

ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

на диссертационную работу 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

Разработка новых композитных материалов с заданными свойствами является одним из перспективных направлений науки и техники. Тем более, когда это касается эпоксидных составов, есть возможность варьирования концентрации и природы компонентов, условий отверждения для направленного регулирования свойств конечных продуктов. Несмотря на бесспорные достоинства эпоксидных материалов, для них характерны хрупкость, недостаточная теплостойкость и прочность. В связи с этим диссертационная работа Нгуен Ле Хоанг направлена на создание композиционных материалов на основе эпоксикремнийорганических полимеров с улучшенными физико-механическими и теплофизическими показателями для производства изделий многофункционального назначения, поэтому **актуальность** работы не вызывает сомнений.

Научная новизна работы Нгуен Ле Хоанг состоит в том, что в ней показаны пути создания принципиально новых композиционных материалов на основе эпоксикремнийорганических связующих посредством оптимизации состава композита и температурно-временного режима отверждения, что позволило получить материалы с улучшенными термостойкостью, деформационно-прочностными и адгезионными характеристиками.

Теоретическая и практическая ценность результатов работы Нгуен Ле Хоанг не вызывает сомнений. Показана возможность направленного

регулирования комплекса свойств связующих на основе эпоксифенольной (ЭТФ) и эпоксиноволачной (D.E.N.-421) смол с использованием методов физической и физико-химической модификации. Проведенные исследования и полученные результаты работы позволяют утверждать, что разработанные эпоксикремнийорганические составы могут быть использованы в качестве заливочных компаундов, а также при производстве стеклопластиков, о чем имеется рекомендация в Акте об испытании связующих (С. 193).

Структура диссертации

Диссертационная работа Нгуен Ле Хоанг изложена на 193 страницах, включает 82 рисунка, 31 таблицу и 5 диаграмм. Работа логично структурирована, оформлена в соответствии с действующими стандартами и состоит из введения, отображающего актуальность проводимого исследования; обзора литературы, посвященного характеристике основных объектов исследования, освещению накопленного экспериментального опыта при использовании эпоксиноволачных и эпоксифенольных смол, кремнийорганических модификаторов и аминных отвердителей, а также наноразмерных добавок и наполнителей различной природы; раздела, в котором изложены результаты экспериментов, а также выводов, библиографического списка из 131 наименований и Приложений (С.189-193).

Общее содержание работы достаточно полно отражено в рисунках и таблицах. Полученные результаты обсуждены в соответствующих разделах и обобщены в выводах.

В первой главе литературного обзора Нгуен Ле Хоанг представил подробный анализ литературных и патентных данных, относящихся к термостойким эпоксиноволачным и эпоксифенольным смолам, привел сведения о различных типах используемых отвердителей, отдав предпочтение ароматическим аминам. Отдельное внимание уделено вопросу регулирования свойств эпоксидных композиций путем их модификации

полиорганосилоксанами и различными наполнителями, в том числе наноразмерными.

Во **второй главе** диссертации приведены физико-химические характеристики основных объектов исследования: эпоксидных олигомеров ЭТФ и D.E.N.-431, отвердителей - 4,4'-диаминофенилметана (ДДМ), бензама АБА), 40 АФВ-14, модификаторов – кремнийорганических смол КМ9-К, К-9, К-10, а также наполнителей – углеродных нанотрубок УНТ₅₀₀, нановолокон оксида алюминия «Нафтен», органобентонита, волластонита, стеклянных микросфер К25, стеклоткани 7637, описаны методы оценки фазового состояния композитов (рефрактометрический, колориметрический), ИК-спектроскопии, представлены методики исследования реологических, термических (ТМА, ДСК, ДМА), электрических, физико-механических, технологических и эксплуатационных свойств эпоксикремнийорганических материалов и их композитов. Также в работе при осуществлении отверждения эпоксисодержащих систем применялось ультразвуковое воздействие. Перечень используемых методик позволяет утверждать об их достаточности для решения поставленной задачи в диссертации.

При разработке композиционных материалов основной задачей является достижение улучшения комплекса их свойств. Наиболее эффективным способом решения этой задачи является нахождение оптимального сочетания и количества компонентов эпоксидного композита. Поэтому в **третьей главе** диссертационной работе Нгуен Ле Хоанг, основываясь на литературных данных об ароматических аминных отвердителях, рассчитал благоприятные соотношения эпоксидная смола:отвердитель, что в дальнейшем было проверено экспериментально.

Используя метод ротационной вискозиметрии, автор определил реокинетические параметры процесса отверждения и установил математические закономерности протекания этого процесса. Базируясь на результатах термомеханического анализа и физико-механических испытаний, Нгуен Ле Хоанг провел оптимизацию составов эпоксиаминных полимеров,

обладающих наибольшей деформационной теплостойкостью, прочностью при сжатии и изгибе, ударной вязкостью. Также автор показал, что на изменение степени и скорости отверждения, а также основных характеристик эпоксидных материалов в значительной степени влияет температурно-временной режим отверждения и использование ультразвуковой обработки для смешения компонентов.

Далее в диссертации рассмотрено влияние присутствия различных модифицирующих добавок на изменение теплофизических и физико-механических свойств эпоксикомпозитов. Так введение добавок наноразмерных модификаторов, таких как органобентонит, углеродные нанотрубки, нановолокна оксида алюминия, в количестве 0,1 м.ч. позволило повысить температуру стеклования отвержденных композиций на 25-40 °С, адгезионную прочность в 2-3 раза и прочность при сжатии на 15-25%.

Еще одним направлением работы была модификация эпоксидных композиций кремнийорганическими олигомерами. Хорошо известны эпоксикремнийорганические полимеры, полученные при взаимодействии кремнийорганических соединений с эпоксидными группами. В данной работе Нгуен Ле Хоанг было показано, что повышения термических и прочностных показателей можно также добиться, используя кремнийорганические модификаторы (полиорганосилоксаны с различными органическими заместителями у атома кремния), не вступающие во взаимодействие с эпоксидным олигомером, что было подтверждено ИК-спектроскопией, сканирующей электронной микроскопией и термическим анализом (ТМА и ДМА), рефрактометрией. Автором было сделано предположение, что в данном случае в процессе отверждения эпоксикремнийорганической композиции происходит образование взаимопроникающих сеток. Это может быть причиной повышения таких показателей, как ударной вязкости, прочности, температуры стеклования.

Разработанные составы были использованы в качестве связующих при создании компаундов, содержащих дисперсные наполнители. Автором было

показано, что наилучшие характеристики для эпоксикремнийорганических композитов отмечались при совместном введении волластонита и аппретированных (γ -аминопропилтриэтоксисиланом) стеклосфер.

По инфузионной технологии были получены лабораторные образцы стеклопластиков, успешно прошедшие испытания на воздействие выбранной ударной нагрузки.

В выводах диссертации автор Нгуен Ле Хоанг резюмирует проделанную работу, как с научной, так и с практической точки зрения.

В тоже время по работе можно сделать следующие замечания и рекомендации:

1. В литературном обзоре, особенно в разделах 1.1, 1.2, 1.3, автор зачастую ссылается на монографии и справочную литературу, не приводя, в достаточной мере, последние данные по исследованиям по выбранной тематике.
2. В работе автор использовал полиорганосилоксановые олигомеры с различными органическими заместителями у атома кремния и исследовал их влияние на ряд свойств эпоксидных олигомеров при отверждении. Вместе с тем, в работе недостаточно раскрыто влияние природы органических радикалов на процессы отверждения и свойства образующихся продуктов.
3. Автор, приводя ряд экспериментальных данных, зачастую делает выводы в предположительной форме, не проводя анализ явлений и не сравнивая полученные результаты с показателями уже известных подобных материалов (например, на стр.101, 105, 110,113, 118, 132).
4. В диссертации не указаны ошибки экспериментов. Надписи к рисункам недостаточно четко отражают условия проведения эксперимента, большое количество неточностей. (Например, как на стр. 123 в подписи к рис.3.31 указывается зависимость показателя преломления от времени, однако по оси ординат отмечена температура).

5. В работе представлены результаты испытаний физико-механических свойств разработанных эпоксикремнийорганических материалов, однако отсутствуют исследования по определению долговременной прочности - показателя, имеющего немаловажное значение в процессе эксплуатации изделий.

Несмотря на указанные недостатки диссертационная работа Нгуен Ле Хоанг заслуживает положительной оценки. Работа представляет собой законченное научное исследование, которое по актуальности, научной новизне, значимости полученных результатов и личному вкладу автора соответствует критериям, установленным п. 9 - 14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842 и содержит научно обоснованные технические решения в области разработки связующих и композиционных материалов. Автореферат и 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".

Результаты проведенных исследований достаточно полно 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.

Диссертация Нгуен Ле Хоанг является самостоятельной законченной научно-квалификационной работой, в которой содержатся научно обоснованные технические и технологические решения в области разработки связующих и композиционных материалов на основе эпоксидных олигомеров.

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

Официальный оппонент:

кандидат технических наук,
старший научный сотрудник лаборатории
криохимии (био)полимеров Института
элементорганических соединений
им. А.Н. Несмеянова РАН



Подор

Подор А.С.
Ученый секретарь
ИЭОС РАН

Кандидат технических наук, старший научный
криохимии (био)полимеров ИНЭОС РАН имени А.Н. Несмеянова
адрес: 119991, Россия, ГСП-1, г. Москва, В-334, ул. Вавилова, д. 28

телефон: +7(499) 135-1385, e-mail: epodorozhko@mail.ru

