

## ОТЗЫВ

официального оппонента

на диссертационную работу Хлаинг Зо У на тему: «Композиционные материалы на основе винилсодержащих эпоксидных смол», представленную на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.17.06 Технология и переработка полимеров и композитов.

На отзыв представлена диссертация объемом 148 страниц машинописного текста, содержащая 43 рисунка, 18 таблиц, список литературы из 133 наименований, и автореферат.

### **Актуальность работы**

Полимерные композиционные материалы на основе эпоксидных связующих отличаются высокой адгезией, небольшой усадкой при отверждении, теплостойкостью, улучшенными технологическими возможностями во время переработки в изделия и многими другими ценными свойствами. Это обеспечивает широкий спектр использования данных композитов в качестве ремонтных компаундов, герметизирующих составов и для многих других целей. Во многих отраслях промышленности производства полимерных материалов предоставлен большой выбор эпоксидных связующих и композиционных материалов на их основе, однако, их характеристики не всегда полностью могут соответствовать требованиям современных технологий. Поэтому проблема улучшения свойств эпоксидных смол с использованием различных модификаторов актуальна и имеет важное научно-техническое значение. Эпоксидные олигомеры широко применяются при создании конструкционных материалов, обладающих высокой прочностью и комплексом ценных эксплуатационных свойств. Вместе с тем, им присуща существенная хрупкость, что создает препятствия для их использования в изделиях, работающих в сложных напряженных условиях. В связи с этим создание связующих и композиционных материалов на основе эпоксидных олигомеров, обладающих повышенными деформационно-прочностными характеристиками является актуальной задачей.

**Целью** данного исследования являлась разработка композиционных материалов на основе модифицированных поливинилацетатами эпоксидных смол с улучшенными деформационно-прочностными свойствами. В соответствии с этим в диссертационной работе проводились исследования по следующим направлениям: изучение и регулирование процессов отверждения и физико-химических свойств эпок-

сидных олигомеров; изучение влияния модификаторов различной природы на процесс отверждения эпоксидных олигомеров и структуру образующейся полимерной сетки; разработка композиционных материалов на основе модифицированных нанонаполненных эпоксидных олигомеров с улучшенными свойствами.

Диссертантом успешно выполнены поставленные в работе задачи, связанные с оптимизацией параметров технологии, выявлением наилучших составов, условий получения и эксплуатационных свойств разрабатываемых композитов.

### **Научная новизна работы**

заключается в следующем:

- разработаны методы модификации эпоксидных олигомеров с использованием поливинилацеталей, что позволило получить связующие с улучшенными характеристиками;
- установлено, что в процессе отверждения эпоксидных олигомеров, содержащих поливинилацетали, возможно управлять структурой образующихся продуктов, их физико-механическими характеристиками, а также ускорить процесс образования сетчатых полимеров;
- выявлено, что введение графена способствует диссипации механической энергии и, как следствие, повышению ударной вязкости модифицированного эпоксидного связующего;
- показано, что характер изменения прочностных свойств и температур стеклования полученных нанокompозитов коррелирует с геометрической формой углеродных наночастиц, а не с их удельной поверхностью.

**Теоретическая значимость работы** заключается в получении новых знаний по композиционным материалам на основе эпоксидных полимеров.

### **Практическая значимость работы**

Проведены исследования влияния различных модификаторов на физико-механические, термомеханические свойства, морфологию эпоксидных композиций. На основании полученных научных результатов и проведенных исследований решена комплексная задача, включающая разработку методов получения нанонаполненных композиционных материалов на основе модифицированного связующего ЭД-20, оценки их технологических и эксплуатационных свойств. Показано, что применение смесевых композиций на основе эпоксидных олигомеров, модифицированных

поливинилацетатами, имеет принципиальное значение для создания конструкционных полимерных материалов с высокими механическими и теплофизическими свойствами, обеспечивающими их широкое применение. Разработаны композиционные материалы на основе модифицированных эпоксидных олигомеров с различными нанонаполнителями (графен, углеродные нанотрубки, фуллерены), обладающие широким спектром прочностных и деформационных характеристик. Разработана пререговая технология получения армированных эпоксидных материалов, обладающих повышенными трещиностойкостью, прочностью при изгибе и ударной вязкостью.

**Достоверность экспериментальных результатов**, полученных в работе, обеспечивается применением общепринятых современных методов исследования, таких как, термогравиметрический анализ, сканирующая электронная микроскопия, инфракрасная и ЯМР спектроскопия.

Подтверждением достоверности может служить публикация статей в рецензируемых журналах, а также представление результатов на конференциях различного уровня.

#### **Общая характеристика диссертационной работы**

Работа Хлаинг Зо У состоит из введения, 4 глав, выводов и списка цитируемой литературы.

В первой главе - введении обоснована актуальность работы, сформулирована цель, научная новизна и ее практическая значимость.

Во второй главе представлен обзор научных публикаций, посвященный модификации эпоксидных олигомеров, влияния модификаторов на прочностные характеристики связующих и композиционных материалов на их основе.

В третьей главе описаны методология и методы исследования. Для формирования матрицы использовалась эпоксидиановая смола марки ЭД-20 с массовой долей эпоксидных групп 21.3% производства «ФКП Завод им. Я.М. Свердлова», г.Дзержинск. В качестве модификаторов использован винифлекс производства ФГУП НИИ Полимеров имени академика В.А. Каргина (ГОСТ 15874-81) с массовой долей формальных и этилальных групп 20 % и 19 % соответственно и поливинилбутираль (ГОСТ 9439-85) производства компании Снабтехмет, г. Москва. Отверждение эпоксидных олигомеров проводилось действием промышленного отвердителя

марки «Арамин» (ТУ 2415 – 164 – 05786904 – 02) производства АО НПО «Стеклопластик». В качестве наполнителей были использованы углеродные нанотрубки с удельной поверхностью 277 м<sup>2</sup>/г, графен с удельной поверхностью 1685 м<sup>2</sup>/г и фуллерен С<sub>60</sub> с удельной поверхностью 48 м<sup>2</sup>/г (компания ООО «С-Плюс»). Для создания армированных композитных материалов на основе модифицированной эпоксидной смолы использовали арамидную ткань Twaron 2200.

Ударную вязкость для полученных композиционных материалов определяли на приборе «Динстат» №1893-57-30. Для испытаний применялись прямоугольные образцы размером 15×10×3 мм. Прочность при сжатии определяли для образцов композиционных материалов (10×10×10 мм) по ГОСТ 4651-82 при скорости деформирования 10 мм×мин<sup>-1</sup> на приборе «WPM Rauenstein», на котором также определяли прочность при изгибе по ГОСТ 4648-2014. Для построения термомеханических кривых использовали консистометр Хепплера марки «Rheotest KD 3.1». Введение углеродных наночастиц в ЭД-20 осуществляли методом интеркаляции с использованием ультразвукового диспергатора МОД МЭФ 91.

Исследование кинетики процесса термоокислительной деструкции проводилось методами ТГ-ДТА на приборе NETZSCH F3 Jupiter. ИК-спектры поглощения были измерены на ИК-фурье-спектрометре VERTEX 70v (Bruker, ФРГ). <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C, <sup>31</sup>P ЯМР-спектры регистрировали на спектрометре Bruker СХР, 200 МГц. Морфологию и структуру поверхности материалов исследовали с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) JEOL JSM-6510LV. Определение технологических и эксплуатационных свойств полученных композиционных материалов проводили по стандартным методикам согласно требованиям соответствующих ГОСТ.

В четвертой главе приводится обсуждение полученных результатов.

Раздел 4.1 посвящен изучению совмещения эпоксидных смол с полимерами других классов, что позволяет создавать широкий спектр материалов, удовлетворяющих самым разнообразным требованиям, предъявляемым в многочисленных отраслях промышленности. Представленная в современной научно-технической литературе информация по эпоксидным смолам, модифицированным поливинилацетатами, несмотря на всю полноту освещения соответствующей области знаний, тем не менее носит отрывочный характер. Для модификации были выбраны следующие модификаторы: поливинилформальэтилаль (винифлекс-ВФ), поливинилбутираль

(ПВБ) с целью разработки связующих на основе эпоксидиановой смолы ЭД-20 с улучшенными ударными свойствами, регулируемые технологическими и эксплуатационными характеристиками.

В разделе 4.2 показано, что модификация не всегда приводит к повышению свойств эпоксидных смол, поэтому существует настоятельная необходимость поиска более эффективных добавок для существенного улучшения комплекса характеристик эпоксидных смол. Автор предположил, что к таким добавкам можно отнести углеродные наночастицы: нанотрубки, нановолокна, фуллерены, графен. Используемые в работе различные углеродные добавки показали существенное влияние на физико-механические свойства модифицированной как ПВБ, так и ВФ эпоксидной смолы.

В разделе 4.3 изучены полимерные композиционные материалы (КМ), армированные высокопрочными высокомодульными органическими волокнами, которые занимают особое место среди широко применяемых в современных отраслях техники композиционных материалов в связи с тем, что они обладают наиболее высокими удельными показателями физико-механических свойств. В последнее время появились способы модификации наночастицами армированных волокнами композиционных материалов.

Диссертантом показана возможность направленного регулирования эксплуатационных свойств эпоксидных композитов за счет создания армированных КМ на основе модифицированного эпоксидного связующего с добавками нанонаполнителей.

Результаты соответствуют поставленной цели и задачам; тема диссертации соответствует заявленной специальности.

Работа Хлаинг Зо У хорошо оформлена, содержит много фактического и иллюстративного материала. Автореферат полностью отражает содержание диссертации.

По результатам диссертационной работы опубликовано 13 печатных работ, в том числе 3 статьи, индексируемых в международной базе Scopus, 1 статья в рецензируемых журналах из перечня ВАК РФ, тезисы 9 докладов.

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

## **Замечания по диссертационной работе:**

1. Автором показано, что отверждение связующего, состоящего из эпоксидной смолы, аминного отвердителя Арамин и поливинилацеталей, представляет собой сложный процесс. Структура образующихся при этом продуктов оказывает влияние на параметры сетки химических связей, физико-механические характеристики и температуру стеклования композиций. Не совсем понятен выбор концентрации вводимых модификаторов в эпоксидное связующее: ПВБ-5м.ч., винифлекс-10 м.ч., который основан только на возрастании ударной вязкости композиций.

2. В работе установлено, что введение нанодобавок в количестве 0,1 мас.% в модифицированное поливинилбутиралем эпоксидное связующее ЭД-20 позволяет увеличить ударные характеристики композиции приблизительно на 60% и увеличить прочность при изгибе почти в два раза (особенно при введении графена). Хотелось бы более четкого определения, почему именно графен по сравнению с другими нанодобавками позволяет получить существенное возрастание свойств.

3. Разработаны армированные композиционные материалы на основе модифицированного нанонаполненного эпоксидного связующего и установлено, что они обладают повышенными эксплуатационными, деформационно-прочностными свойствами, стойкостью к трещинообразованию. Однако, в работе выявлено, что трещинообразование возрастает только по сравнению с исходной армированной композицией, а не с модифицированной. Здесь нет четкого объяснения данных закономерностей.

Вместе с тем, указанные замечания не влияют на общую положительную оценку работы. Диссертация Хлаинг Зо У представляет собой законченное исследование, направленное на решение актуальной задачи.

## **Заключение по работе**

Диссертационная работа Хлаинг Зо У "Композиционные материалы на основе винилсодержащих эпоксидных смол" 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 имени Д.И. Менделеева» и её автор Хлаинг Зо У заслуживает присуждения ему ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.17.06- «Технология и переработка полимеров и композитов».

Официальный оппонент:

кандидат технических наук, доцент,

профессор кафедры «Процессы и аппараты химической технологии»

Федерального автономного образовательного

учреждения «Московский политехнический университет»,

Игорь Викторович Скопинцев

Подпись профессора Скопинцева И.В. заверяю

СПЕЦИАЛИСТ ПО  
КАДРОВОМУ  
ДЕЛОПРОИЗВОДСТВУ  
ШИПЕЕВА Е.Д.



Сведения об оппоненте

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Московский политехнический университет»

Почтовый адрес: 107023, г. Москва, ул. Б. Семёновская, д. 38.

Телефон: 8 (495) 223-05-23

E-mail: [i.v.skopintsev@mospolytech.ru](mailto:i.v.skopintsev@mospolytech.ru)

Сайт: <http://www.mospolytech.ru/>