



«УТВЕРЖДАЮ»

Директор ИХФ РАН

В.А. Надточенко

## ОТЗЫВ

ведущей организации Института химической физики РАН на диссертационную работу Онучина Дениса Вячеславовича «Реологические и физико-механические свойства фосфазенсодержащих эпоксидных олигомеров», представленную на соискание учёной степени кандидата химических наук по специальностям 05.17.06 – Технология и переработка полимеров и композитов и 02.00.06 –

Высокомолекулярные соединения

Проблема повышения качества полимерных клеёв и заливочных материалов – одно из важных направлений современной технологии. Один из способов улучшения свойств полимерных материалов – их модификация резакционноспособными олигомерами, в частности эпоксифосфазенами. Применение эпоксифосфазенов позволяет повысить механические характеристики полимерных материалов, их тепло- и термостойкость. В диссертационной работе Д.В. Онучина исследовано влияние двух типов эпоксифосфазенов на свойства эпоксидного клея холодного отверждения. Актуальность работы не вызывает сомнений.

Диссертация включает в себя введение, наглядно показывающее актуальность предпринятого исследования; обзор литературы, посвящённый рассмотрению kleевых материалов на основе эпоксидных олигомеров; раздел, в котором изложены результаты экспериментов и их обсуждение; выводы; библиографический список из 122 наименований. Диссертация изложена на 122 страницах машинописного текста, включая 28 рисунков и 17 таблиц.

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

Работа содержит достаточно подробный литературный обзор, заканчивающийся вполне обоснованной постановкой цели и задачи исследования.

В пятом разделе описаны исследуемые материалы и методы исследования. Широта применяемых методик, в числе которых дифференциальная сканирующая калориметрия, вискозиметрия, динамический механический анализ, определение температуры стеклования, адгезии и прочностных характеристик клеевых соединений, позволяет не сомневаться в достоверности полученных автором результатов.

Клеевые материалы на основе эпоксидных смол получили широкое распространение в различных отраслях промышленности. В настоящее время перед создателями таких материалов стоит задача повышения их физико-механических характеристик, прежде всего – прочности и теплостойкости. В работе Онучина Д.В. предложено использовать для достижения этого модификация эпоксидных kleев эпоксициклофосфазенами.

Собственно экспериментальная часть работы Онучина Д.В. состоит из разделов, посвящённых подробному исследованию кинетических закономерностей отверждения композиций, содержащих эпоксициклофосфазен, при различных условиях, изучению влияния различных параметров на теплостойкость и прочностные характеристики самих kleёв и клеевых соединений.

В первой части обсуждения результатов работы представлены результаты исследования влияния арилоксиэпоксициклофосфазена (ЭЦФ-1) на адгезионную прочность при сдвиге и ударную вязкость клеевых композиций. Установлено, что оптимальные свойства клеевой композиции наблюдаются при содержании модификатора 10 мас.ч.

Далее приводятся результаты изучения процессов отверждения исследуемой композиции в присутствии ЭЦФ-1. Определено влияние модификатора на константу нарастания вязкости и время гелеобразования, при

помощи уравнения Малкина-Куличихина оценено влияние содержания эпоксифосфазена на стадии процесса гелеобразования.

Методом дифференциальной сканирующей калориметрии установлено, что процесс отверждения может быть описан уравнением второго порядка на первой стадии процесса, а после перехода процесса в диффузионную область – уравнением, учитывающим эффект автоторможения. Получены зависимости между вязкостью и степенью превращения исследуемых материалов, показано, что на эту зависимость оказывает влияние образование сетки с лабильными физическими связями. Всё это составляет научную новизну работы.

Д.В. Онучиным был синтезирован диановый фосфазенсодержащий эпоксидный олигомер (ЭЦФ-2), который получается по более простой схеме, чем ЭЦФ-1.

Во второй части обсуждения результатов работы приведены данные по влиянию ЭЦФ-2 на адгезионную прочность соединений ЭД-20+Л2+ЭЦФ-2 – металл при сдвиге и равномерном отрыве, на остаточные напряжения, а также на прочность при растяжении и температуру стеклования исследуемого клея. Установлено, что введение ЭЦФ-2 не приводит к повышению механических характеристик клея (относительно смолы, модифицированной ЭЦФ-1), однако, оптимальные содержания ЭЦФ-2 ниже, чем ЭЦФ-1, что делает его применение более целесообразным.

Испытания разработанных материалов проводились в Центральной заводской лаборатории АО «Авангард» (Корпорация ТРВ). Установлено положительное влияние модификаторов на физико-механические свойства и теплостойкость эпоксидных полимеров, а также перспективность использования данного материала для производства крупногабаритных изделий ответственного назначения из стеклопластика. Практическая значимость работы не вызывает сомнений. Она подтверждается также патентом, полученным автором.

Следует отметить и некоторые недостатки представленной работы:

1. Не было исследовано влияние эпоксидианового циклофосфазена на реохимическую отверждения композиции.
2. Неудачно сформулирован вывод 1.
3. Отсутствует описание методики, используемой для определения адгезионной прочности при сдвиге.
4. Имеется целый ряд опечаток, в том числе – при оформлении рисунков, подписей к ним и при написании формул.
5. При количественной оценке прочностных характеристик не приводятся интервалы значений определяемых величин.

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

Работа соответствует паспорту специальности 02.00.06  
Высокомолекулярные соединения в области исследований часть 7. Физические состояния и фазовые переходы в высокомолекулярных соединениях. Реология полимеров и композитов и 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.

Результаты диссертации достаточно полно опубликованы, в том числе в 3-х журналах из списка ВАК: две статьи отражают химическую часть (журнал «Высокомолекулярные соединения»), а статья в журнале «Пластические массы» и патент – технологическую.

Автореферат и 9 публикаций соответствуют основному содержанию диссертации.

Результаты работы могут быть использованы специалистами, работающими в области получения волокон и композиционных материалов. С

работой следует ознакомить ОАО «Институт пластмасс» им. Г.С. Петрова, Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), АО «Авангард» (Корпорация ТРВ), ФГУП ВИАМ, ОАО «ЦНИИСМ», г. Хотьково, ФГУП «Федеральный центр двойных технологий «Союз».

Отзыв рассмотрен и утверждён на расширенном семинаре Лаборатории армированных пластиков ИХФ РАН 16 апреля 2018 г.

Диссертация Онучина Дениса Вячеславовича на тему «Реологические и физико-механические свойства фосфазенсодержащих эпоксидных олигомеров», является законченной научно-квалификационной работой, соответствующей требованиям п. 9-14 «Положения о присуждении учёных степеней», утверждённого постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 года № 842 и Высшей Аттестационной Комиссии, предъявляемым к кандидатским диссертациям, в которой в результате выполненных исследований решена актуальная научно-техническая задача создания эпоксидных композиций «холодного» отверждения, отличающихся значительно улучшенными технологическими и эксплуатационными характеристиками в сравнении с традиционными композициями, а её автор Онучин Денис Вячеславович заслуживает присуждения искомой степени кандидата химических наук по специальностям 05.17.06 – Технология и переработка полимеров и композитов и 02.00.06 – Высокомолекулярные соединения.

Заведующий лабораторией армированных  
пластиков ИХФ РАН, д.т.н.

А.М. Куперман

Главный научный сотрудник,  
д.ф.-м.н.

Ю.А. Горбаткина