и конструкций (химической, нефтехимической, энергетической, машиностроительной, легкой, текстильной, строительной)», п. 2. «Установление закономерностей физико-химических и физико-механических процессов, происходящих в гетерогенных и композиционных структурах», п. 4. «Разработка физико-химических и физико-механических процессов формирования новых металлических, неметаллических и композиционных материалов, обладающих уникальными функциональными, физико-механическими, биомедицинскими, эксплуатационными и технологическими свойствами, оптимальной себестоимостью и экологической чистотой», п. 5. «Установление закономерностей и критериев оценки разрушения металлических, неметаллических и композиционных материалов и функциональных покрытий от действия механических нагрузок и внешней среды», п. 15. «Разработка процессов получения новых металлических, неметаллических и композиционных материалов биомедицинского назначения, установление закономерностей влияния состава, структуры, технологии получения, а также эксплуатационных и других факторов на свойства биомедицинских изделий».

Вместе с этим, возникает ряд замечаний и вопросов по работе.

1. Не оспаривая гипотезу автора о возможной преимущественной роли ионной бомбардировки поверхности в модифицировании, необходимо отметить, что следовало бы рассмотреть и роль нейтральных активных частиц плазмы: атомов и электронно-возбужденных молекул.

2. Почему ионы с энергией 50 – 100 эВ автор называет низкоэнергетическими? Каким образом ионы приобретают такую энергию в плазме, если даже электроны обладают средней энергией 1 – 4 эВ?

3. Хотя в главе 2 присутствует раздел, посвященный статистической обработке экспериментальных данных, погрешности измерений в таблицах и на графиках не показаны.

4. Тексты диссертации и автореферата перегружены аббревиатурами, которые присутствуют и в заголовках разделов, а также в заголовках таблиц и в подписях к рисункам. Далеко не все аббревиатуры расшифрованы в списке сокращений на стр. 236 диссертации. Это затрудняет чтение работы.

5. На стр. 87 ошибочна подпись к рисунку 2.12 «Зависимость мощности разряда W_i от расхода газа G ». Правильно «Зависимость энергии ионов...», как на рис. 2.13.

6. На стр. 192 автор пишет: «При этом выделяется энергия рекомбинации достаточная, чтобы дополнительно осуществлять конформационные изменения структуры и модификацию состава материала». Какие конформационные изменения имеются в виду? Можно ли привести примеры наблюдения таких изменений?

7. В тексте диссертации и автореферата упоминается «формирование захороненных слоев частиц из плазмы» (например, на стр. 5 автореферата). В чем состоит это явление?

8. К сожалению, в тексте работы встречаются опечатки, ошибки в пунктуации и стилистические ошибки.

Указанные замечания не влияют на положительную оценку диссертационной работы Сагитовой Фариды Равилевны и не умаляют научную ценность и значимость выполненного исследования.

Заключение

Диссертационная работа Сагитовой Фариды Равилевны «Научно-технологические основы создания и регулирования характеристик нового поколения полимерных композиционных материалов, армированных модифицированными потоком низкоэнергетических ионов волокнистыми наполнителями органической и неорганической природы» представляет собой законченную научно-квалификационную работу, в которой на основании выполненных автором исследований разработаны теоретические положения, которые можно квалифицировать как научное достижение в области материаловедения композиционных материалов на основе полимеров. В ней изложены новые научно обоснованные технические и технологические решения, внедрение которых вносит

значительный вклад в развитие производства композиционных материалов с улучшенными эксплуатационными характеристиками.

Диссертация «Научно-технологические основы создания и регулирования характеристик нового поколения полимерных композиционных материалов, армированных модифицированными потоком низкоэнергетических ионов волокнистыми наполнителями органической и неорганической природы» соответствует требованиям, предъявляемым к докторским диссертациям в соответствии с пунктом 9 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24.09.2013 г. № 842. в действующей редакции. а ее автор Сагитова Фариды Равиловны заслуживает присуждения ученой степени доктора технических наук по специальности 2.6.17. Материаловедение.

Я, Титов Валерий Александрович, даю согласие на обработку моих персональных данных, связанную с защитой диссертации и оформлением аттестационного дела Сагитовой Ф.Р.

 Титов Валерий Александрович

Официальный оппонент

доктор физико-математических наук, главный научный сотрудник
Федерального государственного бюджетного учреждения науки
Института химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук (ИХР
РАН)

16, 03, 2026 г.  Титов Валерий Александрович

Титов Валерий Александрович, доктор физико-математических наук (специальность 02.00.04. Физическая химия), главный научный сотрудник научно-исследовательского отдела 3 Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук, доцент по кафедре технологии приборов и материалов электронной техники

почтовый адрес: 153045, г. Иваново, ул. Академическая, д. 1,
телефон: +7 (4932) 336265, электронная почта: titov25@gmail.com

Вход. № 05-8855
« 27 » 03 20 26 г.
ПОДПИСЬ 

