

«УТВЕРЖДАЮ»

Первый проректор ФГБОУ ВО
«Московский технологический
университет»,

д.х.н., профессор

Трокопов

г.

ОТЗ

Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения
высшего образования «Московский технологический университет»
на диссертационную работу Нгуен Ле Хоанг
«Разработка эпоксикремнийорганических материалов с улучшенными
теплостойкостью и прочностными характеристиками», представленную на
соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности
05.17.06 - Технология и переработка полимеров и композитов

Диссертационная работа Нгуен Ле Хоанг посвящена исследованию
эффективности различных (физических и химических) методов модификации
эпоксидных композиций с целью улучшения комплекса технологических и
эксплуатационных характеристик полимерных композитов на их основе. Такие
исследования в настоящее время являются **актуальными**, так как
способствуют прогрессу в создании новых материалов, удовлетворяющих
новым высоким требованиям к комплексу их технологических и
эксплуатационных свойств. Это, в свою очередь, обеспечивает расширение

областей применения полимерных композитов. На этом направлении ведутся многочисленные исследования по разработке и модификации композиционных материалов на основе эпоксидных связующих различного назначения, которые, несмотря на широкое применение в настоящее время, не лишены недостатков, основными из которых являются недостаточно высокая теплостойкость и ударная прочность. В связи с этим диссертационная работа Нгуен Ле Хоанг, направленная на устранение указанных недостатков путем создания новых композиционных материалов на основе эпоксидных связующих, модифицированных кремнийорганическими олигомерами, наноразмерными добавками и наполнителями, несомненно, является актуальной.

Рецензируемая работа изложена на 193 страницах, включает 82 рисунка, 5 диаграмм, 31 таблицу и состоит из введения, аналитического обзора литературы, главы, содержащей сведения об объектах и методах исследования, обсуждения результатов, выводов и списка литературы, насчитывающего 131 наименование.

Во введении автор обосновывает актуальность проводимых исследований, формулирует цель, направления исследований, научную новизну, теоретическую и практическую значимость работы.

В первой главе, представляющей собой обзор литературы, проведен анализ работ, посвященных теплостойким эпоксиноволачным и эпоксифенольным смолам и их отвердителям, а также факторам, влияющим на свойства материалов на их основе. Проанализированы известные методы направленного изменения свойств эпоксидных материалов путем их модификации кремнийорганическими соединениями, наночастицами и наполнителями различной природы. Данный раздел завершается выводами, обосновывающими выбор основных объектов дальнейших исследований, а именно: эпокситрифенольного и эпоксиноволачного (DEN-43) олигомеров, отверждаемых аминными отвердителями. Список литературы достаточно полон. Отметим, что в этой главе рядом с некоторыми рисунками (например,

рис. 1.2-1,4), таблицами (например, табл. 1.1, 1.4, 1.7) и раздел 1.6.5 отсутствуют ссылки.

Во второй главе дана подробная характеристика объектов и методов исследования. **Достоверность** полученных автором результатов определяется использованием комплекса современных и надежных методов и методик исследования, таких как ИК-спектроскопия, сканирующая электронная микроскопия, дифференциальная сканирующая калориметрия, термомеханический (ТМА), динамический механический анализ (ДМА) и других.

Третья глава посвящена обсуждению результатов исследований, направленных на создание новых эпоксиорганосилоксановых связующих и композитов на их основе.

Автором были выбраны соотношения эпоксидных олигомеров и отвердителей. Проведенные реокинетические исследования позволили выявить влияние строения эпоксидного олигомера на скорость процесса отверждения, рассчитать значения энергии активации процесса отверждения и оптимизировать составы эпоксиаминных композиций. На основании данных термомеханического анализа был оптимизирован температурно-временной режим отверждения разработанных композиций, позволяющий получать отвержденные эпоксидные материалы с требуемой плотностью сетчатой структуры.

Для повышения теплостойкости и улучшения деформационно-прочностных свойств эпоксидных материалов Нгуен Ле Хоанг использовал методы физической, физико-химической и химической модификации, такие как обработка эпоксиаминных композиций ультразвуком, их модификация кремнийорганическими соединениями, содержащими различные функциональные группы (гидроксилсодержащими полиорганосилоксанами: К-9, К-9К и К-10), а также наноразмерными частицами и различными наполнителями.

Для повышения прочности и теплостойкости эпоксидных связующих (таблица 3.10 и далее) автор предлагает использовать обработку смесей эпоксидного олигомера и отвердителя ультразвуком, однако такая обработка при отверждении может привести к обратному результату, и к ее применению нужно относиться с осторожностью.

Далее автор исследует эффективность модификации выбранных эпоксидных связующих (ЭТФ+АФВ) известными типами наночастиц: органобентонитом, углеродными трубками и нановолокнами оксида алюминия. В этой части работы автор также исследовал эффективность УЗ-обработки при смешении компонентов. На основании полученных результатов автор делает вывод о том, что температура стеклования материала на основе эпоксидного связующего ЭТФ+АФВ с 0,1 м.ч. нановолокон оксида алюминия (таблица 3.13) может быть повышена до 213 °С за счет «ускорения процесс формирования пространственно-сетчатых структур». Однако на температуру стеклования влияет не только скорость формирования пространственной сетки, а ее плотность, которая ограничена функциональностью и эквимолекулярным содержанием отвердителя.

Большое внимание в работе уделено изучению совмещения эпоксидных и полиорганосилоксановых олигомеров. Комплексный анализ результатов исследований, полученных методами ИК-спектроскопии, рефрактометрии, ДМА и ТМА, позволил автору высказать предположение об отсутствии существенного химического взаимодействия между этими компонентами и об образовании в процессе отверждения исследуемых эпоксиорганосилоксановых композиций взаимопроникающих сеток. Следует отметить, что позже автор указывает на существование в отвержденных модифицированных эпоксидных материалах и кремнийорганических «доменов» размером до 0,4 мкм. На основании анализа физико-механических, технологических и эксплуатационных свойств исследованных композиций были оптимизированы рецептуры эпоксиорганосилоксановых композитов для получения

композиционных материалов с повышенными термостойкостью, теплостойкостью и прочностью.

Далее автор исследует наполненные эпоксиорганосилоксановые композиты и показывает, что введение стеклосфер, аппретированных аминоалкоксисиланом, в состав композиционного материала на основе эпоксифенольного связующего, модифицированного полифенилсилоксаном и наполненного волластонитом, позволяет повысить адгезионные характеристики связующего, а также стабильность свойств композитов в процессе эксплуатации. Вероятно, автору следовало пойти дальше и обработать аппретом полностью или частично сам наполнитель (волластонит), что упростило бы технологический процесс.

В заключении диссертационной работы приведены **выводы**, обобщающие результаты работы, **список литературы**, а также **приложения**, содержащие ИК-спектры и Акт об испытании разработанных связующих, в котором даны рекомендации использовать их для создания армированных композиционных материалов.

Исходя из сказанного выше, можно сделать вывод о том, что **научная новизна** рассматриваемой работы заключается в разработке новой технологии получения модифицированных эпоксиорганосилоксановых композитов с использованием различных методов физической, физико-химической и химической модификации эпоксидного связующего.

Практическая значимость работы заключается в разработанных автором и прошедших опытную проверку на профильном предприятии рекомендациях по изготовлению армированных пластиков с хорошими технологическими характеристиками, а также с повышенными теплостойкостью, термостойкостью и прочностными свойствами. Автором получены и испытаны опытные образцы стеклопластиков на основе разработанных эпоксиорганосилоксановых композиций. В диссертации приведен «Акт об испытании связующих на основе эпоксидной смолы» на

предприятию ООО «Бропласт» от 29 августа 2017 года с рекомендацией к применению.

По содержанию диссертации можно сделать следующие замечания:

1. Часто при изложении важных результатов исследований эксплуатационных характеристик констатируется их изменение без должного анализа их механизмов и природы (например, при повышении температуры стеклования выше 200 °С при использовании 0,1 м.ч. нановолокон оксида алюминия).

1. При анализе (линеаризации) кинетических зависимостей изменения вязкости эпоксидных олигомеров при отверждении (рис. 3.1-3.12) игнорируется наличие четких индукционных периодов процесса.

2. Вызывают сомнения выводы, сделанные автором на основе данных ДМА, в том числе о возможности достижения у немодифицированных эпоксидных связующих на основе оптимизированной системы ЭТФ+АФВ температур стеклования выше 230 °С (таблица 3.12).

3. Недостаточно экспериментально обоснован «оптимизированный» температурно-временной режим ступенчатого подъема температур при отверждении исследуемых связующих.

4. Ряд выводов (выводы 1, 4) носит общий характер, что не позволяет в полной мере судить о достоинствах разработанных материалов и перспективах их использования.

Диссертация хорошо оформлена, достаточно иллюстрирована, но отсутствует перечень использованных обозначений и сокращений, информация о погрешностях измерений и статистической обработки экспериментальных данных. В тексте диссертации присутствуют отдельные ошибки и опечатки, например: в формулах на с. 8 и с. 59 некорректно написано, что индекс n является дробным числом (дробной является функциональность смеси олигомеров с разными n); на с. 28 ускорители (катализаторы) отверждения-кислоты и основания Льюиса называются «отвердителями»; отсутствует таблица 3, указанная на с. 29; в таблице 1.7 вместо «изомеры» написано

«зомеры»; сделана ошибка в формуле на с. 42; вместо «Гц» написано «Ги»; не все математические формулы пронумерованы и имеют стандартный вид; не всегда оправданно в исследованиях используются массовые части компонентов при их различных эквивалентах. Однако в целом она написана грамотно и хорошим языком.

Приведенные выше замечания не меняют общего положительного впечатления от работы.

Результаты работы отражены в 10 публикациях, в том числе в 3 статьях научных изданий из перечня ВАК, 3 статьях в научных журналах, входящих в базу данных научного цитирования РИНЦ, а также 4 тезисов докладов. Таким образом, результаты диссертационной работы опубликованы достаточно полно и доступны для ознакомления широкому кругу специалистов.

Результаты работы могут быть полезны специалистам, работающим в области создания связующих и композиционных материалов. С работой следует ознакомить ОАО «Институт пластмасс» имени Г.С. Петрова, НПО «Стеклопластик», ОАО «Композит», ФГУП «ВИАМ».

Диссертация Нгуен Ле Хоанг является самостоятельной законченной научно-квалификационной работой, в которой разработаны связующие на основе эпоксидного олигомера с улучшенными механическими характеристиками, тепло- и термостойкостью. Диссертация соответствует критериям, установленным п. 9-14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 года № 842 и содержит научно обоснованные технические решения, имеющие существенное значение для получения композиционных материалов с улучшенными свойствами.

Диссертант является вполне сложившимся специалистом в области полимерного материаловедения и технологии полимерных композиционных материалов. Результаты исследований диссертанта достаточно полно освещены в специализированных изданиях, доступных широкой научной общественности, докладывались на многочисленных конференциях, в том

числе международных. Представленные публикации полностью отражают содержание диссертации.

Работа соответствует паспорту специальности 05.17.06 - «Технология и переработка полимеров и композитов» в формуле специальности п. 2 — Исследование физико-химических свойств материалов на полимерной основе, молекулярно-массовых характеристик, коллоидных свойств системы полимер – пластификатор – наполнитель в зависимости от состава композиций и их структуры химическими, механическими, электрофизическими, электромагнитными, оптическими, термическим и механическими и др. методами; в области исследований п. 2 - Полимерные материалы и изделия; пластмассы, волокна, каучуки, покрытия, клеи, компаунды, получение композиций, прогнозирование свойств, фазовые взаимодействия, исследования в направлении прогнозирования состав-свойства, гомогенизация композиции, процессы изготовления изделий (литье, формование, прессование, экструзия и т.д.), процессы, протекающие при этом, последующая обработка с целью придания специфических свойств, модификация, вулканизация каучуков, отверждение пластмасс, синтез сетчатых полимеров и п. 3 - Физико-химические основы процессов, происходящих в материалах на стадии изготовления изделий, а также их последующей обработки, в процессе эксплуатации (деструкции, старения). Экологические проблемы технологии синтеза полимеров и изготовления изделий из них.

Таким образом, работа отвечает требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям в соответствии с п. 9 - 14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней» и содержит научно обоснованные технические и технологические решения в области разработки связующих и композиционных материалов на основе эпоксидных олигомеров.

По актуальности, научной новизне и практической значимости диссертационная работа Нгуен Ле Хоанг полностью соответствует требованиям, предъявляемым ВАК к кандидатским диссертациям,

автореферат полностью отражает содержание диссертации.

Автор диссертации Нгуен Ле Хоанг достоин присуждения искомой ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.17.06 - «Технология и переработка полимеров и композитов».

Отзыв подготовлен профессором кафедры «Химия и технология переработки пластмасс и полимерных композитов» (ХТПП и ПК) Института тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова Марковым Анатолием Викторовичем и рассмотрен на заседании этой кафедры, протокол № 4 от 12 ноября 2017 г.

Доктор технических наук, профессор кафедры
«Химия и технология переработки пластмасс и
полимерных композитов»
Института тонких хими
им. М.В. Ломоносова М

А.В. Марков

Федеральное государственное
образовательное учреждение высшего образования
"Московский технологический университет"
Адрес: 119454, ЦФО, г. Москва, Проспект Вернадского, д. 78
телефон: +7 495 433-00-44
Факс: +7 495 434-92-87
Электронная почта: rector@mirea.ru
Официальный сайт: mirea@mirea.ru