

ОТЗЫВ

официального оппонента д.т.н. Дебердеева Тимура Рустамовича на диссертационную работу Борносуз Натальи Витальевны на тему «Реокинетика отверждения эпокси фосфазеновых 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

Композиционные материалы на основе эпоксидных матриц используются в различных областях промышленности. Однако не всегда удается в полной мере реализовать преимущества ПКМ на основе экономичных эпоксидных связующих, и одна из причин связана с самой матрицей, которой присущи такие недостатки, как низкая трещиностойкость, ударная вязкость и теплостойкость, неудовлетворительная огнестокость. Поэтому модификация эпоксидных связующих для улучшения технологических и эксплуатационных характеристик является актуальным направлением исследований.

Диссертация Борносуз Натальи Витальевны посвящена модифицированию эпоксидного олигомера эпокси фосфазеном. Основной интерес в работе представляют установленные закономерности влияния эпокси фосфазенового фрагмента на кинетику отверждения связующего с разным содержанием модификатора.

Представленные в работе данные по моделированию процессов отверждения, рассмотренные подходы по их реализации, а также их физический смысл и корреляция с этапами структурирования являются ценными знаниями как для расширения научной базы данных по отверждению эпокси фосфазеновых связующих, так и для целого научного сообщества, занимающегося кинетикой.

Структура, содержание, методология и оформление диссертации

Диссертация состоит из введения, трех глав, выводов и списка литературы, состоящего из 132 источников. Диссертация изложена на 154 страницах машинописного текста, содержит 94 рисунка и 29 таблиц. Методология современна, включает использование широкого спектра высококласных приборов, отличается хорошей логикой изложения.

Научная новизна диссертационной работы состоит в ранее не изученном влиянии эпокси фосфазена на реокинетика отверждения эпоксидного олигомера 4,4-диаминодифенилсульфоном и в установлении концентрационных зависимостей термических и физико-механических свойств отвержденной полимерной матрицы от содержания модификатора.

Практическая ценность

Практическая ценность работы заключается в установлении наилучших подходов к построению кинетических моделей отверждения

эпоксифосфазеновых связующих, а также в определении оптимальной концентрации модификатора в эпоксиаминной матрице, позволяющей добиться повышения прочности при растяжении почти в 2 раза.

Достоверность основных научных положений, результатов и выводов

В диссертационной работе Борносуз Н.В. ставила цель – установить реокинетические закономерности отверждения эпоксифосфазеновых связующих и разработать рецептуры с улучшенными термическими и физико-механическими свойствами. Задача по моделированию выполнена в полной мере, кинетике отверждения посвящены две большие главы в разделе «Обсуждение результатов». В качестве выполнения второй части цели автор представляет систему с содержанием эпоксифосфазена в 10мас.%. Данный выбор обоснован тем, что большинство концентрационных зависимостей физико-механических характеристик имели максимум при 10% модифицировании, таким образом, данное содержание было определено как оптимальное.

В первой главе автор дает анализ современного состояния темы исследования. Раскрыто как общее положение проблемы, так и частные разработки эпоксифосфазеновых связующих, показаны классические подходы к изучению кинетики отверждения.

Во второй главе автор приводит описание объектов и методов исследования. Большинство методов испытаний соответствуют стандартам ГОСТ, что является преимуществом с точки зрения возможности относительной оценки результатов испытаний.

В третьей главе представлены все результаты исследований и испытаний и их обсуждение.

Автор приводит подробное описание изменения вязкости исследуемых композиций в процессе отверждения. В работе использовали несколько режимов, как ротационный, так и осцилляционный, что позволило автору быть уверенным в достоверности получаемых результатах. В режиме осцилляции удалось зафиксировать не только гелеобразование, но и застекловывание композиции в процессе отверждения, что является крайне важным физическим явлением, влияющим на дальнейший процесс отверждения. Для двух подходов были выделены этапы структурирования по уравнению Малкина-Куличихина, которые хорошо согласуются между собой. Из основных результатов автор отмечает, что эпоксифосфазен увеличивает скорость нарастания вязкости в процессе отверждения ввиду большей молекулярной массы и большей функциональности в совокупности с циклической структурой фосфазена.

Классическую кинетику отверждения автор также исследовал на основе двух экспериментальных подходов: изотермического и неизотермического. Кинетику отверждения описывали как безмодельными методами, так и при помощи известных кинетических моделей. В результате большого проделанного объема работ автор установил, что при высоких степенях

отверждения кинетический механизм сменяется диффузионным, который оказывает все большее влияние на отверждение с увеличением содержания ЭФФ в системе. Показаны плюсы и минусы изотермического и неизотермического методов для высоко реактивных систем, осложненных диффузионным контролем на завершающих стадиях. Наиболее точной оказалась модель, полученная по изотермическим данным, основной участок в ней описывается уравнением второго порядка, а завершающий этап отверждения – уравнением первого порядка с автоторможением. Неизотермические эксперименты хорошо моделируются двухстадийной кинетикой с использованием уравнения Праута-Томпкинса, однако их верификация по изотермическому эксперименту имеет достаточно большое отклонение от реальных данных.

Остальная часть диссертационной работы посвящена изучению влияния эпоксифосфазена на термические и физико-механические свойства отвержденной полимерной матрицы. Стоит отметить, что автор указывает в качестве основной причины изменения свойств композиций – увеличение плотности пространственной сетки полимера с увеличением содержания модификатора. Также отмечается наличие остаточных напряжений, наибольшие значения, которые принимают для системы с 10% эпоксифосфазена. Автор постарался проследить взаимосвязь данных факторов и их влияние на результирующие свойства композиций. Модификатор увеличил температуру стеклования композиций на 10°C при 20% содержании ЭФФ, коксовый остаток повысился с 0 до 17,8%. Все исследованные прочностные характеристики связующих увеличиваются в диапазоне 20% – 200% кроме трещиностойкости матрицы, которая падает на 10%.

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 высококласных средств измерения. Научные положения, выводы и рекомендации, сформулированные в диссертации, подкреплены фактическими данными и наглядно представлены в виде таблиц и рисунков.

Достоверность полученных результатов диссертации базируется на методически-обоснованном подходе к постановке и решению задач, а также на сопоставлении результатов измерений, полученных разными методами.

Замечания

1) Стоит отметить как недостаток использование только одного типа из широкой номенклатуры промышленных отвердителей для эпоксидных связующих, что существенно снижает технологическую ценность результатов

работы, не раскрывая всего потенциала возможностей модифицированного связующего.

2) Отсутствует описание и характеристики армирующего волокна, использованного для изготовления ПКМ, а также внятного описания установки для их изготовления намоткой.

3) В работе недостаточно внимания уделено технологическим аспектам применения разрабатываемых связующих. В главе по реокинетике представлены только времена гелеобразования при температурах отверждения. Стоило добавить и другие важные показатели, такие как вязкость и время жизни при различных температурах переработки, липкость, которые позволили бы делать быстрые обоснованные выводы о применимости исследуемых связующих для того или иного метода изготовления изделий из ПКМ.

4) Не в полной мере представлены характеристики пространственной сетки, указана только молекулярная масса межузлового участка. Данные значения были бы весьма актуальны при обосновании изменения эксплуатационных свойств с введением модификатора. Кроме того, стоит отметить отсутствие золь-гель анализа для оценки полноты протекания реакции и влияния эпоксиэфазена.

5) В главе по термостойкости автор отмечает, что увеличенный выход кокса для модифицированных композиций оказывает положительное влияние на огнестойкость материала, однако в работе нет ни одного испытания на горючесть, подтверждающего данное утверждение.

6) В должной мере не проработан раздел по композиционным материалам: не представлены параметры оценки качества полученного композиционного образца; не обоснован выбор измерения трещиностойкости ПКМ не по стандартизированной методике, что затрудняет сравнение с другими системами; не представлена плотность композита, хотя ГОСТ 15139-69 указан в методах исследования.

В целом, диссертационная работа Борносуз Н.В. на тему «Реокинетика отверждения эпоксиэфазеновых связующих» является самостоятельной, завершенной научно-квалификационной работой и сделанные замечания не меняют общей положительно оценки диссертации.

Заключение

Диссертационная работа Борносуз Натальи Витальевны на тему «Реокинетика отверждения эпоксиэфазеновых связующих» является самостоятельной, завершенной научно-квалификационной работой, в которой изложены новые научно-обоснованные технические и технологические решения, имеющие существенное значение для развития отрасли современного отечественного полимерного материаловедения.

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 Борносун 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, заведующий кафедрой
технологии переработки полимеров и композиционных
материалов ФГБОУ ВО «Казанский национальный
исследовательский технологический университет»,
доктор технических наук (специальность 05.17.06 – Технология и переработка
полимеров и композитов),
профессор

 Дебердеев Тимур Рустамович

Контактная информация:

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования «Казанский национальный исследовательский
технологический университет»

420015, Российская Федерация, Республика Татарстан, Казань, ул.К.Маркса,
68

E-mail: deberdeev@mail.ru

Тел.: +7 (843) 231-41-56;

+7-987-2314249

Подпись _____



удостоверяется.

Начальник _____ ФГБОУ ВО «КНИТУ»





« 08 »

11

2021 г.

