

## ОТЗЫВ

официального оппонента к.х.н. Булгакова Бориса Анатольевича на диссертационную работу Борносуз Натальи Витальевны на тему «Реокинетика отверждения эпоксифосфазеновых связующих», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальностям 05.17.06 – «Технология и переработка полимеров и композитов» и 02.00.06 – «Высокомолекулярные соединения»

### **Актуальность темы**

Эпоксидные смолы широко применяются в качестве связующих для полимерных композиционных материалов различного назначения, уступая по объемам рынка только полиэфирным смолам. Внедрение ПКМ в таких ответственных отраслях, как авиастроение, потребовало разработки новых связующих с улучшенными характеристиками. Одним из методов улучшения свойств распространенных эпоксидных смол является их модифицирование различными добавками. При помощи добавления модификаторов улучшают реологические характеристики связующих, увеличивают прочность, жесткость и огнестойкость материалов, придают специальные свойства.

Диссертационное исследование Натальи Витальевны Борносуз заключается в изучении влияния добавки синтезированного в РХТУ имени Д. И. Менделеева эпоксифосфазена к дикгидридовому эфиру бисфенола А. В основе исследования лежит изучение кинетики отверждения смесей эпоксидных олигомеров с варьированием содержания эпоксифосфазена методами реокинетического анализа, а также изучения изотермической и динамической кинетики отверждения методом дифференциальной сканирующей калориметрии.

Полученные результаты могут быть использованы в конструкторских бюро при моделировании процесса отверждения крупногабаритных деталей из ПКМ с эпоксидными матрицами. Подобные модели используются для предсказания оптимального по времени режима отверждения, позволяющего

избегать перегрева деталей, сопровождающегося деструкцией матрицы, а также при расчётах коробления деталей.

### **Структура, содержание, методология и оформление диссертации**

Диссертация состоит из введения, литературного обзора, описания объектов и методов исследования, выводов и списка литературы, включающего 132 источника. Диссертация изложена на 154 страницах, содержит 94 рисунка и 29 таблиц. В работе использована устоявшаяся методология, описанная в большом количестве литературных источников. При проведении эксперимента применялись современное высокоточное оборудование.

**Научная новизна** диссертационной работы Н. В. Борносуз заключается в выявлении ранее не описанных закономерностей влияния добавки эпоксиэфазенового олигомера на процесс отверждения диглицидилового эфира бисфенола А с 4,4-диаминодифенилсульфоном, включая определение реокинетических параметров, эффективных констант полимеризации методом ДСК, определении термических физико-механических свойств полимерных матриц в зависимости от содержания модификатора.

### **Практическая ценность**

Полученные результаты могут быть использованы при моделировании температурного режима отверждения при производстве деталей из ПКМ с эпоксидными матрицами в авиастроении, судостроении, энергетике, космической отрасли.

### **Достоверность основных научных положений, результатов и выводов**

Целью работы Н.В. Борносуз являлось установление реокинетических закономерностей отверждения эпоксиэфазеновых связующих и разработка рецептур с улучшенными термическими и физико-механическими свойствами. Экспериментальная работа проведена в достаточном объеме для достижения поставленной цели, описание эксперимента и анализ данных



приведены в разделах «Объекты и методы исследования» и «Обсуждение результатов».

**В литературном обзоре** представлено описание современного состояния темы исследования. Приводятся базовые понятия и описываются известные подходы к изучению реокинетики отверждения. Приводятся частные примеры синтеза и использования эпоксифосфазенов, дающие представление об объектах исследования, обосновывается их выбор и выбор методологии.

**В главе «Объекты и методы исследования»** приводится описание объектов и методов исследования, методики получения образцов и измерения свойств материалов, даётся описание использованного оборудования.

**В третьей главе** изложены результаты исследования и их обсуждение.

Для получения реокинетических кривых были проведены эксперименты в ротационном и осциляционном режиме измерения для получения точных данных в широком диапазоне вязкостей, как до гелеобразования, так и после. Были выделены этапы образования отверждения с использованием метода Малкина-Куличихина. Делается вывод, что добавление эпоксифосфазена приводит к ускорению отверждения за счёт того, что молекулы эпоксифосфазена выступают в роли центров гелеобразования, что обусловлено их полифункциональностью.

Кинетика отверждения модельных составов была исследована методом ДСК в изотермическом и динамическом режимах. Было установлено, что при высоких степенях конверсии происходит изменение механизма отверждения с кинетического на диффузионный после гелеобразования. Также были определены эффективные константы и энергии активации отверждения. Было подтверждено, что увеличение концентрации эпоксифосфазена ведёт к более быстрому гелеобразованию. Делается заключение о том, что изотермическая модель достаточно точно описывает этап отверждения до гелеобразования уравнением второго порядка, а на этапе с диффузионным контролем более точная аппроксимация происходит по уравнению первого порядка с

автоторможением. Верификация неизотермической модели показала существенное отклонение от экспериментальных данных. Таким образом, была показана перспективность применения изотермического метода для моделирования отверждения эпоксидных смол.

В завершающей части работы представлены данные о термических и физико-механических свойствах отвержденных связующих с различным содержанием эпоксифосфазена. Изучена теплостойкость, термоокислительная стабильность, прочностные характеристики отвержденных связующих, остаточные напряжения, возникающие в процессе отверждения. Делается вывод о том, что добавление эпоксифосфазена приводит к улучшению большинства характеристик за счёт увеличения плотности сшивки в реактопластах.

#### **Публикации по теме диссертации**

По результатам диссертационной работы опубликованы 4 печатные работы, из которых 3 статьи в рецензируемых журналах из перечня Web of Science (Q1, Q2, Q3) и 1 статья в журнале, рецензируемом в Scopus. Работа представлена тезисами к 5 докладам на конференциях.

**Степень обоснованности и достоверности научных положений, выводов и рекомендаций,** изложенных в диссертации, обеспечена применением научно-обоснованных методов, аттестованных методик исследований, государственных стандартов и современных измерительных приборов. Научные положения, выводы и рекомендации, сформулированные в диссертации, подкреплены фактическими данными и наглядно представлены в виде таблиц и рисунков. Тем не менее, к работе имеется ряд замечаний.

#### **Замечания**

- 1) Приводится описание объектов исследования согласно паспортным значениям характеристик. Не проведён входной контроль олигомеров с целью определения точного содержания эпоксидных групп, необходимого для расчёта стехиометрии смесей с отвердителем. Составы композиций (Таблица 2) получены



смешением в разных пропорциях эпоксидных олигомеров с различным содержанием эпоксидных групп, при этом используется одинаковое массовое количество диамина ДАДФС. За счёт чего нарушается стехиометрия реакции раскрытия эпоксидного цикла. Несмотря на то, что выбранные методы описания кинетики не включают концентрации реагирующих веществ, в реальных процессах нуклеофильной атаки по эпоксидному циклу концентрация реагирующих веществ играет роль согласно закону действующих масс. Соответственно, полученные значения констант скоростей реакции не вполне корректны в широком смысле, и описывают лишь конкретные системы. К сожалению, ни в описании объектов исследований, ни в обсуждении результатов эта ситуация никак не комментируется.

- 2) В разделе «Объекты и методы исследования», описаны не все эксперименты, обсуждаемые в третьей главе. Например, нет конкретных примеров методик приготовления образцов связующих для исследований, отсутствует описание эксперимента по пошаговому определению температуры стеклования в процессе отверждения, методика получения ПКМ не содержит данных об использованном волокне, о содержании связующего и каких-либо характеристиках полученных композитов (плотность, пористость).
- 3) При получении ПКМ проводили отверждение в печи без давления и вакуума, что позволяет предположить, что в образце могли образоваться поры и пустоты, которые критически влияют на трещиностойкость материала. Контролировали ли качество композитов? Чем обусловлен выбор методики испытаний и отсутствие доверительных интервалов (Рисунок 94)?
- 4) В работе не указано, сколько раз получали реокинетические кривые, не указывается доверительный интервал полученных констант скорости и энергий активации.

- 5) В работе для различных экспериментов применяются разные составы, в одних случаях 1-3, в других 1-4, при описании механических свойств появляется состав 5, при этом в тексте отсутствуют какие-либо пояснения на этот счёт, что затрудняет восприятие работы. Аналогично непонятно меняются температуры изотерм при изучении кинетики методом ДСК.
- 6) Некорректно называть остаточную массу при проведении ТГА на воздухе коксовым остатком. Корректнее использовать термин «зольный остаток», но только в том случае, если масса образца вышла на плато, чего не наблюдается на рисунке 87. В данном случае правильно будет отметить повышение термоокислительной стабильности при добавлении эпоксифосфазена, но не приводить в выводах численные значения остаточной массы, так как на неё будет влиять форма образца.
- 7) С чем связано увеличение прочности при растяжении для состава 2 по сравнению с другими составами? Почему не наблюдается такого же эффекта при испытаниях на изгиб?
- 8) Нельзя не отметить небрежность, допущенную при написании диссертации. В работе очень много опечаток, сленга, встречаются подписи на английском языке, встречаются грубые стилистические ошибки. В таблице 27 указаны температуры стеклования, определённые разными методами, но не указывается, где какой метод. Всё это усложнило восприятие работы и оценку её значимости.

При этом вышеописанные замечание не влияют на общий уровень оценки работы благодаря объёму выполненных исследований и важности полученных данных для практических применений.

### **Заключение**

Диссертационная работа Борносуз Натальи Витальевны на тему «Реокинетика отверждения эпоксифосфазеновых связующих» является



самостоятельной, завершенной научно-квалификационной работой, в которой автор ставит перед собой важные материаловедческие вопросы, и успешно решает их с применением научно-обоснованной методологии. Хочется отметить, что исследования носят междисциплинарный характер и продолжают цикл разработок, успешно реализуемых в РХТУ имени Д. И. Менделеева. Безусловно, результаты работы будут востребованы при внедрении эпокси-фосфазеновых связующих.

Диссертационная работа Борносуз Н.В. соответствует требованиям «Положения о порядке присуждения ученых степеней» (Постановление Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 года № 842) и требованиям «Положения о присуждении ученых степеней в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева» с учетом соответствия паспортам специальностей 05.17.06 – «Технология и переработка полимеров и композитов» и 02.00.06 – «Высокомолекулярные соединения», по которым проходит защита диссертации.

Диссертационная работа по объему проведенных исследований, качеству их проведения, достоверности полученных результатов, научной и практической значимости соответствует требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям, а ее автор Борносуз Наталья Витальевна заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальностям 05.17.06 – «Технология и переработка полимеров и композитов» и 02.00.06 – «Высокомолекулярные соединения».

Официальный оппонент,

к.х.н. Булгаков Борис Анатольевич

09.11.2021



Контактная информация:

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова  
119991, Москва, Ленинские горы, дом 1, строение 3, ГСП-1, МГУ,  
химический факультет

E-mail: [bbulgakov@gmail.com](mailto:bbulgakov@gmail.com)

Тел.: 8 (495) 939-16-71

1999 11 15



Химический факультет  
Институт химической физики  
Академия наук Российской Федерации