

## Отзыв

официального оппонента на диссертационную работу Куприяновой Елены Владимировны "Разработка композитов с повышенной ударной стойкостью на основе модифицированного эпоксиуретанового связующего", представленной на соискание учёной степени кандидата технических наук по специальности 2.6.11 - Технология и переработка синтетических и природных полимеров и композитов.

### **Актуальность диссертации**

В настоящее время существует большая потребность в противоударных изделиях, в частности композитных шлемов на основе эпоксидсодержащих органопластиков. Применяемые для этих целей связующие обладают высокой прочностью и жёсткостью. Однако они имеют недостатки, которые заключаются в низкой ударной вязкости. Это приводит к расслоению в композите при ударных воздействиях.

В связи с этим модификация эпоксидных связующих, позволяющая создавать композиционные материалы на основе арамидной ткани с улучшенным комплексом физико-механических свойств является актуальной задачей.

**Цель диссертационной работы** Куприяновой Е.В. заключается в разработке композиционного материала на основе арамидной ткани и модифицированного эпоксиуретанового связующего, содержащего эпоксидный олигомер и циклокарбонатный модификатор с использованием диглицидиловых эфиров.

Для достижения поставленной цели автором решались следующие задачи:

- исследование влияния диглицидиловых эфиров и циклокарбонатного модификатора на процесс отверждения эпоксидного связующего;
- исследование влияния предварительной пропитки арамидных волокон отдельными компонентами связующего, в том числе диглицидиловым эфиром на адгезионные характеристики композиционного материала;
- разработка технологии получения композиционных материалов, армированных органотканью и наполненных микрогранулами полиэтилена, на основе эпоксидного связующего;
- исследование деформационно-прочностных разработанных композитных материалов и стойкости к расслаиванию при ударе;
- определение перспективы дальнейшего использования новых эпоксидных композитов.

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

В литературном обзоре автор подробно рассмотрел вопросы отверждения эпоксидных олигомеров в присутствии различных модификаторов, а также взаимодействия эпоксидных связующих с различными наполнителями и армирующими волокнами.

Куприяновой Е.В. для разработки эпоксидных связующих с повышенной ударной стойкостью обоснованно выбраны следующие компоненты – эпоксидный олигомер ЭД-20, в качестве модификатора использован олигоэфирциклокарбонат (Лапролат 803), а в качестве активных разбавителей - диглицидиловый эфир полиоксипропилендиола (Лапроксид 702), диглицидиловый эфир 1,4 бутандиола (Лапроксид БД) и диглицидиловый эфир гомополимера эпихлоргидрита (Лапроксид Э-181).

Данные диглицидиловые эфиры обладают низкой вязкостью и повышенным содержанием эпоксидных групп.

Для создания ударостойкого органопластика использованы отвердители "холодного отверждения" – полиэтиленполиамин (ПЭПА) и триэтилентетрамин (ТЭТА).

Исследовано влияние содержания Лапроксида 702, Лапролата 803, Лапроксида БД на физико-механические характеристики отвержденных связующих.

Показано, что наибольшее значение ударной вязкости связующего наблюдается при содержании диглицидилового эфира Лапроксида БД – 10 м.ч.

Необходимо отметить, что в композициях с использованием в качестве отвердителя ТЭТА по сравнению с ПЭПА наблюдается повышение прочности при изгибе на 6%.

Введение микрогранул полиэтилена высокой плотности (ПЭВП) в эпоксидное связующее в количестве 5 мас.% приводит к увеличению прочности при сжатии, ударной вязкости и несколько повышает прочность при изгибе. Повышение ударопрочности связующего с введением микрогранул ПЭВП можно объяснить тем, что микрогранулы служат своеобразным демпфером при изгибающих и сжимающих нагрузках.

В диссертационной работе Куприяновой Е.В. методами термогравиметрии (ТГ) и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) определены температура стеклования исследуемых композиций связующего, температуры начала и конца процесса отверждения, а также значение энерговыделения.

На основании полученных результатов исследований сделаны выводы о влиянии компонентов композиций на отверждение связующих и структуру эпоксиполимеров.

Установлено, что температура стеклования связующих на основе отвердителя ПЭПА составляет 55-58°C, а для связующих на основе отвердителя ТЭТА составляет 60-61°C.

Проведены исследования реологических свойств эпоксидсодержащих композиций с различными отвердителями.

Установлено, что наибольшей скоростью нарастания вязкости характеризуются композиции отверждаемые ТЭТА.

Проведено сравнение реологических свойств композиций с их физико-механическими характеристиками.

Исследование капиллярного поднятия эпоксидных связующих по арамидной нити совмещено с измерением температуры при отверждении композиций. Показано, что время капиллярного поднятия для всех связующих при начальной температуре 24°C составляет 7-8 минут от начала пропитки.

Показано, что использование отвердителя ТЭТА заметно повышает температуру экзотермического эффекта при отверждении композиций и приводит к уменьшению времени отверждения.

Даны рекомендации по времени переработки связующего ~ 7 минут.

Установлено, что композиции с использованием диглицидилового эфира 1,4 бутандиола (Лапроксида БД) обладают максимальной ударной вязкостью и прочностью при изгибе.

Для улучшения адгезионного взаимодействия между волокном и связующим осуществлена предварительная пропитка волокна диглицидиловым эфиром 1,4 бутандиола. Это позволило повысить адгезионную прочность на 10%.

С целью повышения ударной вязкости композиции в связующее содержащее Лапроксид БД и введены микрогранулы ПЭВП, что позволило увеличить ударную вязкость на 10% по сравнению с композицией без микрогранул. Предложено предварительное термозакрепление микрогранул ПЭВП в количестве 5 масс.% на поверхности арамидной ткани методом напыления с последующей термообработкой

при 130°С. Это даёт возможность сохранить высокие результаты, полученные при испытаниях на сжатие и изгиб.

В диссертационной работе Куприяновой Е.В. проведены исследования ударостойкости композитных оболочек, изготовленных из арамидной ткани и разработанного связующего. В качестве критерия ударостойкости была суммарная величина расслоений на поверхности и прогиб при ударе.

Положительные результаты при испытаниях оболочек были получены при использовании модифицированного связующего содержащего олигомер ЭД-20, Лапролат 803, Лапроксид БД и отвердитель ПЭПА. С целью повышения эффекта ударостойкости и компенсации сжимающих нагрузок дополнительно к арамидной ткани был добавлен дисперсный наполнитель - микрогранулы ПЭВП.

Следует отметить, что проверка противоосколочных свойств показала повышенную стойкость композитных оболочек на основе эпоксиуретанового связующего с добавлением диглицидилового эфира 1,4 бутандиола с микрогранулами ПЭВП.

В диссертационной работе Куприяновой Е.В. дано подробное описание разработанного препарового технологического процесса изготовления оболочки противоударного шлема.

В технологическом процессе используется прессформа, арамидная ткань, модифицированное эпоксиуретановое связующее, микрогранулы ПЭВП и конвейер с оборудованием.

Технологический процесс изготовления шлемов обеспечивает выполнение требований технических условий на изделие.

**Научная новизна** диссертационной работы Куприяновой Е.В. заключается в следующем:

- в разработке методов регулирования отверждения эпоксидных олигомеров с помощью циклокарбонатного модификатора и диглицидилового эфира позволяющих создать ударостойкий композиционный материал;
- в установлении влияния диглицидиловых эфиров на адгезию связующего к арамидным волокнам и физико-механические характеристики композиционного материала;
- в выявлении влияния микрогранул полиэтилена, находящихся в межслойном пространстве органопластика, на диссипацию энергии удара и повышение ударной вязкости композита при использовании эпоксиуретанового связующего.

**Практическая значимость** диссертационной работы заключается в следующем:

- создании композиционных материалов, с использованием эпоксидного олигомера, циклокарбонатного модификатора марки Лапролат, арамидной ткани, микрогранул полиэтилена, обладающих повышенной стойкостью к расслоению и ударной вязкостью;
- разработке препреговой технологии получения эпоксидных материалов, содержащих арамидную ткань с микрогранулами полиэтилена, для изготовления противоударных изделий.

Характеристики разработанного органопластика подтверждены испытаниями опытных образцов противоударного шлема СКАТ-С изготовленного в ОООНПП "АРМОКОМ-ЦЕНТР".

Таким образом, в диссертационной работе Куприяновой Е.В. обосновано показана возможность регулирования свойств эпоксидных композиционных материалов за счёт оптимального выбора компонентов связующего и введения наполнителя - микрогранул ПЭВП.

Результаты диссертационной работы соответствуют поставленной цели и задачам, тема диссертации соответствует заявленной специальности.

По результатам диссертационной работы опубликовано 8 печатных работ, в том числе 1 статья, индексируемая в международной базе Scopus, 2 статьи в рецензируемых журналах из перечня ВАК РФ, тезисы 5 докладов.

Основные положения диссертационной работы, апробированы в выступлениях на научных симпозиумах и конференциях различного уровня.

#### **Замечания по диссертационной работе:**

- в положениях выносимых на защиту сформулировано: "... разработка композитных материалов с повышенными физико-химическими свойствами ...", а в заключении сформулировано: "... разработан эффективный композитный материал, ... обладающий высокими физико-механическими характеристиками ...";
- на стр.56 для Лапроксида Э-181 приведена формула эпоксидного олигомера;
- целесообразно указать допустимую максимальную температуру применения разработанного композитного материала;
- не указана температура проведения реологических исследований.

Вместе с тем, указанные замечания не влияют на общую положительную оценку работы. Диссертация Куприяновой Елены Владимировны представляет собой завершённое исследование, направленное на решение актуальной задачи.

**Заключение.** Диссертационная работа Куприяновой Елены Владимировны "Разработка композитов с повышенной ударной стойкостью на основе модифицированного эпоксиуретанового связующего", соответствует требованиям, предъявляемым к диссертациям на соискание учёной степени кандидата наук, предусмотренных Положением о присуждении учёных степеней в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева», и ее автор Куприянова Елена Владимировна заслуживает присуждения ей учёной степени кандидата технических наук по специальностям 2.6.11 "Технология и переработка синтетических и природных полимеров и композитов"

Официальный оппонент,

Начальник лаборатории ФЦДТ "Союз"

доктор технических наук

Сидоров Олег Иванович

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

Подпись Сидорова Олега Ивановича заверяю

Начальник

отдела управления персоналом



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