

официального оппонента на диссертационную работу Хлаинг Зо У «Композиционные материалы на основе винилсодержащих эпоксидных смол», представленную на соискание учёной степени кандидата технических наук по специальности 05.17.06 –Технология переработки полимеров и композитов.

Актуальность

При создании современной техники широко применяются полимерные композиционные материалы. Особое значение в современных конструкциях принадлежит композитам на основе эпоксидных связующих. Это обусловлено наличием у данного типа материалов целого комплекса ценных свойств - высокой прочности, теплостойкости, малого водопоглощения и т.д. Однако, в ряде случаев применение композиционных материалов на основе эпоксидных связующих, работающих в условиях сложноподвижного состояния, связано с большими трудностями, обусловленными их высокой хрупкостью. В связи с этим создание связующих и композиционных материалов на основе эпоксидных олигомеров, обладающих улучшенным комплексом физико-механических характеристик, является актуальной задачей.

Цель диссертационной работы Хлаинг Зо У заключалась в разработке композиционных материалов, на основе модифицированных поливинилацетатами эпоксидных олигомеров с улучшенными деформационно-прочностными характеристиками. Для достижения поставленной цели автором решались следующие задачи:

- исследование влияния модификаторов различной природы на процесс отверждения эпоксидных олигомеров, структуру и свойства образующихся полимеров;
- разработка композиционных материалов с улучшенными свойствами на основе модифицированных нанонаполненных эпоксидных олигомеров.

Достоверность результатов диссертационной работы подтверждается системностью проведённых исследований, согласованностью выводов с общепринятыми теоретическими положениями, применением современных методов исследований.

Автором на основе анализа литературных данных по отверждению эпоксидных олигомеров для отверждения олигомера ЭД-20 выбран отвердитель Арамин.

Данный отвердитель представляет собой модифицированную смесь ароматического и алифатического амина. В его составе помимо аминных функциональных групп присутствуют высокополярные сложноэфирные, карбоксильные, альдегидные и

гидроксильные группы. Это даёт возможность создавать эпоксидные композиции, которые после отверждения будут иметь существенно более высокие физико-механические характеристики по сравнению с эпоксидными композициями, отверждёнными алифатическими аминами.

В диссертационной работе методом ИК-спектроскопии изучен процесс отверждения связующего - олигомера ЭД-20 аминным отвердителем Арамин.

С целью улучшения свойств создаваемых эпоксидных полимеров проведены исследования по модификации эпоксидного олигомера ЭД-20 поливинилформальэтилатом (винифлекс ВФ) и поливинилбутиратом (ПВБ).

Показано, что введение модификаторов в связующее повышает ударную вязкость отверждённой композиции. Причём наибольшее значение ударной вязкости достигается при введении винифлекса. Также показано, что при введении в эпоксидное связующее поливинилбутирата, возрастает прочность при сжатии на 30%. Однако при увеличении концентрации обоих модификаторов в связующем идёт плавное снижение прочности при сжатии. При содержании модификаторов в связующем более 10% прочность при изгибе снижается.

Необходимо отметить, что введение ВФ в эпоксидное связующее приводит к росту остаточных напряжений, а введение ПВБ снижает остаточные напряжения.

Аналогичным образом изменяется температура стеклования эпоксидного связующего: при введении винифлекса температура стеклования связующего увеличивается, а при введении ПВБ снижается. Это автор объясняет изменением плотности сшивки связующего, выделением поливинилацетатов в отдельную фазу и их отверждением.

В диссертационной работе Хлаинг Зо У показал, что поливинилацетаты могут взаимодействовать с олигомером ЭД-20. Введение в эпоксидное связующее поливинилацетатов приводит к росту температуры начала термической деструкции. Термостойкость композиции на основе олигомера ЭД-20 с модификатором ПВБ больше, чем с ВФ.

Кроме того, композиции на основе олигомера ЭД-20 и Арамина, содержащие поливинилацетаты, обладают повышенной ударной вязкостью.

В результате проведённых исследований автором выбрано оптимальное содержание модификаторов в эпоксидном связующем – ПВБ – 5 м.ч., винифлекс – 10 м.ч.

С целью повышения механических характеристик эпоксидных связующих проведены исследования по их дальнейшей модификации за счёт введения в их состав углеродных нанодобавок различной геометрической формы и удельной поверхности – нанотрубки, фуллерены, графен.

Для модификации нанодобавками использовалось связующее на основе олигомера ЭД-20 и ПВБ. При введение в связующее 0,1 масс.% графена наблюдается увеличение ударной вязкости композиции почти на 50%. Увеличение прочности при изгибе связующего наблюдается при введении всех видов нанодобавок. Показано, что нанодобавки всех видов снижают температуру стеклования связующего.

Автор это объясняет уменьшением плотности сшивки и приводит соответствующие данные.

Наибольшую эффективность в повышении физико-механических характеристик связующего на основе олигомера ЭД-20 и ПВБ показал графен в оптимальном количестве 0,1 масс.%.

В диссертации Хлаинг Зо У подробно исследованы свойства связующего на основе олигомера ЭД-20, винифлекса, модифицированного углеродными нанодобавками. Предложена методика совмещения эпоксидного олигомера, отвердителя, винифлекса и нанодобавок с использованием ультразвукового воздействия.

Автором предложено объяснение влияния геометрических особенностей нанодобавок на термомеханические кривые отвержденного модифицированного эпоксидного связующего.

В диссертации определена морфология поверхности отвержденного олигомера ЭД-20, модифицированного винифлексом и наполненного различными углеродными нанодобавками. Так, показано, что использование графена в качестве наполнителя приводит к выходу плоскостей на поверхность, что является следствием рыхлой упаковки наноструктур при их случайной взаимной ориентации.

Наполнение углеродными нанотрубками даёт возможность наблюдать разнонаправленные продолговатые структуры, а при использовании в качестве наполнителя фуллерена C_{10} наблюдается наибольшая шероховатость поверхности. Ударная вязкость композиции возрастает при введении 0,1 масс.% графена и 0,2 масс.% углеродных нанотрубок. Зависимость прочности при изгибе эпоксидного связующего от содержания нанодобавок имеет экстремальный характер. При этом рост прочности при изгибе наблюдается с увеличением анизодиаметричности углеродных наноструктур.

Разработанные в диссертационной работе Хлаинг Зо У связующие на основе эпоксидного олигомера ЭД-20, модифицированного винифлексом или ПВБ, содержащие различные наноуглеродные частицы, применены для создания полимерных композиционных материалов. В качестве наполнителя использована арамидная ткань.

Так, показано, что введение в эпоксидное связующее винифлекса позволяет повысить ударную вязкость композита в 1,5 раза, а дополнительное введение в связующее графена и углеродных нанотрубок способствует ещё большему повышению ударной вязкости композита.

В случае применения эпоксидного связующего, модифицированного ПВБ и содержащего углеродные нанотрубки, повышается прочность при изгибе органопластика.

Необходимо отметить, что введение в эпоксидное связующее винифлекса и ПВБ совместно с графеном существенно повышает трещиностойкость композитов с арамидной тканью.

При воздействии УФ-излучения на композиты с арамидной тканью наблюдается существенное снижение ударной вязкости. При этом следует отметить, что введение в модифицированные эпоксидные связующие углеродных наполнителей приводят к меньшему изменению ударной вязкости композитов.

Научная новизна диссертации заключается в следующем:

- показано, что введение в эпоксидное связующее винифлекса или поливинилбутираля позволяет существенно улучшить его физико-механические характеристики;
- установлено, что наноуглеродные добавки с различной геометрической формой - графен, фуллерены и углеродные нанотрубки в малых количествах $\sim 0,1\%$ оказывают существенное влияние на механические свойства эпоксидных связующих и их температуру стеклования.
- в создании армированных композиционных материалов с повышенными прочностными характеристиками на основе модифицированных поливинилацетатами эпоксидных связующих, содержащих различные углеродные добавки.

Практическая значимость диссертационной работы Хлаинг Зо У заключается в том, что на основе проведённых исследований решена комплексная задача по разработке методов создания армированных композиционных материалов (органопластиков) с

улучшенными прочностными характеристиками на основе модифицированных полиацетальными эпоксидных связующих с нанокремнеземными добавками.

С использованием разработанного в диссертации модифицированного эпоксидного связующего в ООО «ПЛЭКСПЛАСТ» изготовлены детали, которые прошли испытания с положительными результатами.

По диссертационной работе Хлаинг Зо У можно сделать ряд замечаний:

- имеется неудачное выражение «Отвердитель Арамин имеет повышенные физико-механические свойства....» стр. 82;
- не показана связь между структурными и механическими свойствами эпоксидного связующего, модифицированного ПВБ, и удельной поверхностью углеродных нанодобавок;
- при определении механических характеристик нанокompозитов и армированного композиционного материала для исходных значений и максимальных значений характеристик не приведены доверительные интервалы и коэффициент вариации. Коэффициент вариации является величиной характеризующей стабильность характеристик материала.

Приведённые замечания не могут сказаться на общей высокой оценке диссертационной работе.

Выводы по диссертационной работе соответствуют представленным экспериментальным данным.

Автореферат отражает содержание диссертации. Представленный для защиты материал в основном отражён в публикациях.

Диссертационная работа Хлаинг Зо У соответствует требованиям, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук, предусмотренных Положением о присуждении ученых степеней в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Российский химико-технологический университет Д.И. Менделеева», и Хлаинг Зо У достоин присуждения искомой степени кандидата технических наук по специальности 05.17.06 – технологии и переработки полимеров и композитов.

Официальный оппонент,

Начальник лаборатории ФЦДТ «Союз»
доктор технических наук



О.И. Сидоров

Согласен с обработкой персональных данных и размещении этих сведений и отзыва на официальном сайте РХТУ им. Д. И. Менделеева.

Подпись Сидорова Олега Ивановича заверяю

Учёный секретарь, к.х.н.



«10» ноября 2021 Киреенко М.М.

Сведения об авторе отзыва

Сидоров Олег Иванович доктор технических наук
научные специальности: 05.17.07 – Химическая технология топлива и
высокоэнергетических веществ; 05.17.06 – Технология и переработка полимеров и
композитов.

Начальник лаборатории

Федеральное Государственное Унитарное Предприятие «Федеральный Центр
Двойных Технологий Союз»

140090, Московская обл., г. Дзержинский, ул. Академика Жукова, д.42

тел. 8(495)551-75-78

E-mail: soyuz@fcdt.ru