

УТВЕРЖДАЮ

Директор ИНХС РАН  
чл.-корр. РАН  А.Л. Максимов

« \_\_\_\_\_ 2021 г.



## ОТЗЫВ

ведущей организации

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»

Диссертация Борносуз Натальи Витальевны выполнена на кафедре технологии переработки пластмасс РХТУ им. Д.И. Менделеева. Данная работа посвящена исследованию кинетики и моделированию процессов отверждения эпокси фосфазеновых связующих и установлению зависимостей влияния эпокси фосфазенового олигомера в составе эпоксидных матриц на термические и физико-механические характеристики связующих.

Актуальность. В наше время эпоксидные смолы все еще являются лидирующими универсальными экономически выгодными связующими для композиционных материалов. Модификация эпоксидных смол с целью улучшения теплостойкости, трещиностойкости, ударных характеристик, понижения горючести, особенно с использованием модификаторов отечественного производства, безусловно, является актуальной задачей.

В диссертационной работе показана практическая применимость эпокси фосфазеновых олигомеров, синтезируемых в РХТУ им. Д.И. Менделеева, в качестве эффективных модификаторов эпоксидных связующих, отверждаемых 4-4-диаминодифенилсульфоном, для полимерных композиционных материалов, в чем заключается практическая значимость работы.

С фундаментальной точки зрения работа вносит большой вклад в представление о процессах отверждения эпокси фосфазеновых связующих, о

подходах и методах применимых для реокинетического описания процесса отверждения. Полученные в работе результаты можно использовать при моделировании процессов отверждения реальных систем, приближенных к исследуемым в данной работе, таким образом получать более точные модели отверждения, которые в промышленности применяются для определения наилучшего режима отверждения и в расчетах на коробление.

Научная новизна заключается в проведенном исследовании влияния эпокси фосфазенового фрагмента на кинетику и реокинетику отверждения эпоксиаминной матрицы модельным и изоконверсионным подходами в условиях горячего отверждения ароматическим аминным отвердителем.

Достоверность и обоснованность результатов исследований подтверждается применением современных приборов для изучения реологических, физико-механических и теплофизических свойств, адекватным выбором методик, точным соответствием методик испытаний стандартам, а также непротиворечивым набором экспериментальных данных. Кинетика реакции отверждения была изучена при помощи различных подходов, включая как давно устоявшиеся методы, так и появившиеся относительно недавно.

Экспериментальный и теоретический материал хорошо изложен, степень обоснованности научных положений, выводов, сформулированных в диссертации, удовлетворяет требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям.

Полнота изложения материалов диссертации.

Материалы диссертации опубликованы в 3 статьях в рецензируемых журналах из перечня Web of Science, и в 1 статье в журнале, рецензируемом в Scopus, и в тезисах к 5 докладам.

Диссертация включает в себя введение, раскрывающее актуальность выбранного исследования; обзор литературы, посвященный рассмотрению роли и места эпокси фосфазенов среди различных известных в настоящее время типов связующих, также рассмотрены подходы к изучению кинетики и реокинетики процесса отверждения; основной раздел, включающий результаты экспериментов и их обсуждение; выводы; библиографический список из 132 источников. Диссертация изложена на 154 страницах машинописного текста, иллюстрирована 94 рисунками и 29 таблицами.

Общее содержание работы достаточно полно отражено в рисунках и таблицах, а основные результаты подробно обсуждены в основном разделе и обобщены в выводах.

Обзор литературы достаточно информативен и актуален, содержит большое количество ссылок на свежие работы в предметной области диссертации.

Объекты и методы исследований описаны достаточно полно.

В первой части обсуждения результатов работы приведены реокинетические исследования отверждения эпоксиэфазеновых связующих. Методами ротационной и осцилляционной вискозиметрии были определены константы скорости нарастания вязкости, энергия активации. Благодаря тому, что автор в работе использовал также осцилляционную вискозиметрию, как наиболее чувствительный метод к процессу формирования пространственной сетки, в которой контролируемыми параметрами процесса отверждения являются модуль накопления и модуль потерь, был обнаружен процесс витрификации и соотнесен с особенностями кинетики отверждения, обнаруживаемыми в связи с данным переходом.

Реокинетика процесса была сопоставлена с кинетическими исследованиями, выполненными на дифференциальном сканирующем калориметре. Были применены изотермический и неизотермический подход, модельный и безмодельный методы, что позволило получить исчерпывающую информацию об интересующих явлениях.

Сопоставлены результаты моделирования кинетики отверждения в соответствии с различными моделями. Наилучшее описание, по данным автора, обеспечивают результаты, которые оказались получены на основе изотермической кинетики. Показано, что кинетическим уравнением для основной части отверждения всех изученных систем является уравнение второго порядка. Автор отмечает такую особенность отверждения эпоксиэфазеновых систем как присутствие диффузионного контроля на завершающих этапах отверждения.

Вторая глава посвящена исследованиям теплофизических свойств, таким как теплостойкость и термостойкость отвержденных композиций, а также изучению уровня остаточных напряжений в процессе отверждения методом Санжаровского. Введение эпоксиэфазена привело к улучшению теплостойкости вследствие образования более плотной сетки и понижению термостойкости. Кроме того, введение эпоксиэфазенового модификатора оказалось связано с существенным приростом остаточных напряжений. Увеличение уровня остаточных напряжений в системе, безусловно, является отрицательным фактором, влияющим на прочностные характеристики. Можно, однако, предположить, что значения остаточных напряжений будут значительно ниже в случае ступенчатого режима отверждения, а не модельного как в работе. Достаточно неожиданно, введение

эпоксифосфазенового модификатора привело к существенному снижению термостойкости по данным термогравиметрического анализа.

В третьей главе представлены результаты различных прочностных испытаний полимерных матриц, а именно испытания на растяжение, изгиб, ударную прочность, трещиностойкость, адгезию на сдвиг и адгезию в элементарных ячейках методом вырыва волокна. Обобщая все результаты можно отметить существенное повышение прочностных характеристик для систем, содержащих 10 мас.% эпоксифосфазена.

На основе наилучшей композиции были получены ПКМ методом намотки. Испытания показали увеличение трещиностойкости композита на 25% по сравнению с немодифицированной матрицей.

К научным достижениям диссертанта можно отнести следующее:

– Результаты исследования влияния эпоксифосфазена на закономерности отверждения эпоксиаминных связующих 4-4-диаминодифенилсульфоном;

– Вклад в понимание взаимосвязей между кинетикой отверждения эпоксифосфазеновых связующих, результирующей пространственной сеткой и получаемыми свойствами полимера;

Вместе с тем, по диссертационной работе Борносуз Н.В. имеются следующие замечания:

- 1) В работе не приведены кривые течения модифицированных эпоксифосфазенами смол при разных степенях превращения. Можно предполагать, однако, что по мере роста конверсии происходит все большее отклонение этих систем от ньютоновского поведения. Игнорирование зависимости вязкости от скорости сдвига может приводить к погрешностям при описании реокинетических зависимостей.
- 2) Отсутствуют четкие математические параметры, позволяющие сравнивать адекватность описания процесса отверждения теми или иными моделями. Лишь в одном месте выполнено сравнение моделей по коэффициенту корреляции. Уравнение 61, использованное для описания зависимости температуры стеклования от степени конверсии, по-видимому, не основывается на каких-либо физико-химических представлениях об изменении структуры вещества при отверждении.
- 3) Некоторые экспериментальные факты, приводимые в работе, остаются без объяснения. Так, не предложено объяснение понижения термостойкости композиций с эпоксифосфазеном. Остается

вопросом, почему, если 10% модификатора замедляют процесс отверждения, то 20% - вновь ускоряют. Требуется обсуждения изменение величины энергии активации (стр. 91), отмеченная автором зависимость порядка реакции от температуры, от содержания модификатора, как и дробная величина порядка реакции. Как эти факты связаны с химизмом реакции?

- 4) Данные, приведенные на рис. 63, было бы интересно привести в зависимости не от времени, а от степени конверсии.
- 5) В работе имеются не вполне удачные выражения, например «диффузионный механизм реакции», «переход от кинетического механизма реакции к механизму, контролируемому диффузией». Скорее, здесь правильнее говорить об изменении лимитирующей стадии процесса, поскольку химизм его, по-видимому, не меняется. Кроме этого, в работе имеются опечатки. Данные в таблицах 4, 5 и 7 автореферата представлены не вполне корректно, поскольку эксперимент не дает такой точности, с которой приедены результаты (до 4-6 значащих цифр)

Тем не менее, высказанные замечания не снижают общей положительной оценки работы. Диссертационная работа Борносуд Н.В. на тему «Реокинетика отверждения эпоксиэфазеновых связующих» является самостоятельной, завершенной квалификационной работой, в которой изложены новые научно обоснованные технические и технологические решения, имеющие существенное значение для развития отрасли современного полимерного материаловедения, направленного на изготовление новых высокоэффективных композиционных материалов.

Диссертационная работа Борносуд 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.

Результаты, полученные в работе, можно рекомендовать к использованию на следующих предприятиях: ВИАМ, РТУ МИРЭА, ОАО «Институт пластмасс» и др.

Считаем, что 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 Борносуз Наталья Витальевна заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальностям 2.6.11 (05.17.06) – «Технология и переработка синтетических и природных полимеров и композитов» и 1.4.7 (02.00.06) – «Высокомолекулярные соединения».

Отзыв одобрен на заседании секции «Высокомолекулярные соединения» при Ученом совете Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН (ИНХС РАН), протокол №5 от 10.11.2021.

Заместитель директора ИНХС РАН,  
И.о. зав. лабораторией полимерных  
композитов и адгезивов ИНХС РАН,  
к.х.н.

С.В. Антонов

Сведения о составителе отзыва:

Антонов Сергей Вячеславович, кандидат химических наук, почтовый адрес: 117042, г. Москва, ул. Горчакова, д. 1, корп. 1, кв. 199, тел. 8(903)7144602, адрес электронной почты [antonov@ips.ac.ru](mailto:antonov@ips.ac.ru), наименование организации: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Ордена Трудового Красного Знамени Институт нефтехимического синтеза им. А.В.Топчиева Российской академии наук (ИНХС РАН), должность: заместитель директора, и.о. заведующего лабораторией полимерных композитов и адгезивов.

Подпись С.В. Антонова заверяю

Ученый секретарь ИНХС РАН  
доктор химических наук

 Ю.В. Костина

Адрес организации: 119991, Москва, Ленинский проспект, 29, тел. 5(495)9554275, e-mail: [tips@ips.ac.ru](mailto:tips@ips.ac.ru)

