

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА
РХТУ.05.04 РХТУ им. Д.И. Менделеева
по диссертации на соискание ученой степени кандидата наук

Аттестационное дело № 16/21
Решение диссертационного совета
от «25» ноября 2021 г. №8

О присуждении ученой степени кандидата химических наук Борносуз Наталье Витальевне, представившей диссертационную работу на тему: «Реокинетика отверждения эпоксифосфазеновых связующих» по научным специальностям 05.17.06 Технология и переработка полимеров и композитов и 02.00.06 Высокомолекулярные соединения.

Принята к защите «18» октября 2021 г, протокол № 6 диссертационным советом РХТУ.05.04 Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева».

Состав диссертационного совета утвержден в количестве 20 человек приказом ректора Российского химико-технологического университета имени Д.И. Менделеева № 18 Од от «27» февраля 2020 г (с учетом изменений: приказ ректора № 780 А от «24» декабря 2020 г, приказ врио ректора № 1499 ст «16» сентября 2021 г, приказ и.о. ректора № 446 А от «23» ноября 2021 г).

Соискатель Борносуз Наталья Витальевна 1993 года рождения, в 2019 году закончила магистратуру Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева» (диплом серия 971 «02» июля 2019 г) С 2019 по 2021 год являлась аспирантом в Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева» на кафедре технологии переработки пластмасс.

Соискатель работает ассистентом с 2020 года на кафедре Технологии переработки пластмасс в Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева».

Диссертацию на соискание ученой степени кандидата химических наук на тему «Реокинетика отверждения эпоксифосфазеновых связующих» по научным специальностям 05.17.06 Технология и переработка полимеров и композитов и 02.00.06 Высокомолекулярные соединения защитила в 2021 году, в диссертационном совете, созданном на базе РХТУ им. Д.И. Менделеева.

Диссертация выполнена на кафедре технологии переработки пластмасс в Федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева».

Научные руководители:

профессор, доктор химических наук Горбунова Ирина Юрьевна, заведующая кафедрой технологии переработки пластмасс федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева;

доцент, кандидат химических наук Сиротин Игорь Сергеевич, доцент кафедры

химической технологии пластических масс федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева

Официальные оппоненты:

доктор технических наук Дебердеев Тимур Рустамович, заведующий кафедрой «Технологии переработки полимеров и композиционных материалов» в Казанском национальном исследовательском технологическом университете;

кандидат химических наук Булгаков Борис Анатольевич, старший научный сотрудник на кафедре химической технологии и новых материалов Химического факультета Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова.

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Ордена Трудового Красного Знамени Институт нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева Российской академии наук (ИНХС РАН).

Основные положения и выводы диссертационного исследования в полной мере изложены в 4 научных работах в изданиях, рецензируемых в международных базах данных, в том числе Web of Science (3 публикации) и Scopus (1 публикация). Две значимые работы по кинетике и реокинетике отверждения эпоксиэфосфазеновых связующих опубликованы в журналах *Polymers* и *Materials* квартиля Q1 и Q2 соответственно.

Публикации в изданиях, индексируемых в международных базах данных:

1. Bornosuz N.V. Isothermal Kinetics of Epoxyphosphazene Cure / N.V. Bornosuz, I.Yu. Gorbunova, V.V. Petrakova, V.V. Shutov, V.V. Kireev, D.V. Onuchin and I.S. Sirotin // *Polymers*. – 2021. – Т. 13. – №. 2. – P. 297.

2. Bornosuz N.V. The Curing Rheokinetics of Epoxyphosphazene Binders / N.V. Bornosuz, I.Yu. Gorbunova, V.V. Kireev, D.V. Onuchin, M.L. Kerber, V.V. Petrakova, I.A. Kryuchkov, R.E. Nevskiy, A.V. Sokovishin, V.V. Khammatova and I.S. Sirotin // *Materials*. – 2020. – Т. 13. – №. 24. – P. 5685.

3. Onuchin D.V. Physicochemical Properties of Epoxy Composites Modified with Epoxyphosphazene / D.V. Onuchin, I.S. Sirotin, I.A. Sarychev, N.V. Bornosuz, V.V. Kireev, I.Yu. Gorbunova and A.Yu. Gorbatkina // *Polymer Science, Series B*. – 2019. – Т. 61. – №. 3. – P. 286-293.

4. Gorbunova I.Yu. A study of the curing process of compounds based on an epoxy oligomer ED-20 and metaphenylene diamine / I.Yu. Gorbunova, M.L. Kerber, T.P. Kravchenko, S.Yu. Tuzova, N.V. Bornosuz, V.S. Anpilogova and K.S. Piminova // *Polymer Science, Series D*. – 2017. – Т. 10. – №. 1. – P. 36-39.

На диссертацию и автореферат поступили положительные отзывы: ведущей организации ИНХС РАН, двух оппонентов Дебердеева Т.Р. и Булгакова Б.А., а также 5 положительных отзывов на автореферат. Во всех отзывах отмечается актуальность исследования и большой научный вклад. К основным замечаниям относится отсутствие информации, поясняющей физику процесса полученных изменений прочностных характеристик полимеров, недостаточное раскрытие методики получения композиционных материалов и методов оценки качества ПКМ, а также отсутствие приведенных достоверных интервалов для многих показателей.

В отзыве кандидата химических наук, старшего научного сотрудника Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова Российской академии наук (ИСПМ РАН) Евтушенко Юрия Михайловича в качестве замечания отмечено, что повышение огнестойкости материала можно было бы подтвердить по изменению кислородного индекса.

В отзыве кандидата химических наук, директора департамента исследований и разработок АО «Препрег-СКМ» Чурсовой Ларисы Владимировны в качестве замечания указано, что из автореферата диссертации не ясно, каким образом было установлено оптимальное количество эпоксиэфосфазена в составе композиции в зависимости от

реокинетики отверждения связующего. А также то, что положительное влияние на огнестойкость оценивается только по образованию коксовой шапки и отсутствует сравнение эпоксиэфосфазеновых связующих с другими аналогичными добавками.

В отзыве кандидата химических наук, начальника лаборатории в Федеральном государственном унитарном предприятии «Всероссийский научно-исследовательский институт автоматики им. Н.Л. Духова» (ФГУП «ВНИИА») Крючкова Ивана Александровича в качестве замечания отмечено отсутствие в автореферате информации, поясняющей физические аспекты процессов, приводящих к изменению прочностных характеристик.

В отзыве доктора технических наук, начальника лаборатории Федерального государственного унитарного предприятия «Федеральный центр двойных технологий «Союз» (ФГУП «ФЦДТ «Союз») Сидорова Олега Ивановича в качестве замечания отмечено, что не указан тип армирующего материала для композитов.

Выбор официальных оппонентов обоснован областью их научных интересов и наличием большого числа публикаций в ведущих рецензируемых изданиях, что позволяет им определить научную и практическую значимость представленной диссертации. Все отзывы оппонентов положительные. В отзывах указывается, что диссертация имеет высокий теоретический и экспериментальный уровень, а также большое научное и практическое значение, по своей новизне и актуальности соответствует требованиям «Положения о порядке присуждения ученых степеней» и специальностям 05.17.06 Технология и переработка полимеров и композитов и 02.00.06 Высокомолекулярные соединения.

В отзыве доктора технических наук, профессора, заведующего кафедрой технологии переработки полимеров и композиционных материалов Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Казанский национальный исследовательский университет» Дебердеева Тимура Рустамовича в качестве замечаний отмечено использование только одного типа промышленного отвердителя, отсутствие описания и характеристик армирующего волокна для изготовления ПКМ, отсутствие внятного описания установки намотки, технологических параметров процесса и отсутствие параметров оценки качества композиционного материала. Указано, что в работе недостаточно внимания уделено технологическим параметрам применения разрабатываемых связующих, а также параметрам пространственной сетки полимеров. Отмечено отсутствие золь-гель анализа и подтверждения положительного влияния модификатора на огнестойкость какими-либо экспериментами.

В отзыве кандидата химических наук, старшего научного сотрудника Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова, Химический факультет Кафедра химической технологии и новых материалов Булгакова Бориса Анатольевича в качестве замечаний отмечено отсутствие входного контроля компонентов смеси, не стехиометрическое соотношение эпоксидных групп и групп отвердителя в смеси. В разделе объекты и методы отмечается отсутствие точных методик приготовления композиций и методик приготовления ПКМ. Оппонент отмечает отсутствие доверительных интервалов для констант и энергии активации при исследовании кинетики отверждения, а также некорректность использования термина «коксовый остаток» для исследований ТГА, проведенных на воздухе. Оппонент считает неясным выбор температур исследования кинетики и реокинетики отверждения, появление в некоторых экспериментах композиций 4 и 5, а также отмечает недостаточное раскрытие причин увеличения прочности при растяжении.

В отзыве ведущей организации Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук (ИНХС РАН), в лице кандидата химических наук, заместителя директора ИНХС РАН Антонова Сергея Вячеславовича в качестве замечаний отмечается отсутствие приведенных кривых течения модифицированных

эпоксифосфазеновых смол при разных степенях отверждения, отсутствие четких параметров, позволяющих сравнивать адекватность описания процесса отверждения теми или иным моделями, отсутствие предполагаемых механизмов понижения термостойкости. Также оппонент отмечает недостаточное обсуждение результатов, связанных с энергией активации и константами скорости реакции в зависимости от содержания эпоксифосфазена. В заключении отмечено присутствие опечаток в работе и не вполне удачных выражений.

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:

разработаны реокинетические модели отверждения эпоксифосфазеновых связующих, а также состав с оптимальным содержанием модификатора, позволяющий получать полимеры с улучшенными физико-механическими и термическими характеристиками;

установлено влияние эпоксифосфазена на реокинетику отверждения эпоксиаминных связующих и на комплекс термических и физико-механических характеристик отвержденного полимера;

выявлено, что введение эпоксифосфазена приводит к ускорению всех этапов процесса структурирования до момента гелеобразования, а также к увеличению области диффузионного контроля на завершающем этапе отверждения; выявлено специфическое увеличение прочностных показателей для композиции с 10% содержанием эпоксифосфазена в системе;

предложены подходы и методы к численному моделированию реокинетики и кинетики отверждения эпоксифосфазеновых связующих.

Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что:

изложены и обоснованы наиболее подходящие подходы и методы к моделированию реокинетики отверждения эпоксифосфазеновых связующих, а именно изотермический и неизотермический подход в получении данных для моделирования процессов отверждения. Установлено, что изотермический подход дает более точное предсказание, чем модели, построенные по неизотермическим данным. Изложены наиболее подходящие методы расчета моделей отверждения, представлены модельные и изоконверсионные методы. Изложены различные приемы, позволяющие учесть вклад диффузионной составляющей в процесс отверждения эпоксифосфазеновых связующих;

раскрыто влияние эпоксифосфазена на пространственную сетку, показано, что введение модификатора приводит к увеличению плотности сетки, повышая ее температуру стеклования. Раскрыто влияние модификатора на физико-механические характеристики эпоксидных полимеров, добавление эпоксифосфазена в систему приводит к увеличению основных физико-механических показателей, таких как прочность при разрыве, изгибе, сдвиге, адгезионная прочность, ударная вязкость. Большинство концентрационных зависимостей носят экстремальный характер с пиком при 10% модифицировании;

изучена связь между механизмами отверждения и физическими явлениями, сопровождающими этот процесс, такими как гелеобразование, витрификация. Изучено влияние режима отверждения на некоторые прочностные показатели полимеров.

Значение полученных соискателем результатов исследования для практики подтверждается тем, что

определена перспективность использования эпоксифосфазена в качестве модификатора эпоксиаминных связующих, отверждаемых при повышенных температурах, ввиду улучшения многих эксплуатационных прочностных и термических показателей отвержденных матриц

показана технологичность модифицированных связующих, подтверждаемая получением композиционного материала методом намотки.

Оценка достоверности результатов исследования **выявила**:

результаты получены на сертифицированном и аттестованном оборудовании с применением апробированных методов исследования по положениям, соответствующим ГОСТ; достоверность полученных результатов работы обеспечивается большим объемом опытных данных, использованием современных методик эксперимента; обоснованность и

достоверность научных положений, выводов и рекомендаций подтверждена воспроизводимостью результатов;

использованы современные методы термоанализа, такие как дифференциальная сканирующая калориметрия и термогравиметрия на приборах фирмы Netzsch, динамический механический анализ на приборе фирмы TA Universal, реометрия на приборе фирмы Anton Paar. Определение прочностных свойств полученных материалов проводили по стандартным методикам согласно требованиям соответствующих ГОСТ.

Личный вклад соискателя состоит в непосредственном участии в постановке основных задач исследования, проведении экспериментов, организации и проведении испытаний, обработке и интерпретации полученных данных, а также в подготовке публикаций по выполненной работе.

Диссертация охватывает основные вопросы поставленной научной задачи и соответствует критерию внутреннего единства, что подтверждается наличием последовательного плана исследования, непротиворечивой методологической платформы, концептуальности и взаимосвязи выводов. По своему содержанию диссертация отвечает специальности 05.17.06 Технология и переработка полимеров и композитов в части формулы специальности: исследование физико-химических свойств материалов на полимерной основе, в зависимости от состава композиций и их структуры механическими, термическими-механическими и др. методами; в части области исследований: полимерные материалы и изделия; пластмассы, клеи, компаунды, получение композиций, прогнозирование свойств, исследования в направлении прогнозирования состав-свойства, гомогенизация композиции, процессы изготовления изделий, модификация, отверждение пластмасс, и специальности 02.00.06 Высокомолекулярные соединения: в части формулы специальности: физическая химия расплавов и твердых тел на их основе; разработка методов математического моделирования их структуры; изучение динамики старения полимеров; разработка технологий первичной переработки полимерных материалов. в части области исследований: химические превращения полимеров – внутримолекулярные и полимераналоговые, их следствия; химическая и физическая деструкция полимеров; Физические состояния и фазовые переходы в высокомолекулярных соединениях; реология полимеров и композитов.

Диссертационный совет пришёл к выводу о том, что диссертация представляет собой завершённую научно-квалификационную работу, в которой изложены новые возможности модифицирования эпоксидных связующих для композиционных материалов с улучшенными характеристиками и подходы к моделированию их отверждения, имеющие важное значение для развития отрасли переработки пластмасс.

По актуальности, новизне, практической значимости диссертация соответствует требованиям, установленным «Положением о порядке присуждения ученых степеней» (утверждено приказом ректора № 1523 ст от «17» сентября 2021), предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидат наук.

На заседании диссертационного совета РХТУ.05.04 им. Д.И. Менделеева 25.11.2021 г. принято решение о присуждении ученой степени кандидата химических наук Борносуз Наталье Витальевне по специальностям 05.17.06 Технология и переработка полимеров и композитов и 02.00.06 Высокомолекулярные соединения.

На заседании диссертационного совета РХТУ.05.04 «25» ноября 2021г. принято решение о присуждении ученой степени кандидата химических наук Борносуз Наталье Витальевне.

Присутствовало на заседании 18 членов совета, в том числе докторов наук по научной специальности 05.17.06 Технология и переработка полимеров и композитов - 7 членов совета, в том числе в режиме видеоконференции 1 член совета; по научной специальности 02.00.06 Высокомолекулярные соединения - 6 членов совета, в том числе в режиме видеоконференции 2 члена совета.

При проведении голосования члены диссертационного совета по вопросу присуждения ученой степени проголосовали:

Роздано бюллетеней 15.

Осталось не розданных бюллетеней 5.

Оказалось в урне бюллетеней 15.

Результаты голосования по вопросу присуждения ученой степени:

Результаты тайного голосования:

«за» 14,

«против» нет,

«воздержались» нет,

«недействительные» 1.

Проголосовало 3 члена диссертационного совета, присутствовавшие на заседании в режиме видеоконференции:

«за» 3,

«против» нет,

«воздержались» нет.

Итоги голосования:

«за» 17,

«против» нет,

«воздержались» нет,

«недействительных» 1.

Председатель диссертационного совета

Ученый секретарь диссертационного совета

Дата «25» ноября 2021 г.



д.х.н. Филатов С.Н.

к.х.н. Биличенко Ю.В.