

ОТЗЫВ
официального оппонента

на диссертационную работу Лизунова Дениса Александровича
«Разработка высокопрочных углепластиков на основе эпоксисодержащих
олигомеров», представленную на соискание ученой степени кандидата
технических наук по специальности 05.17.06 – Технология и переработка
полимеров и композитов.

Уровень развития современной техники характеризуется широким применением полимерных материалов. Использование термопрерывистых полимерных матриц в качестве связующих для композиционных материалов возможно при условии обладания ими требуемыми технологическими свойствами, высокими деформационно-прочностными характеристиками, тепло- и термостойкостью, высокими адсорбционно-адгезионными характеристиками, низким водопоглощением, а также рядом свойств, определяемых спецификой сферы применения конечных изделий.

В виду этого актуальной задачей полимерного материаловедения является разработка методов управления свойствами термопрерывистых связующих и получение на их основе новых материалов с повышенными технологическими и улучшенными эксплуатационными свойствами. Вопрос получения высокопрочных композиционных материалов с заранее заданными свойствами тесно связан со структурой отверженных материалов и процессом их изготовления, поскольку именно в процессе переработки задается структура и конечные свойства полимера.

В качестве матриц при создании композиционных материалов, армированных углеродными волокнами, широкое распространение получили эпоксисодержащие олигомеры, что обусловлено сочетанием достаточной технологичности с высокими деформационно-прочностными

характеристиками, высокой адгезии к волокнистым наполнителям и малой усадкой при отверждении.

Вместе с тем, использование волоконно-армированных композитов в качестве материалов конструкционного назначения ограничивается отсутствием связующих с комплексом необходимых деформационно-прочностных и технологических характеристик, а разработка материалов осуществляется для решения лишь локальных задач.

Решение указанных проблем при создании армированных материалов вызывает необходимость разработки новых высокопрочных композиционных материалов на основе эпоксисодержащих олигомеров с повышенными и регулируемыми характеристиками, что определяет актуальность диссертационной работы Лизунова Д.А., посвященной разработке способов регулирования физико-химических превращений эпоксисодержащих олигомеров и создания на их основе углепластиков с улучшенными прочностными и технологическими свойствами.

К наиболее важным результатам диссертационной работы Лизунова Д.А., составляющим ее научную новизну, можно отнести следующие положения:

Разработана и показана эффективность комплекса физико-химических методов направленного регулирования структуры и свойств эпоксисодержащих олигомеров и установлена зависимость межфазных характеристик, параметров процесса отверждения и образующейся структурной сетки в зависимости от природы используемых модификаторов и технологических особенностей процесса переработки.

Установлено, что наиболее эффективное влияние на процессы формирования сетчатых структур эпоксидных олигомеров оказывают соединения близкие по своей химической природе и способные в процессе отверждения образовывать совместные структуры с эпоксисодержащими соединениями, что позволяет регулировать деформационно-прочностные характеристики отвержденных продуктов в широких пределах.

Установлена зависимость физико-механических характеристик углепластиков от характера межфазного взаимодействия на границе раздела полимер – углеродное волокно, определяемых природой используемых модифицирующих добавок.

Разработана и оптимизирована технология получения препрегов и углепластиков на основе модифицированных эпоксисодержащих связующих с улучшенным комплексом свойств.

Практическая значимость работы заключается в разработке связующих на основе модифицированных эпоксидных олигомеров, которые могут быть использованы для создания армированных композиционных материалов различного функционального назначения. Разработаны технологические параметры получения препрегов и создания на их основе высокопрочных углепластиков. Разработанные композиционные материалы на основе эпоксисодержащих олигомеров обладают высокой стабильностью характеристик, улучшенными эксплуатационными и технологическими свойствами, что подтверждено актом ООО «Маруся Моторс», где разработанные диссертантом материалы прошли испытания и показана перспективность их использования в качестве материалов конструкционного назначения.

Диссертация включает в себя введение, обзор литературных данных, характеристики объектов и методов исследования, обсуждение результатов эксперимента, описание практической реализации результатов исследования, выводы, список использованной литературы из 349 наименований и приложение. Работа изложена на 237 страницах машинописного текста, включая 57 рисунков и 15 таблиц. Общее содержание работы достаточно полно отражено в рисунках и таблицах, полученные результаты подробно обсуждены в соответствующих разделах.

Во введении автором раскрывается актуальность предпринятого исследования и его практическая значимость.

В первой главе приведен обзор работ, посвященных вопросам модификации эпоксидных олигомеров, изучению их межфазных и реологических характеристик, а также методам получения композиционных материалов.

Во второй главе представлены объекты и методы исследования. Следует отметить, что автор подошел к рассмотрению объектов исследования с точки зрения знания свойств и тех и других, и предлагает использовать совмещенные эпоксисодержащие материалы. Представляя и понимая механизмы отверждения, автор предлагает использование различных модифицирующих систем, таких как циклические карбонаты, алcoxисиланы и другие. Работу отличает большое разнообразие современных методов исследования.

В главе 3.1 продемонстрирован обоснованный подход к выбору эпоксиолигомерной основы связующего.

Глава 3.2 посвящена оценке влияния широкого ряда модифицирующих систем различной природы, в том числе наноразмерных наполнителей, на свойства композиционных материалов.

В главе 3.3 автор делает правильный выбор, что одним из основных факторов получения высокопрочных композиционных материалов является изучение межфазного взаимодействия. Наряду с оценкой Гиббсовской адсорбции в растворе на волокне автор использует для изучения межфазного взаимодействия метод Вильгельми, а также различные методы изучения смачивания поверхности волокна полимером.

Процесс смачивания углеродных волокон полимером при производстве композиционных материалов – это процесс динамический и автора на основании изучения кинетики пропитки волокнистого наполнителя делает вывод об изменении динамического угла смачивания, что представляет весомый научный и практический интерес. Использование приведенной в работе методики позволяет всесторонне

изучить процесс смачивания и представить ту реальную картину, которая происходит на границе раздела фаз.

Важным в этом разделе является и определение адгезионной прочности. Автор использовал методику вырыва волокна из адгезионной ячейки в виде петли. Установлена симбатная зависимость между величиной угла смачивания и адгезионной прочностью.

Указанный всесторонний многофакторный подход позволил автору оценить влияние различных модифицирующих систем на характер межфазного взаимодействия.

В главе 3.3, посвященной изучению процессов формирования сетчатых полимеров, автор правильно делает вывод, что все основные характеристики зависят от физико-химических процессов, протекающих при отверждении эпоксиолигомеров, тем более в такой сложной системе, состоящей из ЭД-20, DEN-425, СФ-340А и модификаторов.

Выбранные методы исследования, в частности реокинетический метод, позволили автору определить изменение основных характеристик реакционной системы (вязкость, модуль упругости и др.) на различных этапах структурирования. Особенno стоит отметить влияние эпоксиноволачного олигомера на характер изменения вязкости системы. Показано, что его наличие способствует более быстрому нарастанию вязкости и формированию более плотной сетки.

Также необходимо указать, что для системы, модифицированной циклическим карбонатом, повышение вязкости происходит практически мгновенно по сравнению с применением других модификаторов. И здесь автор, на мой взгляд, делает правильный вывод о химическом участии циклокарбоната в процессе образования пространственной сетки, в то время как ряд других модифицирующих компонентов замедляют процесс отверждения.

Интересным и имеющим практическую значимость в работе является исследование влияние углеродного наполнителя на процесс отверждения.

Автором показано, что используемое углеродное волокно замедляет процесс отверждения эпоксидных олигомеров.

Автор на основе полученных результатов делает вполне обоснованный вывод о влиянии используемых модификаторов на регулирование скорости процессов отверждения и на технологические свойства.

В главе 3.4 автор всесторонне подошел к рассмотрению основных технологических стадий получения препрегов и углепластиков на основе разработанных эпоксисодержащих связующих и используемых модификаторов. Убедительно показано, что получение препрегов является сложнейшим физико-химическим процессом, который зависит от целого ряда технологических свойств и факторов: температуры, условий пропитки, условий сушки, содержания связующего, степени предварительного отверждения препрегов и других. Изучение всех этих факторов и показанная ранее возможность снижения вязкости связующих на стадии пропитки позволили автору разработать технологический процесс получения препрегов и оптимизировать технологические параметры.

Большой объем работы, проведенной автором по исследованию физико-механических и эксплуатационных характеристик разработанных материалов, изложен в главе 3.6. Комплексные исследования физико-механических свойств позволили определить ряд основных характеристик, углепластиков, к которым относятся напряжение отслоения, работа разрушения, ударная вязкость, сдвиговая прочность, пористость и водопоглощение. О стабильности полученных высокопрочных материалов свидетельствуют приведенные автором исследования остаточной прочности по методу CAI.

Разработанные материалы могут быть использованы в качестве материалов конструкционного назначения в аэрокосмической технике и машиностроении.

Результаты работы опубликованы в 8 печатных работах, в том числе 4 статьи в изданиях, включенном в список, утвержденный ВАК при Министерстве образования и науки РФ. По результатам диссертационной работы получен акт об испытаниях армированных материалов на основе эпоксидных олигомеров в ООО «Маруся Моторс», который показал перспективность их использования.

Автореферат составлен по установленной форме и полностью отражает содержание диссертации.

Каких либо серьезных недостатков при прочтении диссертационной работы и обсуждении результатов не обнаружено. В качестве замечаний можно отметить следующее:

1. В литературном обзоре подробно изложен целый ряд вопросов, детальное изложение которых не вызывает особой необходимости, в частности в главе 1.1.
2. Так как автор убедительно показывает эффективность влияния ПК на протекание физико-химических процессов отверждения и свойств композиционных материалов, а также предполагает химическое взаимодействие в системе, то желательно было бы представить схему процесса.
3. Автор часто упоминает о снижении внутренних напряжений, но не представляет экспериментальных данных прямого изучения величины внутренних напряжений.

Сделанные замечания, в целом, не умаляют научной и практической значимости рассматриваемой диссертационной работы.

Диссертация Лизунова Дениса Александровича «Разработка высокопрочных углепластиков на основе эпоксисодержащих олигомеров» представляет собой завершенную научно-квалификационную работу, полностью соответствующей требованиям п.9 «Положения о порядке

присуждения ученых степеней» (утверждено Постановлением Правительства Российской Федерации от 24.09.2013 №842).

Автор диссертационной работы Лизунов Д.А., несомненно, заслуживает присвоения ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.17.06 - Технология и переработка полимеров и композитов.

Доктор технических наук, профессор,
Заместитель генерального директора
ОАО «Институт Пластмасс им. Г.С. Петрова»
адрес: 111024, г. Москва,
Перовский проезд, д. 35
тел.: 8 (495) 600-08-22

Э.Л. Калиничев

