

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу

Сафонова Антона Николаевича

на тему «Газонаполненные конструкционные материалы на основе имидсодержащих полимеров», представленную на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 2.6.11. Технология и переработка синтетических и природных полимеров и композитов

Актуальность темы диссертационной работы

В настоящее время пенопласты нашли широкое применение как в качестве самостоятельных конструкционных материалов, так и в качестве сердечников многослойных панелей при изготовлении деталей и конструкций авиационной, ракетно-космической, автомобильной, машиностроительной, судостроительной техники.

Комплекс ценных эксплуатационных свойств пенопластов, таких как низкая плотность, хорошая тепло- и звукоизоляция, способность гасить вибрации и удары, устойчивость к агрессивным средам, а также широкий интервал вариации механических характеристик, обуславливает их востребованность при изготовлении обширной номенклатуры изделий различного назначения и формы: от элементов салонов до многослойных композитных конструкций, в которых пенопласт используется в качестве заполнителя. Однако изготовление композитных деталей конструкционного назначения с использованием пенопластов зачастую связано с технологическими ограничениями, в частности температурными режимами производства, а также ограничениями, обусловленными максимально достижимыми габаритными размерами листов пенопласта.

Высоким потенциалом практического применения обладают изучаемые в диссертационной работе поли(мет)акрилимидные (П(М)И) и полимер-полимерные поливинилхлоридные (ПВХ) пенопласты. Обладая высокой удельной прочностью и термостойкостью (максимальная температура эксплуатации 220°C), П(М)И пенопласты имеют существенный недостаток, заключающийся в том, что максимальные размеры листов пенопластов ограничены размерами и формой блоков исходных сополимеров ((мет)акрилонитрила ((М)АН)) и метакриловой кислоты (МАК)). Расширение областей применения ПВХ-пенопластов, обладающих хорошим сочетанием прочности и массы, высокими показателями водо-, влаго-, огне-, химической стойкости, а также легкостью обработки, возможно за счет повышения их термостойкости (температура эксплуатации ПВХ-пенопластов составляет $+60...+90^{\circ}\text{C}$).

В основу решения данных проблем автор диссертационной работы положил глубокое комплексное исследование процессов, происходящих на всех стадиях

получения пенопластов, результаты которого позволят регулировать их структуру и, как следствие, температурно-деформационные и физико-механические характеристики.

Таким образом, диссертационная работа Сафонова А.Н. является актуальной и своевременной, решаемые в ней задачи представляют научную и прикладную значимость и отвечают потребностям современного производства полимерных и композитных изделий.

Цель диссертационной работы заключается в разработке научно-технических основ получения имидсодержащих термостойких газонаполненных конструкционных материалов на основе ПВХ и сополимеров АН-МАК.

Для достижения поставленной цели автором решались следующие **задачи**:

- изучение влияния природы и концентрации реакционноспособных изоцианатов на формирование структуры, основные физико-механические и температурно-деформационные характеристики газонаполненных материалов на основе ПВХ полимерной матрицы;

- определение влияния концентрации вспенивающего агента азобисизобутиронитрила (АИБН) на физико-механические свойства пенопласта на основе ПВХ;

- исследование процесса пенообразования порошкообразных сополимеров АН-МАК. Оценка влияния параметров процесса термической обработки сополимеров на формирование структуры полимерного материала;

- изучение влияния способа формирования ячеистой структуры посредством вспенивания порошкообразных сополимеров АН-МАК на морфологию, физико-механические и температурно-деформационные свойства П(М)И пенопластов.

Степень обоснованности научных положений, выводов и рекомендаций, сформулированных в диссертации, подтверждается использованием аналитических и экспериментальных методов исследования, применением современных апробированных методов экспериментальных исследований и высокоточного оборудования, согласованностью результатов теоретических и экспериментальных исследований и их соответствием поставленным задачам.

Научные положения основаны на глубоком анализе изложенных в отечественной и зарубежной литературе теоретических положений, подтвержденных научными фактами и статистическими данными.

Обоснованность и достоверность научных положений, выводов и рекомендаций не вызывают сомнений. Результаты работы прошли апробацию на международных, всероссийских и региональных научных, научно-технических и научно-практических конференциях, доведены до сведения научно-технической общественности в 3 публикациях в рецензируемых научных изданиях, из них 2 статьи в изданиях, индексируемых в международных базах данных Chemical Abstracts и Scopus. Получен 1 патент РФ на изобретение.

Анализ новизны результатов, обоснованности и достоверности научных положений, выводов и рекомендаций

Научная новизна диссертационной работы заключается:

- в выявлении закономерностей изменения химической структуры, температурно-деформационных и физико-механических характеристик пенопластов на основе поливинилхлорида в зависимости от природы и концентрации изоцианатов (полиизоцианата (ПИЦ) и изофторондиизоцианата (ИФДИЦ)).

- в изучении механизма формирования фрагментов уретониминов и имидов в полимерной матрице пенопластов на основе поливинилхлорида с участием ароматического изоцианата (ПИЦ).

- в определении влияния концентрации вспенивающего агента азобисизобутиронитрила (АИБН) на физико-механические свойства пенопластов на основе поливинилхлорида, ангидридов карбоновых кислот (гексагидрофталевого (ГГФА) и изометилтетрагидрофталевого (ИМТГФА)) и ароматического изоцианата (ПИЦ).

- в изучении и описании механизма имидизации и процессов пенообразования и формирование структуры поли(мет)акрилимидных пенопластов на основе порошкообразных сополимеров АН-МАК в зависимости от температуры их получения (170-210°C).

- в определении влияния гранулометрического состава частиц сополимеров АН-МАК на физико-механические свойства пенопластов на их основе.

- в изучении и описании механизма разрушения поли(мет)акрилимидных пенопластов на основе порошкообразных сополимеров АН-МАК и влияния гранулометрического состава частиц сополимеров АН-МАК на аутогезионную прочность.

Теоретическая и практическая значимость диссертационной работы состоит в следующем:

- в разработке рецептуры и условий получения термостойких ПВХ-пенопластов (температура стеклования 123,8°C, температура деструкции 250°C), обладающих высокими температурно-деформационными и физико-механическими свойствами, что позволяет расширить область их применения.

- в экспериментальном определении влияния ароматических и циклоалифатических изоцианатов в сочетании с ангидридами карбоновых кислот на формирование химической структуры, изменение температурно-деформационных и физико-механических характеристик пенопластов на основе ПВХ.

- в экспериментальном определении диапазона концентраций вспенивающего агента (АИБН), обеспечивающих стабильное насыщение полимерной матрицы газом и получение изотропной ячеистой структуры

пенопласта на основе поливинилхлорида с высокими физико-механическими характеристиками.

- в исследовании и определении условий получения П(М)И пенопластов на основе порошкообразных сополимеров АН-МАК, обладающих высокой термостабильностью до 350°C.

- в определении закономерностей влияния структуры П(М)И пенопластов на основе порошкообразных сополимеров АН-МАК на их физико-механические свойства, что при использовании технологии термического вспенивания порошкообразных сополимеров АН-МАК позволит изготавливать изделия сложной формы из П(М)И пенопластов в промышленных масштабах.

Анализ содержания диссертационной работы и ее завершенность

Диссертационная работа Сафонова А.Н. состоит из введения, 3 глав, заключения, списка сокращений, списка литературы, содержащего 136 источников, в том числе зарубежных, и 3-х приложений. Обладает внутренним единством.

Диссертационная работа Сафонова А.Н., является законченной, оформленной в соответствии с требованиями нормативных документов научно-квалификационной работой. Общий объем работы составляет 104 страницы, содержит 10 таблиц и 24 рисунка.

Во **введении** диссертационной работы Сафоновым А.Н. обоснована актуальность исследуемой научно-технической проблематики, заключающаяся в том, что при создании многослойных композитных конструкций, в которых в качестве сердечника используются пенопласты, в частности ПВХ-пенопласты, одной из существенных проблем является обеспечение их термостойкости. При использовании поли(мет)акрилимидных пенопластов автор выделяет проблему, связанную с ограничением максимальных размеров листа размерами и формой блоков исходных сополимеров, что делает затруднительным использование такого материала при изготовлении изделий больших габаритов. Поэтому исследование закономерностей синтеза термостойких газонаполненных конструкционных материалов на основе ПВХ и сополимеров АН-МАК и создание на этой основе современных технологий их получения являются актуальными задачами.

Введение диссертационной работы также содержит достаточную для понимания научного задела в данном направлении исследования информацию о степени разработанности темы. В соответствии с изучаемой в работе научно-технической проблематикой сформирована цель и отвечающие ей научно-технические задачи. Представлены положения научной новизны работы, теоретическая и практическая значимость результатов исследований, методология и методы исследований, отвечающие современному уровню развития науки. Также введение содержит положения, выносимые на защиту, обоснование степени достоверности результатов, информацию об апробации работы на многочисленных

конференциях, в том числе международного уровня, сведения о публикациях автора по теме диссертационного исследования, объему и структуре диссертации.

В 1 главе представлен подробный и структурированный литературный обзор, посвященный современным аспектам создания имидсодержащих пенопластов на основе ПВХ, а также поли(мет)акрилимидных пенопластов на основе (мет)акриловых сополимеров. Содержание главы логически выстроено и охватывает как теоретические, так и практические вопросы, связанные с формированием структуры и обеспечением температурно-деформационных и физико-механических свойств изучаемых материалов.

В части основ создания имидсодержащих пенопластов на основе ПВХ представлены основные положения получения ПВХ-пенопластов: технологические методы производства, способы защиты ПВХ от дегидрохлорирования и окислительной деструкции в процессе высокотемпературного формования, анализ способов вспенивания и регулирования пористой структуры, изложено влияние технологических добавок на изменения механических характеристик пенопластов. Особое внимание уделено анализу добавок для увеличения термических свойств ПВХ материалов. Рассмотрены методы модификации при смешивании и сшивке, изложены их преимущества и недостатки. По результатам выполненного анализа в качестве реакционноспособных мономеров для повышения термостойкости ПВХ пенопластов были выбраны изоцианаты.

В части основ создания поли(мет)акрилимидных пенопластов на основе (мет)акриловых сополимеров особое внимание уделяется влиянию рецептур на свойства пенопластов, как на основе блочных, так и порошкообразных сополимеров (М)АН-(М)АК. Проанализированы вспенивающие и сшивающие агенты. Изучены проблемы вспенивания блочных (мет)акриловых сополимеров и способы их решения, одним из которых является использование порошкообразных сополимеров. Описана технология получения поли(мет)акрилимидных пенопластов на основе порошкообразных сополимеров, преимущества и недостатки их использования.

В результате проведенного обзора Сафонов А.Н. демонстрирует глубокое понимание механизмов формирования структуры и свойств пенопластов, а также актуальных подходов к их модификации.

В целом, структура главы, логика изложения и полнота охвата тематических аспектов свидетельствуют о высоком уровне теоретической проработки изучаемых в работе вопросов. Систематизированный обширный материал, позволил получить Сафонову А.Н. теоретическую базу для последующих экспериментальных исследований и практических разработок.

Во 2 главе приводятся сведения об объектах, обширных методах и оборудовании, применяемых в рамках диссертационного исследования. В рамках

диссертационного исследования проводились испытания и исследования по определению физико-механических характеристик изучаемых материалов. Структура образцов пенопластов изучалась применением сканирующей электронной микроскопии. Изучение механизмов формирования химической структуры исследовалось с применением метода ИК-спектроскопии. Термостойкость изучаемых в работе материалов определялась с помощью метода дифференциальной сканирующей калориметрии, температура стеклования – с применением термомеханического анализа.

Примененные методы исследований позволили решить поставленные задачи и достигнуть цели диссертационной работы; полностью отвечают специфике изучаемой научно-технической проблематики.

В 3 главе представлены результаты экспериментальных и аналитических исследований.

В части получения газонаполненных материалов на основе ПВХ изучено влияние природы изоцианатов (ПИЦ и ИФДИЦ) на формирование полимерной матрицы ПВХ. Полученные пенопласты обладают закрытоячеистой структурой, что обеспечивает их высокую теплоизоляцию, более высокую стойкость к воздействию химических веществ и влаги, механическую прочность и стойкость к деформации, что позволяет их использовать в конструкциях различного назначения.

Установлено, что формирование полимерной структуры пенопласта с участием ароматических изоцианатов сопровождается образованием в полимерной матрице фрагментов уретониминов и имидов, что подтверждается данными ИК-спектроскопии. Выполненное с помощью сканирующей электронной микроскопии изучение структуры пенопластов, содержащих ПИЦ и ИФДИЦ показало, что использование ПИЦ способствует формированию более мелкой закрытоячеистой структуры.

Установлена оптимальная концентрация вспенивающего агента (АИБН), составляющая от 3 до 14 масс. ч., при которой обеспечивается получение изотропной ячеистой структуры. При этом снижение вспенивающего агента с 4 до 3 масс. ч. сопровождается резким (скачкообразным) увеличением кажущейся плотности и прочности при 10%-ной относительной деформации. Увеличение содержания доли ПВХ приводит к увеличению физико-механических характеристик пеноматериалов.

Установлено, что использование ароматического ПИЦ позволяет получить ПВХ-пенопласт, обладающий более высокой температурой стеклования (123,8°C) и температурой деструкции (250°C) по сравнению с материалов на основе циклоалифатического ИФДИЦ, температура стеклования которого составляет 83,9°C, а температура деструкции 235°C.

В части получения П(М)И газонаполненных материалов на основе сополимеров АН-МАК установлено, что исходный сополимер АН-МАК отличается высокой однородностью, целевая реакция имидизации протекает во всем диапазоне исследованных температур (170-210°C), что подтверждается данными ИК-спектроскопии. Полученные П(М)И пенопласты на основе порошкообразных сополимеров уступают по показателю прочности при 10%-ной относительной деформации промышленно выпускаемому аналогу (Акримид-А), при этом полученные материалы обладают повышенной термостабильностью (до 350°C), что обусловлено формированием глутаримидных циклов в полимерной матрице пенопластов. Представленные результаты испытаний по определению 10%-ной относительной деформации сжатия и разрушающего напряжения при растяжении П(М)И пенопластов на основе порошкообразных сополимеров различной плотности показывают, что при увеличении плотности с 60 до 170 кг/м³ данные показатели механических свойств кратно возрастают.

Ключевым параметром процесса формования пенопласта из вспененных полимерных частиц является сохранение целостности ячеистой структуры при обеспечении высокой прочности соединения между частицами. Выдвинута гипотеза, что слипание частиц П(М)И пенопластов является следствием их высокой полярности, а N-метилформамид выступает в качестве растворителя, способствуя получению высоких значений аутогезии и самослипанию поверхностей. Исследование структуры и процессов аутогезии позволило описать механизм разрушения поли(мет)акрилимидных пенопластов на основе порошкообразных сополимеров АН-МАК, что является ценными знаниями для практического применения исследуемых материалов.

В части практических аспектов получения и применения П(М)И газонаполненных материалов на основе порошкообразных сополимеров АН-МАК определены параметры процесса предварительного вспенивания частиц АН-МАК до насыпной плотности 63-245 кг/м³ при степени заполнения формы от 75 до 98%. Выполнена оценка влияния температурно-временных параметров процесса термической обработки разработанных П(М)И пенопластов на их термическую стабильность и физико-механические свойства. Установлено, что с увеличением температуры и времени выдержки потеря массы образцов пенопласта постепенно увеличивается, при этом при термообработке с увеличением плотности материала этот показатель уменьшается. С увеличением температуры термообработки наблюдается уменьшение значений кажущейся плотности П(М)И пенопластов и их прочности при 10%-ной относительной деформации сжатия.

В части применения П(М)И газонаполненных материалов на основе порошкообразных сополимеров АН-МАК приводятся сведения о разработанной технической и технологической документации на получение П(М)И пенопластов на основе порошкообразных сополимеров АН-МАК.

Диссертационная работа завершается **заключением**, в котором приведены основные выводы, научные и практические результаты работы.

Таким образом, диссертация Сафонова А.Н. является завершенной научно-квалификационной работой, в которой решаются актуальные научно-технические задачи, имеющие значение для развития научного знания в области полимерного и композитного материаловедения. Результаты диссертационной работы обладают прикладным потенциалом, а именно, могут быть использованы при изготовлении изделий сложной формы с применением пенопластов, к которым предъявляются повышенные требования по показателям термической деструкции.

Соответствие содержания автореферата основным идеям и выводам диссертации, качество оформления автореферата

Автореферат и опубликованные Сафоновым А.Н. печатные работы отражают основные положения диссертационной работы, соответствуют ее содержанию и задачам исследования, раскрывают положения ее научной новизны. Автореферат изложен в объеме, достаточном для понимания существа проведенных исследований, и оформлен в соответствии с предъявляемыми требованиями.

Анализ качества оформления диссертации

Диссертация написана хорошим научным языком, аккуратно оформлена, отвечает предъявляемым требованиям по качеству оформления. Представленный в диссертации материал логично структурирован, изложен технически грамотно, оформлен в полном соответствии с требованиями, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата технических наук.

Замечания по диссертации и автореферату

Диссертация не лишена определенных недостатков. В частности, имеются следующие замечания.

1. Непонятно, чем обоснован выбор концентрации используемых в работе вспенивающих агентов: для получения ПВХ-пенопластов – азобисизобутиронитрил (АИБН) – 8 масс. ч. (п. 3.1.1. и 3.1.3); П(М)И газонаполненных материалов на основе сополимеров АН-МАК – третбутиловый спирт (ТБС) и метилформамид (МФА) в количестве 4,4 и 7,1 масс.% соответственно (п. 3.2).

2. В п. 3.1.2. «Влияние концентрации вспенивающего агента на основные свойства пенопластов на основе ПВХ» определены значения концентрации вспенивающего агента (азобисизобутиронитрила (АИБН)), при которых обеспечивается стабильное насыщение полимерной матрицы газом и получение изотропной ячеистой структуры пенопласта, а также установлена зависимость изменения кажущейся плотности и 10%-ной относительной деформации при сжатии. Автор отмечает, что при снижении концентрации вспенивающего агента с 4 до 3 масс. ч. наблюдается резкое увеличение изучаемых физико-механических

свойств, однако не дает этому явлению объяснение, что затрудняет понимание механизма формирования свойств исследуемых пенопластов на основе ПВХ.

Автор в данной части работы ограничился испытаниями только одного состава образцов ПВХ-пенопластов (из пяти исследуемых в диссертации, отличающихся природой изоцианатов (ароматический полиизоцианат (ПИЦ) и циклоалифатический изофорондиизоцианат (ИФДИЦ) и их содержанием), а именно, содержащих только ароматический изоцианат (ПИЦ) в количестве 90 масс. ч., что, вероятно, связано с более высокими физико-механическими и температурно-деформационными характеристиками данного состава (п. 3.1.3). Однако, исследование физико-механических свойств всех исследуемых составов образцов ПВХ-пенопластов и характера их изменения при варьировании концентрации вспенивающего агента позволило бы расширить область знания и практического применения ПВХ-пенопластов.

3. Отсутствует сравнение физико-механических характеристик полученных в работе ПВХ-пенопластов с промышленно выпускаемыми.

4. Считаю, что во введении диссертации в части степени разработанности не хватает информации об основных исследователях и разработчиках с указанием их имен и вклада в решение рассматриваемой в работе научно-технической проблемы.

При формулировании пунктов научной новизны желательно было бы не просто их перечислить, отвечая поставленным задачам, а указать в чем эта новизна заключается. На мой взгляд, в формулировке научной новизны также не хватает обобщающего положения, отвечающего цели работы. В свою очередь, цель работы также не содержит информации, за счет чего будет обеспечиваться «получение имидсодержащих термостойких газонаполненных конструкционных материалов на основе ПВХ и сополимеров АН-МАК». В следствие этого при изучении введения такое изложение цели и научной новизны затрудняет понимание теоретической и практической значимости диссертации в части «...Предложенная технология с использованием порошкообразных (мет)акриловых сополимеров позволяет получать вспененные детали сложной формы без использования последующих процессов механической обработки и склейки...».

5. Недостатком работы считаю отсутствие статистического анализа результатов экспериментальных исследований, что не позволяет оценить их точность. Применение классических методов обработки результатов исследований (например, регрессионного анализа, метода наименьших квадратов) позволило бы улучшить интерпретацию данных и описать выявленные в работе закономерности.

Однако указанные замечания носят уточняющий и рекомендательный характер, не влияют на основные теоретические и практические результаты диссертации, не снижают их значимости и не оказывают влияния на общую положительную оценку работы.

Заключение. Диссертация Сафонова Антона Николаевича, выполненная на тему «Газонаполненные конструкционные материалы на основе имидсодержащих полимеров», является завершенной самостоятельной научно-квалификационной работой, отвечает требованиям, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук, предусмотренным Положением о порядке присуждения ученых степеней в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева», утвержденным приказом и.о. ректора РХТУ им. Д.И. Менделеева от 14.09.2023 г. №103 ОД, и соответствует пунктам 1, 2 и 6 направлений исследований паспорта научной специальности 2.6.11. Технология и переработка синтетических и природных полимеров и композитов.

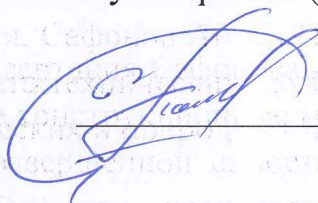
Автор диссертации, Сафонов Антон Николаевич, заслуживает присуждения ученой степени кандидата технических наук по специальности 2.6.11. Технология и переработка синтетических и природных полимеров и композитов.

Официальный оппонент,

Доцент, доктор технических наук

по специальности 2.6.11. Технология и переработка синтетических и природных полимеров и композитов,

доцент кафедры «Производство и ремонт автомобилей и дорожно-строительных машин» федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Московский автомобильно-дорожный государственный технический университет (МАДИ)»



Косенко Екатерина Александровна

«06» июня 2025 г.

Подпись Косенко Е.А. удостоверение
документовед о/к

125319, Москва, Ленинградский проспект, 64
Тел. 8(499)155-04-16; E-mail: kosenkokate@mail.ru

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский автомобильно-дорожный государственный технический университет (МАДИ)»

