

УТВЕРЖДАЮ:



и.о. ректора ФГБОУ ВО ВолгГТУ
д.х.н., профессор А.В. Навроцкий

«04» октября 2024г.

ОТЗЫВ

ведущей организации федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Волгоградский государственный технический университет» 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

Большой технологический потенциал использования полимерных композиционных материалов (ПКМ) и перспективы достижения их высоких технических показателей стимулируют современное композитное материаловедение к расширению комплекса функциональных свойств конструкций и деталей из ПКМ, достижению высоких стандартов качества и эффективности в конструировании и производстве в условиях действующих промышленных предприятий. Однако существующие методы направленного регулирования свойств ПКМ, как правило, приводят к повышению себестоимости и трудоемкости производства композитных изделий, затрат на НИР и НИОКР, при этом показатели комплекса функциональных свойств композитных изделий остаются на достаточно низком уровне. Таким образом, решение проблемы повышения комплекса свойств композитных конструкций и деталей на современном уровне требует реализации новых подходов к формированию структуры и состава ПКМ. В связи с этим, диссертационная работа Косенко Е.А., посвященная проблеме разработки 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, несомненно, является актуальной.

2. Общая характеристика содержания диссертации

Диссертация изложена на 227 страницах машинописного текста, включает 77 рисунков, 40 таблиц и 2 приложения на 2 страницах. Работа имеет общепринятую структуру, состоит из введения, семи глав, заключения, списка литературы из 269 наименований, в том числе 50 на английском языке. Содержание диссертации полностью соответствует поставленной цели и задачам исследования.

В первой главе автором представлены результаты анализа современного состояния исследуемого вопроса, рассматривается состояние рынка ПКМ, эффективность применения ПКМ при производстве изделий различного назначения, факторы, препятствующие внедрению композиционных материалов в отечественное производство, обоснована важность расширения комплекса функциональных свойств конструкций из ПКМ в направлении обеспечения их стойкости к действию низких отрицательных температур для эксплуатации в условиях арктического климата. Проанализированы современные методы повышения эксплуатационных характеристик эпоксидных матриц волокнистых ПКМ с указанием технических и технологических ограничений их применения. На основании результатов исследования механизмов разрушения ПКМ и природных слоистых материалов (преимущественно древесины) выдвинута гипотеза о возможности реализации прочностного потенциала природных материалов в ПКМ при формовании за счет использования материала дополнительного армирования (мономерного (диметакрилатат триэтиленгликоля, эластомерного (силиконового герметика) и олигомерного (синтетического воска) материала), формирующего в структуре композита самостоятельную жидкую фазу, расположенную в нем по заданным схемам. Таким образом, результаты первой главы полностью отвечают сформулированным в работе цели и задачам исследования

Вторая глава посвящена описанию объектов и методов исследования.

В третьей главе приводятся результаты экспериментальных исследований кинетики процесса взаимодействия эпоксидного связующего с выбранными в качестве материалов жидкой фазы диметакрилатом триэтиленгликоля и силиконовым герметиком. На основании результатов реокинетических исследований, спектрального анализа и оценки адгезионной прочности в системе «эпоксидная матрица – элементарное волокно» составов эпоксидного связующего с диметакрилатом триэтиленгликоля, этого же эпоксидного состава с силиконовым

герметиком и эпоксидного связующего без материалов жидкой фазы автором было установлено отсутствие химического и межмолекулярного взаимодействия между эпоксидным связующим и материалами жидкой фазы: силиконовым герметиком и диметакрилатом триэтиленгликоля, что позволяет их использовать для дополнительного армирования при изготовлении углепластиков и базальтопластиков.

Четвертая глава посвящена разработке технологии изготовления ПКМ с двухфазной схемой армирования, разработке метода идентификации материала жидкой фазы в структуре ПКМ, изучению структурных особенностей волокнистых ПКМ с двухфазной схемой армирования и их влияния на прочность и теплостойкость эпоксидной матрицы. Отмечается увеличение пористости ПКМ, содержащих избыточное количество материала жидкой фазы до показателей 4,4-5,8 %. Автором представлены технологические приемы и режимы формования изделий из ПКМ с двухфазной схемой армирования. На основе использования инфракрасной термографии разработана методика идентификации материала жидкой фазы в структуре ПКМ, позволяющая определить его наличие и диапазон содержания в составе композита. Результаты испытаний позволили установить влияние материала жидкой фазы (силиконового герметика) на жесткость матрицы ПКМ и определить оптимальные схемы армирования на основе результатов испытаний на растяжение и межслойный сдвиг. Автором установлено, что использование материалов жидкой фазы при отсутствии влияния на температуру стеклования базальтопластиков, приводит к многократному снижению их теплоемкости.

В пятой главе представлены результаты комплексных экспериментальных исследований по оценке влияния материалов жидкой фазы различной химической природы и количества на упругие и прочностные характеристики ПКМ при статических и ударных нагрузках, в том числе в условиях низких отрицательных температур. Результаты экспериментальных исследований показали эффективность применения в качестве материала жидкой фазы диметакрилата триэтиленгликоля и силиконового герметика и позволили определить оптимальное для достижения наилучших прочностных характеристик его количество, которое не должно превышать 5 мас. ч. и при котором пористость ПКМ не превышает 4,1-4,4 %. Для этих двух материалов жидкой фазы на основе решения разработанной автором модели устойчивости ПКМ с двухфазной схемой армирования были определены коэффициенты реализации прочности матрицы.

Шестая глава посвящена исследованию численными методами напряженно-деформированного состояния разработанных конечно-элементных моделей углепластиков с двухфазной схемой армирования, содержащих в качестве материала жидкой фазы эластомер с различным модулем упругости. Автором

установлено, что наибольший запас прочности углепластика обеспечивается при содержании материала жидкой фазы с наименьшим модулем упругости. На основании результатов механических испытаний предложены алгоритмы и выполнена многокритериальная оптимизация материала жидкой фазы при постановке задачи как минимизации потери прочностных свойств ПКМ в условиях влияния низких отрицательных температур и как максимизации среднего значения прочностных свойств ПКМ, в том числе в условиях влияния отрицательных температур. Установлено, что в первом случае оптимальным является использование в качестве материала жидкой фазы силиконового герметика, а во втором – диметакрилата триэтиленгликоля.

В седьмой главе проведена оценка длительной прочности углепластиков с двухфазной схемой армирования в условиях действия циклического растягивающего и изгибающего нагружения, выполнено обобщение результатов экспериментальных исследований и обоснование выбора материала жидкой фазы путем расчета обобщенного показателя функции желательности Харрингтона по всем исследуемым в работе составам матриц. Результаты комплекса проведенных исследований показали, что использование диметакрилата триэтиленгликоля и силиконового герметика в качестве материала жидкой фазы позволяет существенно повысить длительную прочность ПКМ за счет снижения остаточных напряжений и межволоконного трения. Наибольшее значение обобщенного показателя функции желательности Харрингтона по комплексу эксплуатационных свойств соответствует ПКМ, в которых в качестве материала жидкой фазы используется силиконовый герметик.

В заключении работы приведены выводы и результаты, соответствующие теоретическим и экспериментальным исследованиям, направления дальнейших исследований, акты о внедрении (копии актов приведены в приложении).

Автореферат освещает основные разделы диссертации и позволяет сделать выводы об объеме и результатах проведенных исследований.

3. Основные результаты и их значимость для развития соответствующей отрасли науки и производства

Значимость результатов диссертации для науки заключается в установлении закономерностей между химической природой, количеством, схемой расположения материала жидкой фазы и комплексом механических характеристик ПКМ в условиях действия ударных и статических нагрузок, в том числе при низких отрицательных температурах, а также при длительных циклических растягивающих и изгибных нагрузках; в установлении влияния химической природы материала жидкой фазы на изменение остаточных

напряжений, релаксационных и адгезионных свойств эпоксидной матрицы и механизма ее разрушения в целом. Разработанные конечно-элементные модели углепластика с двухфазной схемой армирования позволяют описать механизм разрушения ПКМ с учетом значений упругих свойств используемого материала жидкой фазы. Предлагаемая методика определения тепловых режимов инфракрасной термографии позволяет выполнить идентификацию материала жидкой фазы в структуре ПКМ, предотвращая термическую деструкцию его компонентов. Предложенная методика многокритериальной оптимизации выбора химического состава материала жидкой фазы позволяет учесть влияние температуры, статических и динамических нагрузок.

Значимость результатов диссертации для производства заключается в разработанной технологии формования композитных изделий из ПКМ с двухфазной схемой армирования с использованием в качестве материала жидкой фазы диметакрилата триэтиленгликоля, в разработке оптимального состава материала жидкой фазы для обеспечения комплекса трудносочетаемых свойств: высоких показателей динамической и статической прочности, в том числе в условиях низких отрицательных температур. Разработанный принцип дополнительного армирования ПКМ материалом жидкой фазы является принципиально новым направлением регулирования свойств композитов. Разработанные оптимальные схемы армирования материалом жидкой фазы позволяют осуществлять адаптивное направлению и характеру действующих внешних нагрузок локальное управление механическими свойствами ПКМ. Предложенный метод идентификации материала жидкой фазы различной химической природы в структуре ПКМ на основе использования метода инфракрасной термографии является перспективным за счет простоты его реализации и может быть также использован при выполнении неразрушающего контроля иных структурных неоднородностей ПКМ. Разработанные методики и методы оценки прочности ПКМ при изгибе в условиях статического и динамического нагружения являются универсальными и могут быть применены не только при испытании волокнистых композитов, но и других типов композиционных материалов и пластиков. Реализация разработанной технологии формования композитных изделий из ПКМ с двухфазной схемой армирования с применением препрегов холодного отверждения и вакуумформования позволяет обеспечить достижение комплекса трудносочетаемых свойств композитных деталей и эффективности их производства в условиях действующих промышленных предприятий, что связано с сохранением технологических режимов формования и отверждения и отсутствием существенного повышения себестоимости изготовления.

Достоверность и обоснованность полученных результатов и выводов обеспечены применением современных методов исследования, методической базой исследования, проведением большого количества экспериментальных исследований (в особенности при испытании углепластиков с различными схемами армирования материалом жидкой фазы и оценке изменения прочностных свойств углепластиков в условиях влияния низких отрицательных температур), применением статистических методов обработки экспериментальных исследований.

Оценивая работу в целом, следует отметить, что она является значимым научным исследованием, доведенным до практического применения.

4. Реализация результатов исследований

Результаты теоретических и экспериментальных исследований внедрены в ЗАО «Универсал-Аэро» при организации перехода производства конструктивных элементов бортовых средств пакетирования грузов для широкофюзеляжных самолетов из металла к их изготовлению из полимерных композиционных материалов и в учебный процесс ФГБОУ ВО «Московский автомобильно-дорожный государственный технический университет (МАДИ)» при подготовке бакалавров, специалистов и магистров в области машиностроения и наземных транспортно-технологических средств и комплексов. В акте ЗАО «Универсал-Аэро» отмечается, что внедрение результатов работы Косенко Е.А. позволило осуществлять замену металлических конструктивных элементов бортовых средств пакетирования грузов для широкофюзеляжных самолетов на композитные, обеспечив экономическую эффективность производства. В акте ФГБОУ ВО «Московский автомобильно-дорожный государственный технический университет (МАДИ)» отмечается, что результаты теоретических и экспериментальных исследований, выполненных в рамках диссертационной работы, используются при чтении лекций, проведении семинаров и практических занятий.

Таким образом, полученные автором результаты убедительно демонстрируют их эффективность при разработке конструкторско-технологических решений при проектировании новых изделий из ПКМ, имеют большую теоретическую и практическую значимость для развития различных отраслей промышленности, в том числе машиностроения, одним из направлений развития которого является замещение металлических деталей и конструкций на композитные с обеспечением технико-экономической эффективности производства.

5. Рекомендации по использованию результатов и выводов диссертации

Рекомендации по использованию результатов исследования состоят в следующем:

- разработанный технологический регламент формования деталей из ПКМ с двухфазной схемой армирования с применением препрегов холодного отверждения вакуумформованием, методологию идентификации материала жидкой фазы в структуре ПКМ с двухфазной схемой армирования рекомендовать для организаций, осуществляющих проектирование и изготовление изделий из композитов на основе эпоксидных матриц и волокнистых армирующих материалов при выполнении НИР, НИОКР, подготовке конструкторско-технологической документации. Практическая значимость работы подтверждена актом о внедрении в ЗАО «Универсал-Аэро». Полученные автором результаты могут быть рекомендованы АО «Центральный научно-исследовательский институт специального машиностроения» при создании корпусов и специальных изделий различного назначения, АО «АэроКомпозит» при производстве элементов конструкций воздушных судов, ООО «Ниагара» при изготовлении ячеистых конструкций и ламинатов, а также промышленным предприятиям для получения деталей и изделий транспортного и строительно-дорожного машиностроения из полимерных композиционных материалов.

- разработанные модели оценки напряженно-деформированного состояния ПКМ с двухфазной схемой армирования могут быть использованы для решения задач при выполнении опытно-конструкторских и проектных работ, связанных с применением композитов на основе эпоксидной матрицы и волокнистых наполнителей в различных отраслях промышленности, в том числе при производстве изделий, эксплуатирующихся в условиях Арктики и подверженных длительному влиянию знакопеременных нагрузок.

Предложенные автором комплексные решения технологических задач, направленные на создание новых типов ПКМ с двухфазной схемой армирования и технологии производства из них деталей, могут быть использованы в учебном процессе при подготовке магистров и аспирантов в ВУЗах и учреждениях РАН по направлениям «Химическая технология», «Материаловедение и технологии материалов» и «Технология и переработка полимеров и композитов», в области разработки новых полимерных композиционных материалов, а также на курсах повышения квалификации и переподготовки специалистов технических отраслей народного хозяйства.

6. Замечания по диссертации

1) В качестве объекта исследования автор ограничилась только терморезактивными эпоксидными смолами с аминными отвердителями отечественного и зарубежного производства холодного отверждения, что сужает область применения предложенных технологических решений.

2) В диссертационной работе автором выполнены испытания по оценке влияния материала жидкой фазы на изменение механических свойств углепластиков в условиях влияния низких отрицательных температур, в то время как большое количество композитных деталей и изделий работают в условиях высоких положительных температур (более 160°C).

3) Отсутствие в работе тиксотропных исследований влияния изменения вязкости используемых материалов жидкой фазы одной химической природы на технологичность применения двухфазной схемы армирования не позволяет оценить возможность реализации данного принципа дополнительного армирования при формовании наклонных поверхностей и поверхностей изделий сложной геометрии. Также непонятно влияние изменения вязкости используемых материалов жидкой фазы на формирование комплекса механических свойств ПКМ с двухфазной схемой армирования.

4) Автором не выполнены экспериментальные исследования для оценки адекватности и корреляции результатов расчетов конечно-элементной модели углепластика с двухфазной схемой армирования, содержащим в качестве материала жидкой фазы силиконовый герметик с различным модулем упругости.

5) Предложенный автором способ дополнительного армирования материалом жидкой фазы, являясь принципиально новым и доказавшим свою эффективность по результатам комплекса экспериментальных исследований, не лишен недостатков, а именно неуправляемой миграции материала жидкой фазы в процессе формования изделий под действием давления вакуумного мешка и сложности обеспечения точного содержания материала жидкой фазы, что требует разработки дополнительных мер обеспечения точности локации материала жидкой фазы в структуре ПКМ в условиях промышленного производства.

6) В работе не приводятся технологические решения по снижению пористости ПКМ с двухфазной схемой армирования, кроме снижения количества материала жидкой фазы в структуре композита.

Данные замечания не снижают высокий уровень диссертационной работы и носят рекомендательный характер для организации дальнейших исследований.

7. Заключение

Диссертация Косенко Екатерины Александровны является самостоятельной, завершённой научно-квалификационной работой, в которой изложены новые научно обоснованные технические и технологические решения актуальной межотраслевой проблемы – разработки совокупности технологических решений, направленных на создание теоретических основ проектирования и производства высокоэффективных материалов на основе волокнистых наполнителей и эпоксидных матриц, построенных по принципу природоподобных материалов, и технологии формования из них деталей, имеющей существенное значение для повышения эффективности изготовления и эксплуатации конструкций из композиционных материалов. Выводы, рекомендации и теоретические положения, изложенные в диссертации Косенко Е.А. достоверны, научно обоснованы, отличаются научной новизной и практической ценностью и апробированы в производственных условиях.

Автореферат полностью отражает содержание диссертационной работы и позволяет сделать выводы об объеме научных исследований. Диссертация и автореферат размещены в открытом доступе в сети Интернет в установленные Положением о порядке присуждения ученых степеней в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева» сроки.

Основные результаты работы достаточно полно опубликованы в рецензируемых научных изданиях (62 публикации, из которых 34 публикации в рецензируемых научных изданиях, входящих в перечень ВАК РФ, в том числе 24 в изданиях, входящих в международную базу Scopus). По результатам работы получено 4 патента.

Диссертационная работа «Волокнистые полимерные композиционные материалы на основе эпоксидной матрицы с двухфазной схемой армирования», представленная на соискание ученой степени доктора технических наук по специальности 2.6.11 – Технология и переработка синтетических и природных полимеров и композитов, отвечает требованиям, предъявляемым к диссертациям на соискание учёной 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» и пунктам 2, 6 направлений исследований паспорта специальности 2.6.11 – Технология и переработка синтетических и природных полимеров и композитов,

а ее автор, Косенко Екатерина Александровна, заслуживает присуждения ученой степени доктора технических наук.

Проект отзыва на диссертационную работу Косенко Екатерины Александровны подготовлен д.т.н. Кабловым Виктором Федоровичем.

Диссертация, автореферат и отзыв обсуждены в интерактивном режиме «03» октября 2024 г под председательством академика РАН И.А. Новакова на расширенном заседании кафедр химико-технологического факультета с привлечением докторов наук (в отрасли химических и технических наук) и профессоров в количестве 14 человек, а также 5 кандидатов наук и единогласно одобрены «03» октября 2024 г (протокол № 2).

Заведующий кафедрой
«Аналитическая, физическая химия и
физико-химия полимеров» ВолгГТУ,
академик РАН, доктор химических
наук

по специальности 02.00.06 –
Высокомолекулярные соединения

Иван Александрович Новаков

Почтовый адрес: 400005, г. Волгоград, пр. В.И. Ленина, д. 28.

Тел.: 8(8442)24-80-00

e-mail: ianovakov@vstu.ru

Профессор кафедры
«Химическая технология полимеров и
промышленная экология» Волжского
политехнического института
(филиала) ВолгГТУ, доктор
технических наук

по специальности 05.17.12 –
Технология каучука и резины,
профессор

Виктор Федорович Каблов

Почтовый адрес: 404152, г. Волжский Волгоградской обл., ул. Энгельса, 42 а.

Тел.: 8 (902) 362-13-41

e-mail: vkablov5@gmail.com

