

## ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу  
**СОПОТОВА Ростислава Игоревича** «Связующие для композиционных материалов на основе эпоксидного олигомера, модифицированного смесями термопластов», представленную на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности:

05.17.06 – Технология и переработка полимеров и композитов

Важным направлением в современной науке и технике является разработка технологий создания композиционных материалов, обладающих новыми улучшенными свойствами. Эффективной технологией производства таких композиций, позволяющей снизить обычно высокие энергетические затраты на это производство, является модификация полимерных материалов. Модификация - это технологический подход, расширяющий спектр материалов, обладающих высокотехнологичными эксплуатационными свойствами. К таким материалам относятся высокопрочные армированные пластики (АП), чаще всего это эпоксидные олигомеры. Благодаря целенаправленной модификации, эти полимеры получили широкое распространение в авиационной, космической промышленности и т.д.

Диссертационная работа Сопотова Ростислава Игоревича посвящена модификации эпоксидного связующего введением теплостойких термопластов, что создает условия для повышения температуры стеклования и ударной вязкости материала. Это является важным технологическим направлением.

В диссертационной работе изучена кинетика структурирования эпоксиаминного связующего, модифицированного термопластами различного строения и смесями этих термопластов; в ней установлена связь между структурой отвержденной композиции и прочностными свойствами материала. В связи с этим исследования, проведенные в работе Сопотова Ростислава Игоревича, являются актуальными и важными. Работа представляет большой интерес тем, что в работе подобраны модификаторы и их соотношение, совместное введение которых в эпоксидный полимер приводит к

повышению температуры стеклования и росту прочностных характеристик связующего. В работе получены данные по определению оптимального соотношения модификаторов в системе для получения матрицы композиционного материала, обладающего повышенными значениями трещиностойкости и прочности на сдвиг, что бесспорно являются важными факторами.

Диссертационная работа Сопотова Р.И. состоит из введения, литературного обзора, трех глав (главы, характеризующей объекты и методы исследования; главы, посвященной описанию экспериментального материала и обсуждению результатов; главы, посвященной практической значимости и реализации полученных в диссертационной работе результатов), выводов, библиографического списка, содержащего 134 наименования. Работа изложена на 190 страницах, содержит 138 рисунков и 20 таблиц.

**Во введении** обоснована актуальность работы, сформулированы ее цель, научная новизна и практическая значимость.

**Литературный обзор** посвящен широкому спектру проблем, связанных с модификацией полимеров и эпоксидных олигомеров в частности. Рассмотрены основы их модификации различными веществами, приведены основные механизмы процессов модификации. Рассмотрена кинетика отверждения, описаны факторы, оказывающие влияние на процесс модификации. Проанализированы механизмы процессов, протекающих в олигомерных композициях в присутствии модификаторов, приводящие к изменению физико-механических параметров.

Материалы литературного обзора позволяют автору выбрать цель и задачи, которые предстояло решить в диссертационной работе.

Цель работы направлена:

- на повышение ударных характеристик и температуры стеклования эпоксидного связующего на основе эпоксидного олигомера ЭД-20 и отвердителя диаминодифенилсульфона за счет модификации его термопластичными полимерами: полисульфоном, полиэфирсульфоном, полиэфиримидом, поликарбонатом и их смесями;

- изучение кинетики процесса образования сетчатого полимера с целью определения оптимальных условий отверждения;
- установление характеристики отвержденной системы и эксплуатационных свойств полученных армированных пластиков.

**Во второй главе** представлены характеристики применяемых исходных материалов, включая исследуемых материалов, методы изготовления образцов и методики проведения экспериментов.

Описаны композиции на основе эпоксидного олигомера ЭД-20 и отвердителя диаминодифенилсульфона, модифицированные полисульфоном (ПСФ), полиэфирсульфоном (ПЭСФ), полиэфиримидом, поликарбонатом и их смесями. Описана методика приготовления армированных пластиков стеклянным волокном РВМН-10-420-80. Описана технология отверждения, кинетику которого изучали методами дифференциальной сканирующей калориметрии на приборе Netzsch DSC 204 F1 Phoenix, динамического механического анализа (ДМА) на крутильном маятнике МК-3, а также вискозиметрическим методом на ротационном вискозиметре с рабочим узлом конус – плоскость. Структуру образца исследовали методом электронной микроскопии. Использовался растровый электронный микроскоп FEI Quanta 600 FEG с системой микроанализа EDAX Trident XM 4. Методом DMA и термомеханическим методом (на консистометре Хепплера) определяли температуру стеклования в процессе отверждения и после полного отверждения. Адгезию исследуемых смесей определяли методом вырыва волокна, равномерного отрыва и сдвига. Консольным методом определяли внутренние напряжения, возникающие в системе в процессе отверждения. Физико-механические свойства (прочность при изгибе, ударная вязкость, прочность при сжатии) связующих определяли по стандартным методикам. Методом намотки получали пластики, которые испытывали на трещиностойкость, а также определяли прочность и модуль при изгибе и сдвиге.

**Третья глава** включает четыре подраздела. В ней излагаются результаты исследования процесса отверждения композиций на основе эпоксидного олигомера ЭД-20, содержится анализ его кинетики, свойств связующих и композиционных материалов на основе модифицированного эпоксидного олигомера.

**Раздел 3.1.** посвящен вискозиметрическим исследованиям. Методом ротационной вискозиметрии были получены зависимости вязкости от времени отверждения при температурах 132, 152 и 172°C.

В работе установлено, для всех изученных систем изменение вязкости от времени отверждения подчиняется экспоненциальному закону.

Зависимости логарифма вязкости от времени спрямляются при температуре отверждения 132, 152 и 172°C для немодифицированной системы и имеет излом на кривой зависимости у системы содержащей 10 м.ч. ПСФ и систем, содержащих ПЭИ. С увеличением концентрации термопласта (ПСФ или ПЭИ), данный излом становится более четким, а для систем, модифицированных ПЭСФ и ПК, излома не наблюдается. Автор диссертации показал, что данный излом свидетельствует о фазовом разделении системы. Анализ микрофотографий модифицированных эпоксидных композиций в момент фазового разделения позволили сделать вывод о его механизме – спиноподобного распада с образованием двух фаз – фазы, обогащенной термопластом, содержащей эпоксидный олигомер и эпоксидная фаза, содержащая термопласт, где фаза, обогащенная термопластом, диспергирована в фазе, обогащенной эпоксидным полимером.

Из зависимостей величины обратной вязкости от времени протекания реакции получены времена гелеобразования. Показано, что эти времена увеличиваются в следствие введения ПСФ, ПЭСФ, и ПЭИ, и уменьшаются у смеси 2,5 м.ч. ПЭИ и 7,5 м.ч. ПК по сравнению с немодифицированной системой. Введение ПК не влияет на величину времени гелеобразования исходной системы.

**Раздел 3.2.** посвящен исследованию процесса отверждения реакционноспособных олигомеров с помощью ДСК. Показано, что с помощью метода ДСК можно оценивать изменения в ходе процесса отверждения, происходящие в системе до и после гелеобразования. Установлено, введение термопластичных модификаторов может ускорять процесс отверждения, а также вызывать появление сетки лабильных физических связей, что приводит к появлению зависимости критической степени превращения от температуры. Начальный этап процесса отверждения описывается уравнением второго порядка, а конечный – уравнением, учитывающим эффект

автоторможения. Показано, что на характерные значения степеней превращения, соответствующие гелеобразованию, фазовому разделению и изменению скорости отверждения, оказывает влияние количество и вид термопластичного модификатора. Важным фактом, полученным в работе Сопотова, является связь резкого возрастания вязкости, приходящегося на момент гелеобразования с начальным ростом динамического модуля упругости. Сравнение зависимостей параметров отверждения, полученных из анализа кинетики процесса методами ротационной вискозиметрии, дифференциальной сканирующей калориметрии и методом динамического механического анализа позволили установить закономерности отверждения и связать их с изменениями прочностных свойств разрабатываемых связующих для композиционных материалов.

**Раздел 3.3.** посвящен изучению свойств связующих, модифицированных термопластичными полимерами, ударной вязкости и прочности при сжатии.

В работе Сопотова Р.И. установлено, что ударная вязкость, прочность при сжатии и температура стеклования системы возрастают с увеличением концентрации модификаторов за исключением ПК. Показано, что прочностные свойства связующего определяются морфологией в частности размером частиц фазы термопластичного полимера.

**Раздел 3.4.** посвящен определению адгезионной прочности системы.

Адгезионная прочность была оценена методом вырыва волокна для различных систем. В работе Сопотов Р.И. показал, что связующее полностью смачивает стеклянную подложку, когезионная прочность материала с ростом концентрации модификатора растет, величина остаточных напряжений возрастает в первые часы процесса отверждения, но остается постоянной в дальнейшем. Важным является тот факт, что с ростом концентрации модификатора адгезионная прочность при вырыве волокна возрастает. При этом наибольшей адгезионной прочностью характеризуется смесь с содержанием 5 м.ч. ПЭИ и 5 м.ч. ПК.

**Раздел 3.5.** Посвящен композиционным материалам, модифицированным термопластами. Были определены прочностные

и теплостойкие характеристики. Трещиностойкость оценивали с помощью модифицированного метода углов.

Важными результатами в работе Сопотова являются наилучшие прочностные и теплостойкие характеристики у системы, модифицированной ПЭИ и смесью ПЭИ с ПК. Исходя из этого, были получены КМ при использовании в качестве связующего ПЭИ, ПК и их смеси. В работе Сопотова для армированных пластиков, полученных мокрой намоткой по безрастворной технологии, была определена прочность при сдвиге композиционных материалов при различных типах нагружения. Показано при динамических нагрузках модифицирование не так эффективно, как при статических. Данные показали, что введение термопластичных полимеров в композиты на основе эпоксидных олигомеров, как правило, приводит к повышению трещиностойкости. Повышение трещиностойкости исследуемых материалов обусловлено крейзообразованием.

Таким образом наиболее важными результатами исследования, которым посвящена диссертационная работа Сопотова Р.И. и которые могут быть использованы в технологическом производстве являются:

- разработка связующих для композиционных материалов на основе олигомера ЭД-20, диаминодифенилсульфона, смесей термопластичных модификаторов с повышенной стойкостью к ударным нагрузкам, трещиностойкостью.

- Введение термопластичных модификаторов ускоряет процесс отверждения, вызывает формирование сетки лабильных физических связей, что приводит к появлению зависимости критической степени превращения от температуры.

- Введение термопластичных модификаторов приводит к снижению остаточных напряжений и повышению адгезионной прочности, повышению ударных характеристик. Оптимальное количество модификатора для эпоксисаминной системы составляют 5 м.ч. ПЭИ и 5 м.ч. ПК, оптимальное количество модификатора для связующего – 11,5 м.ч. ПК.

Основываясь на результатах, представленных в диссертации, можно сделать вывод о преимуществе модифицирования эпоксидных смол термопластичными полимерами с целью повышения ударных

характеристик и теплостойкости системы. Показано, что оптимальные свойства связующего достигаются при использовании смеси термопластов: полиэфиримида (ПЭИ) и поликарбоната (ПК). Расширенные испытания показали, что введение термопластичных модификаторов приводит к увеличению прочностных характеристик композиционных материалов.

Работа отличается значительным объемом экспериментальных данных, полученных с применением современных методов исследования полимеров, воспроизводимостью и сопоставимостью полученных результатов с данными других авторов, что говорит о достоверности полученных результатов.

В диссертационной работе Сопотова Р.И. получены интересные результаты в научной области, рассматривающей закономерности процесса отверждения модифицированной эпоксиаминной композиции; Соотношение между структурой и прочностью исследуемых связующих; результаты испытаний композиционных материалов на основе разработанных связующих.

Данные, полученные в работе Сопотова Р.И. значительно расширяют технологии получения и области применения эпоксидных композиций. Получены новые композиции на основе модифицированных с высокой адгезией к наполнителям, с повышенными физико-механическими показателями. Таким образом, практическая значимость диссертационной работы Сопотова Р.И. не вызывает сомнений.

Научная новизна работы состоит в использовании термопластов и их смесей для модификации системы на основе эпоксидного олигомера ЭД-20, диаминодифенилсульфона и композиций со связующими на их основе.

**В качестве замечаний** можно отметить следующее:

- При исследовании фазового разделения в исследуемых материалах модифицированных эпоксидных композиций, содержащих ПСФ, ПЭИ хотелось бы получить подтверждение фазового состава, например методом ИК-спектроскопии.
- Следует отметить небрежно оформленный автореферат диссертации: например, рис.6 приведены 4 кривые для 4-х

температур, а в подписи представлено описание кривых для пяти температур, аналогично на рис.7 – представлены 3 кривые, а в подписи обозначены – 4. Уравнение (3) на стр. 7 кинетическое уравнение второго порядка имеет показатель три. Следует отметить многочисленные пропуски букв в окончаниях слов на стр. 13-14.

Сделанные замечания не снижают научной и практической значимости рассматриваемой диссертационной работы Сопотова Р.И.

Результаты работы получены на основе исследований, проведенных на высоком научном и техническом уровне с применением современных методов исследования. Автореферат составлен по установленной форме и полностью отражает содержание диссертации.

Диссертация Сопотова Р.И. является самостоятельной законченной научно-квалификационной работой и соответствует требованиям п. 9-14 Положения о порядке присуждения ученых степеней (утверждено постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. № 242) и содержит научно обоснованные технические и технологические решения в области получения композиционных материалов с заданными свойствами на основе эпоксидных олигомеров.

Работа соответствует паспорту специальности 05.17.06 – Технология и переработка полимеров и композитов в пунктах 2. Физико-химические основы технологии получения и переработки полимеров, композитов и изделий на их основе, включающие стадии синтеза полимеров и связующих, смешение и гомогенизацию композиций, изготовление заготовок или изделий, их последующей обработки с целью придания специфических свойств и формы и 3. Физико-химические основы процессов, происходящих в материалах на стадии изготовления изделий, а также их последующей обработки.

Основные результаты изложены в 8 печатных работах: в том числе 5 статей в журналах, из них 3 рекомендованных ВАК, 3 тезисов докладов конференций и симпозиумов.

Диссертационная работа Сопотова Ростислав Игоревич соответствует всем требованиям, предъявляемым ВАК к кандидатским диссертациям.

Автор диссертации Сопотов Ростислав Игоревич достоин присуждения искомой ученой степени кандидата технических наук



по специальности 05.17.06 – Технология и переработка полимеров и композитов.

Официальный оппонент,  
доктор химических наук, профессор, ведущий  
научный сотрудник лаборатории физикохимии  
композиций синтетических и природных  
полимеров Института биохимической физики ШИБРЯЕВА Л.С.  
им. Н.М. Эмануэля РАН

Подпись проф. Л.С. Шибряевой заверяю

Врио ученого секретаря  
И.В.М.



Шибряева Л.С. тел. моб. +7(929)633-90-53  
lyudmila.shibryaeva@yandex.ru  
ведущий научный сотрудник, д.х.н.,  
профессор по специальности  
119334, г. Москва, Ул Косыгина, д.4.  
ФГБУН Институт биохимической физики им. Эмануэля РАН  
(ИБХФ) сайт: [ibcp.chph.ras.ru](http://ibcp.chph.ras.ru)  
тел. / факс +7(495)939-71-86 / +7(499) 135-75-94