

## **ОТЗЫВ**

**официального оппонента на диссертационную работу**

**Косенко Екатерины Александровны на тему «Волокнистые полимерные композиционные материалы на основе эпоксидной матрицы с двухфазной схемой армирования», представленную на соискание ученой степени доктора технических наук по специальности**

### **2.6.11. Технология и переработка синтетических и природных полимеров и композитов**

#### **1. Актуальность темы диссертации**

В настоящее время полимерные композиционные материалы (ПКМ) на основе волокнистых наполнителей и термореактивных связующих используются при производстве большой номенклатуры деталей в различных отраслях промышленности: ракетно-космической, авиационной, в автомобиле- и машиностроении, строительстве и пр. Высокие удельные значения прочности и жесткости ПКМ способствуют расширению как областей применения композитов, так и номенклатуры деталей, изготовленных из них. Однако внедрение ПКМ в современное производство затрудняется рядом как технологических, так и экономических факторов. Разработка новых составов и структур ПКМ, как правило, приводит к значительному повышению себестоимости производства за счет повышения наукоемкости и трудоемкости изготавливаемых изделий, а в ряде случаев необходимости разработки и внедрения нового технологического оборудования как основного, так и вспомогательного характера. При этом обеспечивается достижение высоких показателей только некоторых из всего комплекса свойств ПКМ, в то время как современные условия эксплуатации композитных деталей могут характеризоваться одновременным влиянием нагрузок различного типа и характера (статических, динамических, ударных, вибрационных) и широким температурным диапазоном от низких отрицательных до высоких положительных температур и их цикличностью.

Таким образом, в области технологии и переработки полимерных композиционных материалов существует актуальная межотраслевая проблема, заключающаяся в необходимости разработки составов и структур ПКМ, обеспечивающих высокие показатели комплекса трудно сочетаемых свойств при реализации существующих экономически эффективных технологических методов производства, на решение которой направлены результаты комплекса исследований, изложенных в диссертации Косенко Е.А.

#### **2. Степень обоснованности научных положений, выводов и рекомендаций, сформулированных в диссертации**

Диссертационная работа Косенко Е.А. направлена на решение актуальной межотраслевой проблемы в области переработки полимерных композитов, а именно созданию высокоэффективных полимерных композиционных материалов на основе волокнистых наполнителей и разработке экономически эффективной технологии формования из них деталей различного назначения.

Тема диссертационной работы Косенко Е.А. соответствует современной проблематике научных исследований, связанных с достижением комплекса трудно сочетаемых свойств ПКМ, в том числе в условиях влияния низких отрицательных температур.



**Цель диссертационной работы** автор формулирует как разработку научных основ и комплексных решений технологических задач, направленных на создание ПКМ с «двухфазной» схемой армирования и технологии производства из них деталей, отличающихся высокой долговечностью при действии статических и динамических нагрузок, в том числе при низких отрицательных температурах.

Обоснованность полученных автором экспериментальных результатов обеспечена:

- системным исследованием комплекса факторов на различных стадиях формирования изделий из полимерных композиционных материалов с использованием эмпирических методов и результатов критической оценки отечественных и зарубежных научных работ в области исследования диссертационной работы;

- комплексным экспериментальным исследованием с использованием современного оборудования, применением методов статистического анализа для обработки полученных результатов и их согласованностью с результатами численного моделирования;

- внедрением результатов диссертационной работы в производственный и учебный процессы (в диссертации приведено 2 документа, подтверждающих внедрение).

При решении научно-технических задач, сформированных в диссертационной работе, Косенко Е.А. было использовано большое количество современных методов исследований: динамическая вискозиметрия, инфракрасная спектроскопия, дифференциальная сканирующая калориметрия, динамический механический анализ, рентгеновская микротомография, оптическая микроскопия, методы механических испытаний и численного моделирования – что свидетельствует о комплексном подходе к решаемой в работе проблеме.

Также Косенко Е.А. были разработаны авторские методы исследований, которые вылились в технические решения, защищенные патентами на изобретение: метод идентификации материала жидкой фазы в структуре ПКМ, метод испытаний по оценке жесткости полимерных композиционных материалов в условиях статического изгиба, метод испытаний в условиях динамического изгибного нагружения.

Это позволяет сделать вывод о широком кругозоре соискателя и способности находить и реализовывать найденные решения технически.

Высокая степень обоснованности и достоверность научных положений, выводов и рекомендаций, приведенных в диссертационной работе, подтверждается широкой апробацией результатов исследований. Сформулированные в диссертационной работе научно-технические задачи согласуются с поставленной целью, полученными результатами исследований и выводами.

### **3. Анализ новизны результатов, обоснованности и достоверности научных положений, выводов и рекомендаций**

В диссертационной работе Косенко Е.А. предложен новый подход к получению волокнистых полимерных композиционных материалов на основе эпоксидной матрицы, позволяющий осуществлять локальное регулирование свойств композитов в соответствии с характером и направлением действующих нагрузок.

**Научная новизна** диссертационной работы Косенко Е.А., на мой взгляд, заключается:

- в разработке составов полимерных композиционных материалов на основе волокнистых наполнителей, обеспечивающих локальное изменение их прочностных и



деформационных свойств в зоне действия внешних нагрузок и подавление нежелательных механизмов разрушения за счет введения в структуру композита дополнительного материала, являющегося мономером, олигомером или эластомером с достижением комплекса ранее недостижимых свойств ПКМ: высокой прочности при статических и ударных нагрузках, в том числе в условиях влияния низких отрицательных температур, и длительной прочности при циклических и растягивающих нагрузках;

- в выявление влияния различных добавок на реокинетические характеристики эпоксидного связующего;

- в определении влияния используемых модифицирующих добавок на прочностные характеристики ПКМ. Наилучшие характеристики достигаются при содержании добавки в количестве, не превышающем 5 мас. ч. В результате достигнута высокая статическая, ударная и циклическая прочности ПКМ, в том числе в условиях низких отрицательных температур.

- в разработке технологических аспектов формирования материала, обеспечивающих достижение наилучших прочностных показателей.

В диссертационной работе Косенко Е.А. выполнен глубокий анализ литературных источников.

Достоверность полученных результатов подтверждается согласованностью экспериментальных данных с результатами моделирования и накопленным ранее в этой области опытом.

Результаты работы прошли апробацию на международных и всероссийских конференциях и представлены в 62 публикациях, из них 34 работы опубликованы в изданиях, входящих в «Перечень рецензируемых научных изданий, в которых должны быть опубликованы основные научные результаты диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук и доктора наук» из них 24 статьи в журналах, индексируемых в международных базах данных Scopus. По результатам работы получено 4 патента.

#### **4. Значимость результатов для науки и практики и возможные пути их использования**

**Теоретическая и практическая значимость диссертации заключается:**

- в экспериментальном определении влияния модифицирующих добавок на изменение показателей комплекса эксплуатационных свойств, в том числе в условиях влияния низких отрицательных температур и разработке на их основе методик многокритериальной оптимизации выбора добавок;

- в разработке численных моделей напряженно-деформированного состояния полученных ПКМ;

- в обобщении результатов прочностных испытаний ПКМ;

- в установлении влияния технологических аспектов на изменение прочностных свойств при растяжении и жесткости при изгибе.

- в разработке приемов управления структурой и свойствами ПКМ в условиях влияния динамических нагрузок и низких отрицательных температур.

- в разработке технологии формования деталей из ПКМ.

Практическая значимость работы подтверждается актом о внедрении результатов диссертации на предприятии ЗАО «Универсал-Аэро» при производстве авиационного и аэродромного оборудования и актом внедрения в учебный процесс ФГБОУ ВО



«Московский автомобильно-дорожный государственный технический университет (МАДИ)».

### **5. Анализ содержания диссертации, ее завершенность**

Диссертационная работа Косенко Е.А. является самостоятельной законченной научно-квалификационной работой, содержание которой соответствует поставленной цели исследования. Сформулированные в работе задачи решены, исходя из поставленной цели.

Диссертация состоит из введения, 7 глав, заключения, списка литературы (269 источников) и приложений (актов о внедрении в производственный и учебный процессы). Содержание работы изложено на 227 страницах машинописного текста. Содержание диссертации соответствует паспорту научной специальности 2.6.11. Технология и переработка синтетических и природных полимеров и композитов в части Полимерное материаловедение; методы прогнозирования и прототипирования; разработка принципов и условий направленного и контролируемого регулирования состава и структуры синтетических и природных полимерных материалов для обеспечения заданных технологических и эксплуатационных свойств; разработка и совершенствование методов исследования и контроля структуры; испытание и определение физико-механических и эксплуатационных характеристик синтетических и природных полимерных материалов и изделий; теоретические и прикладные проблемы стандартизации новых синтетических и природных полимерных материалов и технологических процессов их производства, обработки и переработки.

Во **введении** обоснована актуальность темы диссертационной работы, сформулированы задачи и поставлена цель исследования, представлены научная новизна, теоретическая и практическая значимость работы, содержатся сведения об апробации результатов работы.

**В 1 главе** автором на основании анализа литературных источников выполнена постановка научной проблематики и обоснована актуальность научного исследования. В литературном обзоре изложено современное состояние вопроса о методах повышения эксплуатационных свойств эпоксидных матриц. Литературный обзор дает понимание проблем создания композитов, обладающих комплексом трудно сочетаемых свойств, в особенности в условиях влияния низких отрицательных температур. На основании анализа механизмов разрушения волокнистых композитов и природных материалов автором предлагается использовать новый подход к структурообразованию ПКМ посредством создания в нем промежуточных слоев пониженной прочности, обеспечивающих торможение магистральной трещины. Проведен обзор материалов, потенциально пригодных для получения данной структуры, на основании которого для дальнейших исследований выбраны материалы трех типов мономер, эластомер и олигомер.

**Во 2 главе** автором приводятся марки и характеристики используемых в работе отечественных и импортных эпоксидных связующих углеродных и базальтовых тканей, а также свойства материалов, применимых для реализации дополнительной модификации. Автор вводит название – «материалы жидкой фазы» и говорит о «двухфазной схеме» армирования ПКМ.



Подробно описаны методы исследований изучаемых эпоксидных связующих и механических свойств ПКМ. Приведен перечень испытательного оборудования.

**3 глава** посвящена изучению вопроса кинетики взаимодействия материалов жидкой фазы с эпоксидным связующим. В данной главе исследования проводились на образцах эпоксидного связующего ЭД-20 с отвердителем - полиэтиленполиамином, с жидкой фазы – диметакрилатом триэтиленгликоля и силиконовым герметиком.

Исследования проводились методами динамической вискозиметрии, инфракрасной спектроскопии и на основании оценки адгезионной прочности в системе «эпоксидная матрица – элементарное волокно» методом pull-out с применением современного оборудования.

Реокинетические исследования осуществили на основании оценки изменения вязкости систем «эпоксидное связующее – диметакрилат триэтиленгликоля» и «эпоксидное связующее – силиконовый герметик» при трех разных температурах: +40, +60 и +80°С с определением температур стеклования, коэффициентов нарастания вязкости и энергий активации по константе нарастания вязкости и по обратному времени гелеобразования. Полученные результаты указывают на незначительное изменение контролируемых показателей по сравнению с эпоксидным связующим, не содержащим исследуемые материалы, что согласуется с данными ИК-спектроскопии.

**В 4 главе** приводится описание технологического процесса изготовления полимерных композиционных материалов с предложенной схемой армирования, заключающейся в вакуумном формовании предварительно пропитанных эпоксидным связующим слоев армирующей ткани. Особенностью разработанного технологического процесса является нанесение на один или несколько слоев формируемого пакета модифицирующего материала в соответствии с заданной схемой.

В данной части автором приводится анализ структуры полученных модифицированных углепластиков.

Для обеспечения контроля локации и количества материала жидкой фазы в структуре ПКМ автором разработана методика идентификации материала жидкой фазы, основанная на использовании метода неразрушающего контроля – инфракрасной термографии, на который Косенко Е.А. получен патент.

Особенностью разработанного метода является выполнение инфракрасной термографии в среде постоянного магнитного поля, что позволяет улучшить температурный контраст между эпоксидной матрицей и добавкой, в частности, диметакрилатом триэтиленгликоля, который в структуре ПКМ не распознается с помощью рентгеновской микротомографии. Для определения температурных режимов выполнения инфракрасной термографии автором предлагается использовать значения рассчитанных характеристических температур Дебая для исследуемых материалов жидкой фазы. Экспериментально полученные температурные диагностические сигналы от материалов жидкой фазы в структуре углепластиков на основе эпоксидного связующего хорошо согласуются с результатами расчетов характеристических температур Дебая. Приводятся результаты экспериментальных исследований по определению температурных контрастов и времени оптимального наблюдения температурного сигнала для исследуемых составов углепластиков, на основании чего определен характер помех при тепловом контроле и условия идентификации материала жидкой фазы в структуре углепластиков с двухфазной схемой армирования. Таким образом, результаты



проведенных исследований подтверждают эффективность разработанного метода идентификации материалов жидкой фазы в структуре ПКМ.

Исследование влияния схем армирования автором выполнялось только с использованием силиконового герметика. Всего было изготовлено 10 серий образцов углепластиков, отличающихся направлением армирования добавки и его количеством, что является достаточным для решения поставленной задачи. Для изготовления образцов автор использовала биаксиальную углеродную ткань, которую располагала таким образом, чтобы исключить волокна ткани из процесса передачи нагрузки. Такой подход позволил оценить влияние только материала добавки и схемы его армирования на прочностные характеристики эпоксидной матрицы.

Оценку жесткости исследуемых серий образцов Косенко Е.А. осуществляла методом статического изгиба на заданную величину усилий, составляющих 0,1, 0,2, 0,3, 0,4 и 0,5 Н, прикладываемых к свободному концу консольно закрепленных образцов. По результатам испытаний были получены средние значения прогиба и рассчитаны величины относительного прогиба и суммарного относительного прогиба испытываемых серий образцов. Полученные результаты указывают на увеличение среднего прогиба при использовании модификатора, расположенного в образцах по заданным схемам армирования, однако суммарный относительный прогиб всех исследуемых серий образцов, содержащих добавку, меньше, чем в контрольных образцах, что расценивается автором как повышение жесткости полимерной матрицы.

Также в данной части работы автором выполнены испытания на прочность углепластиков определены наиболее эффективные схемы армирования.

Проведенные в данной главе испытания и полученные результаты позволяют сделать вывод о возможности использования разработанной технологии без изменения режимов формования композитных изделий.

**5 глава** посвящена результатам испытаний по оценке влияния применяемых добавок на прочностные и деформационные свойства ПКМ.

Полученные результаты испытаний показывают, что наилучшие прочностные характеристики углепластиков достигаются при содержании модификаторов в диапазоне 1-5 мас. ч.

Большой объем результатов, полученных в ходе выполнения испытаний, позволил автору разработать модель устойчивости ПКМ и на основе ее решения рассчитать коэффициенты реализации прочности эпоксидной матрицы. Это позволило наглядно продемонстрировать добавок на изменение прочностных характеристик эпоксидной матрицы.

**В 6 главе** предоставлены результаты компьютерного моделирования углепластика с предложенной схемой армирования, состоящего из трех групп элементов: ортотропного углеродного армирующего материала, изотропной эпоксидной матрицы и «материала жидкой фазы» (формулировка автора) –материала с вариацией модуля упругости 1, 10, 20, 50 и 100 МПа. Такой подход позволил установить влияние упругих характеристик материала жидкой фазы на значения максимальных напряжений в эпоксидной матрице и непосредственно в материале жидкой фазы при развитии в углепластике магистральной трещины. Также выполнено исследование влияния упругих характеристик материала жидкой фазы на напряженно деформированное состояние углепластика на основании результатов расчетов модели, имеющей структуру реального образца. В данной части



работы автором выделено 4 расчетных случая, отличающихся содержанием эпоксидной матрицы и упругими характеристиками эластомерного «материала жидкой фазы» (для расчетов приняты значения модуля упругости эластомера равные 10 и 500 МПа). По результатам расчетов для каждого случая определены величины предела прочности, запаса прочности и расчетных напряжений в вершине трещины. На основании полученных результатов, автором установлено, что при содержании «материала жидкой фазы», имеющего наименьший модуль упругости (10 МПа) рост магистральной трещины, приостанавливается, что не может быть достигнуто в остальных трех расчетных случаях. Таким образом, автором установлена зависимость трещиностойкости ПКМ с двухфазной схемой армирования от упругих характеристик добавки.

В 7 главе представлены результаты испытаний разработанных ПКМ с на длительную прочность при циклическом растягивающем и изгибном нагружении. На основании полученных результатов автором доказана их высокая способность к релаксации напряжений при циклическом нагружении, что выражается в минимизации потери прочностных характеристик в процессе динамических испытаний и подтверждается результатами оценки остаточных напряжений и численного моделирования напряженно-деформированного состояния ПКМ при изгибе в условиях действия динамических нагрузок.

Немаловажную роль в обеспечении прочностных характеристик ПКМ играет их механическая обработка после формования. Автором установлено, что исследуемые материалы в структуре ПКМ обеспечивают получение более высокого качества поверхности реза и снижение сил резания, что предположительно является следствием снижения межволоконного трения.

## **6. Соответствие содержания автореферата основным идеям и выводам диссертации, качество оформления автореферата**

Основные положения диссертации полностью отражены в автореферате и печатанных работах автора. Изложенные в автореферате положения раскрывают научную новизну исследований, соответствуют содержанию, основным выводам, задачам и цели диссертации. Оформление автореферата выполнено в соответствии с предъявляемыми требованиями. Объем автореферата позволяет в полной мере понять основные идеи диссертации.

## **7. Анализ качества оформления диссертации**

Диссертация состоит из 7 глав последовательно раскрывающих основную идею исследований и оформлена в соответствии с предъявляемыми к диссертациям на соискание ученой степени доктора технических наук требованиями. Текст диссертации написан научным языком, дополнен и пояснен достаточным количеством рисунков, графиков и таблиц.

Диссертация и автореферат Косенко Е.А. соответствуют требованиям ГОСТ Р 7.0.11-2011. Система стандартов по информации, библиотечному и издательскому делу. Диссертация и автореферат диссертации. Структура и правила оформления. М.: Стандартинформ. – 2012.

Таким образом, всё вышесказанное позволяет оценить рецензируемую работу в целом положительно.



Имеются, однако, замечания.

### 8. Замечания по диссертации и автореферату

1. Автор пишет в разделе «научная новизна»: «Установлены гипотезы разрушения ПКМ на основе волокнистых армирующих материалов и эпоксидной матрицы в зависимости от характера нагрузок и химической природы материала жидкой фазы». Термин «гипотеза» не может использоваться для характеристики научной новизны, так как предполагает отсутствие реальной доказанности. В научной же новизне указываются только надежно установленные (доказанные) факты и положения.

2. Автор объединяет свои «армирующие» материалы общим понятием – «жидкие». Однако из трех изучаемых в этом смысле в работе объектов ни силиконовый герметик, ни синтетический воск не являются жидкостями. Силиконовый герметик, в частности, в «рабочем состоянии» - эластомерный материал на основе силиконового каучука, находящийся в высокоэластическом, а не вязкотекучем состоянии. Синтетический воск – тоже совсем не жидкость. Только диметакрилат триэтиленгликоля является изначально жидкостью. В основном он используется как мономер и сомономер для получения полимеров и сополимеров.

3. Мне также абсолютно неясны критерии выбора этих «армирующих» материалов, разительно отличающихся по своей природе.

4. Автор использует термин «армирование» применительно к схемам расположения материала так называемой «жидкой фазы» в структуре композита. Однако не ясен принцип такого армирования. Армирование – это, в частности, «увеличение несущей способности конструкции материалом, имеющим повышенные прочностные свойства относительно основного материала изделия». Здесь это как? Считаю использование данного термина неудачным.

5. В диссертации нет сравнительного анализа разработанных материалов ПКМ с коммерчески доступными аналогами.

6. Повышение прочности при растяжении углепластиков, содержащих в качестве материала «жидкой фазы» диметакрилат триэтиленгликоля составляет всего ~8%, что не стоит рассматривать как достижение. Погрешность при механических испытаниях 10-15%.

7. Автор употребляет термин «оптимальные» по отношению к схемам «армирования», обеспечивающим наилучшие показатели качества ПКМ. Однако, решения задачи оптимальности не выполнялось. Считаю, что наиболее удачным в данном случае было бы использование термина «эффективные».

Указанные замечания снижают впечатление от прочитанной работы. Однако, они не отменяют ее положительной оценки.

Считаю, что рецензируемая диссертация является прикладной работой технологического характера и, с точки зрения квалификационных признаков, представляет собой научно обоснованные технологические и технические разработки, внедрение которых в производство способствует экономическому развитию РФ и ускорению технического прогресса в отрасли. С этой точки зрения работу можно считать завершенным научно-квалификационным исследованием по техническим наукам.



## 9. Заключение

Диссертация Косенко Екатерины Александровны, выполненная на тему «Волокнистые полимерные композиционные материалы на основе эпоксидной матрицы с двухфазной схемой армирования», соответствует требованиям, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени доктора технических наук, предусмотренных Положением о порядке присуждения ученых степеней в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева».

Работа является законченным самостоятельным научно-квалификационным исследованием.

Автор диссертации Косенко Екатерина Александровна заслуживает присуждения ей ученой степени доктора технических наук по специальности 2.6.11. Технология и переработка синтетических и природных полимеров и композитов.

### Официальный оппонент,

Стоянов Олег Владиславович,

профессор, доктор технических наук

по специальности: 05.17.06 – Технология и переработка полимеров и композитов,

директор института Полимеров, заведующий кафедрой «Технологии пластических масс»

федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего

образования «Казанский национальный исследовательский технологический университет»

Стоянов Олег Владиславович

«10» октября 2024 г.

Адрес: 420015, Казань, ул. Карла Маркса, 72, Корп. "Б"

телефон +7(843)231-43-55, e-mail: ov\_stoyanov@mail.ru,

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования

«Казанский национальный исследовательский технологический университет»



Подпись Шоленова А.В.

удостоверяю.  
Начальник отдела  
кадрового делопроизводства  
ФГБОУ ВО «КНИТУ»

А.Р. Уренцова

«10» 10 2024 г.