

ОТЗЫВ

официального оппонента

**на диссертационную работу Онучина Дениса Вячеславовича
на тему: «Реологические и физико-механические свойства
фосфазенсодержащих эпоксидных олигомеров», представленную на
соискание ученой степени кандидата химических наук по
специальностям:**

**05.17.06 «Технология и переработка полимеров и композитов»;
02.00.06 «Высокомолекулярные соединения»**

Актуальность темы исследования. Областью исследований, представленной в диссертационной работе Онучина Д.В., является химическая технология новых эпоксидных олигомеров, модифицированных фосфазенами. Модификация эпоксидных клеев и связующих является одним из наиболее эффективных способов, позволяющих создать широкий ассортимент эпоксидных олигомеров и полимеров, в том числе для новых развивающихся областей техники. Известно, что материалы на основе фосфазенсодержащих эпоксидных олигомеров имеют пониженную горючесть, повышенные теплостойкость и прочность. Целью диссертации являлось изучение влияния добавок фосфазенсодержащих эпоксидных олигомеров на комплекс технологических и эксплуатационных свойств модифицированного ими эпоксидного клея холодного отверждения с улучшенными технологическими и эксплуатационными характеристиками. Исследовательские работы по их использованию для улучшения клеевых эпоксидных композиций с повышенной теплостойкостью являются актуальными.

Структура и содержание работы. Диссертация изложена на 122 страницах, содержит 28 рисунка, 17 таблиц и состоит из списка сокращений и условных обозначений, введения, обзора литературы, обсуждения результатов, экспериментальной части, выводов и списка литературных источников, содержащего 122 наименования.

Во введении обоснован выбор цели и задачи диссертационной работы, формулируются актуальность работы, ее новизна, достоверность и апробация результатов.

Литературный обзор посвящен использованию и модификации эпоксидных олигомеров в производстве клеевых композиций. Он состоит из семи основных разделов, в которых анализируются публикации по различным аспектам исследуемой тематики. Проведен анализ современной научно-технической литературы и патентов. Достаточно полно представлена информация, касающаяся современного ассортимента реакционноспособных олигомеров, в том числе эпоксидных олигомеров, используемых в клеевых композициях, а также закономерностей формирования адгезионной связи в указанных системах. Подробно описаны методы модификации и отверждения эпоксидных олигомеров, приводятся данные об эффективности использования для их модифицирования циклофосфазенов и фосфазенсодержащих олигомеров. Делается вывод о перспективности и актуальности этого направления исследований.

В экспериментальной части приведены характеристики исходных компонентов и описаны методики проведенных экспериментов, синтезов и анализа полученных продуктов. Диссертация работы Онучина Д.В. выполнена на высоком экспериментальном уровне с использованием современных методов исследования структуры и свойств, поэтому полученные им результаты можно считать достоверными.

Активно использовались методы реовискозиметрии и реокинетики отверждения олигомерных системы, дифференциальной сканирующей калориметрии и динамического механического анализа, стандартные исследования прочностных характеристик и другие методы исследования. На мой взгляд, отсутствие в диссертации данных о погрешностях измерений и статистической обработке некоторых экспериментальных результатов (например, стандартных механических испытаний) затрудняет их анализ. В качестве модификаторов промышленного эпоксидного олигомера ЭД-20

были использованы синтезированные автором эпокси фосфазены. Первый представлял собой смесь циклических гомологов олиго-(4-глицидил-2-метоксифеноксид)циклофосфазена со средней молекулярной массой 1000 – 3000 и содержанием эпоксидных групп 16,5%. Второй – смесь эпоксицианового олигомера с эпокси фосфазеновым компонентом, имеющим среднюю молекулярную массу 1000-1800, с содержанием эпоксидных групп в смеси 18,5%.

Обсуждение результатов включает в себя шесть основных разделов, в которых изложены основные результаты исследований влияния добавок синтезированных фосфазенсодержащих олигомеров на свойства эпоксидных клеевых композиций: на процесс отверждения и физико-механические свойства отвержденных модифицированных эпоксидных материалов. Наиболее информативной частью этого раздела является комплексное исследование различными методами реокинетических закономерностей процесса отверждения модифицированных эпоксициклофосфазенами олигомеров и нано нитридом бора, а также исследование влияния различных технологических факторов на процесс отверждения и свойства разрабатываемых клеевых материалов. На основании анализа в рамках перколяционного уравнения и степенного уравнения А.Я. Малкина и С.Г. Куличихина автору удалось рассчитать временные характеристик основных стадий процесса отверждения исходных и модифицированных олигомеров: стадии увеличения молекулярной массы олигомера, стадии образования физической сетки зацепления (микрогелеобразования) и стадии формирования трехмерного полимера при отверждении.

Параллельно проведена оценка кинетики и степени превращения при отверждении реакционноспособных олигомеров. Исследована взаимосвязь реокинетических характеристик процесса отверждения на уровень остаточных напряжений, физико-механическими и другие свойствами материалов на основе модифицированных эпоксидных олигомеров.

Проведен анализ формирования адгезионной связи в клеевых соединениях в процессе отверждения, определена ее связь с рядом факторов для исходных и модифицированных эпоксидных композиций.

В заключительной части этой главы приведены данные о практическом применении результатов проведенных исследований. Показана перспективность и пригодность разработанных материалов для использования в клеях и связующих при производстве крупногабаритных изделий ответственного назначения из стеклопластика. Физико-механические испытания подтвердили выводы автора о превышении в сравнении с существующими аналогами показателей механических свойств и повышенную теплостойкость разработанными материалами.

Теоретическая значимость работы.

Показана применимость к анализу процессов отверждения, модифицированных фосфазенами композиций на основе эпоксидной смолы ЭД-20 существующих подходов. Выявленные закономерности отверждения фосфазенсодержащих эпоксидных композиций, позволившие оптимизировать режимы их переработки, повысить теплостойкость и снизить уровень остаточных напряжения в изделиях на их основе.

Изучен механизм влияния компонентов и оптимизированы эпоксидные композиции, содержащие фосфазенсодержащие олигомеры, и нанонаполнитель – нитрид бора.

Практическая значимость работы. Разработаны процессы модификации клеевых эпоксидных композиций и связующих фосфазенсодержащими эпоксидными олигомерами, новизна которых подтверждена полученным автором патентом РФ 2639708 «Фосфазенсодержащая эпоксидная смола и способ ее получения». При непосредственном участии автора проведены производственные испытания разработанных клеевых композиций на АО «Авангард» (Корпорация ТРВ).

Разработан Технический паспорт и инструкция на эпоксифосфаазеновую смолу производства компании ООО «Полиофит».

Данная диссертационная работа является законченной научной работой, в которой содержится решение задач в области технологии получения полимерных композитов с заданными свойствами. В ней даны конкретные рекомендации по внедрению результатов исследований, защищенных патентом, что очень важно для полноценной диссертационной работы. Участие автора подтверждено публикациями: тремя статьями в рецензируемых журналах, рекомендованных ВАК («Высокомолекулярные соединения» и «Пластические массы»), а также одним патенте РФ и протоколами производственных испытаний. В автореферате и публикациях содержание диссертации раскрыто достаточно полно.

Оформление диссертации соответствует требованиям ВАК, она достаточно полно иллюстрирована, написана понятным языком. Однако следует отметить некоторую небрежность в ее оформлении.

Следует сделать некоторые замечания по материалам диссертации:

1. Раздел литературного обзора 4.2 «Термореактивные материалы», по моему мнению, является излишним.

2. Автор использовал в работе один полиамидный отвердитель Л-20, но в диссертации не приведены данные по выбору и оптимизации содержания отвердителя.

3. Некоторые результаты требуют дополнительного объяснения, например:

- экстремальные зависимости константы нарастания вязкости k_{η} от содержания добавки при температурах 50 и 60 °С (таблица 6.1 на с. 63) – в тексте утверждается, что она «монотонно растет»;
- существенные различия в величинах энергий активации отверждения олигомеров в табл. 6.3; на с. 67, рассчитанных на основе одних экспериментальных данных различными способами.

4. Исходные данные по изменению вязкости олигомера от времени отверждения на рис. 6.7 в координатах «вязкость – время» не согласуются с представленными на рис. 6.9 в координатах «обратная вязкость ($1/\eta$) – время», так как при величинах $\eta = 20 \div 100$ Па·с величина $1/\eta$ должна изменяться в диапазоне $0,01-0,5$ (Па·с)⁻¹.

5. Некорректно используются некоторые термины, например, «*физико-механические свойства фосфазенсодержащих эпоксидных олигомеров*» в названии; «*внутренняя пластификация достигается образованием разветвленной структуры*» на с. 29; «*термодинамические параметры эпоксидных смол*» с. 16., «*при понижении температуры до криогенных происходит упрочнение водородных связей*», «*зависимости вязкости от времени в двойных логарифмических координатах*» на с. 70.

Можно отметить некоторые неточности и опечатки в изложении материала, например, отсутствуют указания единиц измерения на осях ряда рисунков и в некоторых таблицах; часто вместо содержания эпоксифосфазена написано «содержание *циклофосфазена*»; на с. 47 вместо символа σ написано δ ; уравнение 6.3 на с. 66 написано некорректно; на рис. 6.2 на с. 56 и 6.23 на с. 100 ударная вязкость изменяется в диапазоне *от 2 до 6* «кЖд/м²», что на порядок ниже значений, приведенных на других рисунках и некоторые другие.

Однако сделанные замечания не снижают достоверности основных результатов и защищаемых выводов диссертационной работы Онучина Д.В. и не могут повлиять на общую положительную оценку его работы.

Представленная работа выполнена на хорошем теоретическом и экспериментальном уровне, она соответствует паспортам специальностей 05.17.06 «Технология и переработка полимеров и композитов» в часть 2 – Физико-химические основы технологии получения, включающие стадии синтеза полимеров и связующих и 02.00.06 «Высокомолекулярные соединения» в части 2 – Синтез олигомеров, в том числе специальных мономеров; удовлетворяет всем требованиям, включая п.9 «Положения о

присуждении ученых степеней», утверждённого постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24 сентября 2013 г., а её автор, Онучин Денис Вячеславович, заслуживает присуждения ему искомой степени кандидата химических наук по специальностям 05.17.06 «Технология и переработка полимеров и композитов»; 02.00.06 «Высокомолекулярные соединения».

Профессор кафедры химии и технологии переработки пластмасс и полимерных композитов «Института тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова» ФГБОУ ВО «Московский технологический университет», доктор технических наук (05.17.06 «Технология и переработка полимеров и композитов»), профессор Марков Анатолий Викторович



А.В. Марков

Адрес места работы:
119435, г. Москва, проспект Вернадского, 78
Телефон: +7(495)246-0555(доб.441)
E-mail: markov@mirea.ru

Подпись А.В. Маркова заверяю
Начальник Управления кадров



Л.Г. Филатенко