

УТВЕРЖДАЮ

Проректор по науке федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Менделеева» (ФГБОУ ВО «РХТУ имени Д.И. Менделеева»)



Е.В. Хайдуков

«26» февраля 2025 г.

ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева» (ФГБОУ ВО «РХТУ имени Д.И. Менделеева») **на диссертационную работу Нащокина Антона Владимировича «Физико-химические свойства углеродных волокон, прошедших высокотемпературную обработку, и армированных ими углерод-углеродных материалов на основе фенопласта», представленную на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 2.6.11. Технология и переработка синтетических и природных полимеров и композитов**

Диссертационная работа А.В. Нащокина посвящена исследованию процесса взаимодействия дискретного наполнителя на основе карбонизованного и графитированного углеродного волокна Formosa TC-35K с фенолформальдегидной смолой СФП-012к, отвержденной уротропином.

Данная работа является частью и развитием исследований, проводимых на кафедре Химической технологии и новых материалов химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова.

Автор работы поставил перед собой весьма интересную и перспективную цель: рассмотреть взаимодействие двух углеродных фаз с точки зрения прочности связи между ними, уменьшения возможности разрушения материала при нагрузках разного типа приложения и технологических приемов, которые позволят достичь этой цели. Вопрос выбора условий связывания наполнителя и матрицы углеродного материала до сих пор окончательно не решен. Он остается важным для различных пар, будь то «кокс – пек», волок-

но – пек», «кокс – смола» или «волокно – смола» и решается либо подбором условий термообработки после формовки изделия, либо путем добавления «третьей фазы», которая изменяет условия контакта между наполнителем и связующим. Таким образом, диссертационное исследование А.В. Нащокина, посвященное созданию научных основ модификации поверхности волокон с целью создания такой границы раздела, которая бы амортизировала напряжения, возникающие в результате карбонизации матрицы, **является актуальным и своевременным.**

Научная новизна работы также несомненна. На основании результатов оценки величины межфазной адгезии, полученных при исследовании образцов волокон, отвержденных в эпоксидной смоле, методом фрагментации впервые показано, что пироуглеродное покрытие поверхности волокна приводит к повышению прочностных характеристик композита за счет сохранения структурной целостности при карбонизации.

Впервые показано, что прочный контакт между волокном и связующим приводит к растрескиванию матрицы уже на ранних стадиях карбонизации.

Установлено, что для полуфабрикатов углерод-углеродных композиционных материалов отсутствует корреляция прочностных характеристик с прочностными характеристиками армирующих волокон. Впервые на примере материалов, армированных как высокопрочными, так и высокомодульными углеродными волокнами, проведен детальный анализ зависимости свойств полуфабрикатов углерод-углеродных композиционных материалов от комплекса свойств волокон и продемонстрировано, что механические свойства углерод-углеродных материалов определяются не столько прочностными характеристиками волокон, сколько текстурными свойствами их поверхности и интерфейса взаимодействия с матрицей.

Теоретическая и практическая значимость работы

Теоретическая значимость работы состоит в выявлении и объяснении основных факторов, влияющих на свойства углерод-углеродных композиционных материалов, на стадии их получения из полимерных заготовок и при различных видах обработки углеродных волокон. Полученные данные позволяют прогнозировать параметры таких заготовок после стадии первичного обжига.

Практическая значимость состоит в том, что установленные в работе зависимости свойств углерод-углеродных композиционных материалов от свойств исходных компонентов на разных стадиях карбонизации могут быть крайне полезны для создания материалов с прогнозируемыми функциональными характеристиками.

Данные, полученные для образцов, армированных волокнами с нанесенным на поверхность слоем пироуглерода, позволяют сократить количест-

во стадий пропитки с последующей карбонизацией, необходимое для получения конечных изделий за счет высокой плотности заготовок после первичного обжига. В частности, заготовки углерод-углеродных материалов после первичного обжига имеют плотность $1,58 \text{ г/см}^3$, что соответствует плотности заготовок серийно производимого материала после одного этапа пропитки и карбонизации под давлением $1,61 \text{ г/см}^3$, что дает возможность сократить, как минимум, на одну треть продолжительность этого весьма длительного и трудоемкого процесса.

Прочность на изгиб заготовок, армированных волокном с низкой адгезией к связующему, более чем на 15% выше прочности на изгиб заготовок, армированных необработанным карбонизованным волокном, и более чем на 60% выше прочности на изгиб заготовок, армированных графитированными волокнами, адгезия которых к матрице в два раза выше.

Результаты исследования использованы при совершенствовании технологии получения фрикционных композиционных углеродных материалов в ходе выполнения договора между АО НПО «УНИХИМТЕК» и ФГБОУ ВО МГУ имени М.В. Ломоносова по проведению научно-исследовательских, опытно-конструкторских и технологических работ по изучению в лабораторных условиях отдельных стадий технологических процессов получения фрикционных композиционных материалов, разработке и созданию комплекса экспериментальных стендов и оснастки для Химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова в рамках реализации Постановления Правительства РФ № 218. Также предложенные в работе технологические операции опробованы и внедрены в цикл производства углерод-углеродных композиционных материалов для элементов конструкции тепловыделяющих и теплозащитных узлов высокотемпературных агрегатов в ПАО АК «Рубин».

Рекомендации по использованию результатов и выводов, приведенных в диссертации

С результатами исследования необходимо ознакомить предприятия, исследовательские центры и образовательные организации, связанные с получением и использованием композиционных материалов, армированных углеродными волокнами: ПАО АК «Рубин», Композитный дивизион госкорпорации «Росатом» (Юматекс Росатом), Государственный научно-исследовательский институт конструкционных материалов на основе графита «НИИграфит», АО «Композит», Уральский НИИ композиционных материалов, завод «Алабуга-волокно», Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН, Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева, Новосибирский государственный университет, Новосибирский государственный технический университет.

Обоснованность и достоверность научных положений, выводов и заключений

Для достижения поставленной цели были успешно решены задачи теоретического, аналитического и прикладного характера; современными физико-химическими методами анализа изучены структура и свойства материалов, лабораторное оборудование отвечало лучшим мировым образцам. Приведенные методики являются воспроизводимыми, обладают высокой точностью, и поэтому полученные автором экспериментальные данные не вызывают сомнений. Достоверность и обоснованность научных положений автора подтверждается согласованностью полученных результатов с результатами опубликованных работ других исследователей.

Апробация работы

Основные результаты были представлены на международной конференции «Ломоносов» (Москва, 2011), на третьей выставке инновационных проектов (Москва, 2011), на международной конференции “NANOSMAT 2011” (Польша, Краков, 2011), на международной конференции Carbon 2012 (Польша, Краков, 2012) и на международной конференции «Ломоносов» (Москва, 2020), на международной конференции «Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технология» (Москва, 2024).

Публикации

Материалы диссертации изложены в 9 печатных работах, 8 из которых входят в списки журналов, рекомендованных ВАК, и 7 тезисах докладов на российских и зарубежных конференциях. По теме работы получены 2 патента Российской Федерации.

Опубликованные работы и автореферат диссертации полностью отражают результаты исследований автора. Автореферат соответствует структуре и содержанию диссертации.

Структура диссертации включает Введение, в котором автором сформулирована сущность проблемы и показана ее актуальность, определена цель и сформулированы задачи исследования; литературный обзор (глава 1) с анализом литературных источников информации по углеродным волокнам, композитам на их основе, особенностям технологии получения углерод-углеродных композиционных материалов на основе полимерных смол и модификации поверхности волокна с целью упрочнения целевого материала; экспериментальную часть (глава 2); полученные результаты и их обсуждение (глава 3). В этой главе обсуждаются:

- физико-химические превращения в углеродном ПАН-волокне при высоких температурах;
- физико-химические изменения в композитах, обусловленные превращениями в матричном материале;

- механические характеристики и характер разрушения углерод-углеродных композитов;
- нанесение пироуглеродного покрытия на поверхность углеродного волокна.

Работа завершается Заключением, в котором подводятся итоги работы в целом и перспективы дальнейших исследований; далее следуют список сокращений и условных обозначений, список литературы и два акта внедрения в качестве Приложений к основной части работы.

Диссертационная работа изложена на 148 страницах и содержит 101 рисунок и 12 таблиц, а также 2 приложения. Список цитируемой литературы содержит 107 наименований.

По работе имеется ряд вопросов и замечаний.

1. С. 50, рис. 36. Что представлено кривыми T_1 , T_4 , T_5 на графике?
2. С. 54. Не указано, при каком давлении (глубине вакуума) происходит осаждение пироуглерода на волокне.
3. С. 71-72. Неясно, почему в начале обсуждения усадки волокна автор относит ее к продольной (т.е. по длине филамента), считая диаметр постоянным. Затем измеряет диаметр, выясняет, что он изменяется и уже начинает считать постоянной длину волокна. Эти рассуждения выглядят несколько нелогичными.
4. С. 76. Можно ли отнести дефекты поверхности волокна на счет деструкции аппрета? Ведь в методической части указано, что аппрет практически полностью удален. Скорее, это может быть продуктом разложения летучих веществ, выделившихся из материала матрицы.
5. С. 95. Рис. 68 – на графике изображена не потеря массы, а масса неразложившегося остатка, отнесенная к начальной массе образца. Надо отметить, что данные по пиролизу смолы, приведенные в работах [101, 102] и полученные самим автором согласуются друг с другом только на качественном уровне, но не на количественном. Возможно, это связано с различными исходными смолами у разных авторов?
6. С. 123. Почему при определении прочностных характеристик волокна осажденным слоем пироуглерода толщина последнего вычиталась из общего диаметра? Ведь в материалах будет использован «двухслойный» филамент, как единое целое.
7. При определении линейных размеров автор пользуется то ангстремами, то нанометрами. Желательно использовать только последние.
8. В работе использовано углеродное волокно бобовидного сечения производства Тайваня. Насколько результаты работы можно перенести на волокно другой формы и другого изготовителя, в частности, на отечественное UMT?

Указанные замечания не снижают ценности и значимости выполненных исследований.

В целом, содержание диссертации соответствует цели работы, она представляется как завершенное научное исследование, имеющее научную и практическую значимость, оформленное в соответствии с существующими требованиями.

Исходя из вышеизложенного очевидно, что научная новизна исследования, достоверность научных результатов и выводов по ним не вызывают сомнений.

Таким образом, диссертация Нащокина Антона Владимировича является научно-квалификационной работой, в которой изложены новые научно обоснованные технические и технологические решения в области создания углерод-углеродных композиционных материалов, имеющие существенное значение для развития страны, что соответствует паспорту специальности 2.6.11 – Технология и переработка синтетических и природных и композитов в пунктах 2, 3, 6 и требованиям п. 9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24.09.2013 г. № 842, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук, а ее автор, Нащокин Антон Владимирович, заслуживает присуждения искомой ученой степени.

Отзыв ведущей организации на диссертацию и автореферат Нащокина Антона Владимировича составлен профессором кафедры химической технологии природных энергоносителей и углеродных материалов д.х.н. Бухаркиной Татьяной Владимировной и доцентом кафедры химической технологии природных энергоносителей и углеродных материалов к.х.н. Вержичинской Светланой Владимировной, рассмотрен и одобрен на заседании кафедры химической технологии природных энергоносителей и углеродных материалов РХТУ имени Д.И. Менделеева «19» февраля 2025 года, протокол №2.

Профессор кафедры
ХТПЭ и УМ, д.х.н.
Доцент кафедры
ХТПЭ и УМ, к.х.н.



Бухаркина Т.В.

Вержичинская С.В.

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева»

125047, г. Москва, Миусская площадь, д. 9

Тел. +7 (499) 978-86-60

pochta@muctr.ru