

## **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 работы.** Областью исследований, представленной в диссертационной работе Онучина Д.В., является химическая технология новых эпоксидных олигомеров, модифицированных фосфазенами. Модификация эпоксидных связующих является перспективным и эффективным способом, используемым при разработке новых клеевых и композиционных материалов, в том числе для высокоответственных областей применения. Целью диссертации явилось изучение влияния эпоксифосфазенов на физико-механические характеристики эпоксидной композиции холодного отверждения и установление кинетики основных закономерностей отверждения указанных композиций, оценка влияния наличия и количества фосфазеновых структур в отверждаемых системах на закономерности формирования сетчатой структуры в конечных композиционных материалах. Известно, что композиции на основе фосфазенсодержащих эпоксидные смол обладают повышенной негорючестью, и физико-механическими свойствами. Однако в мировой и отечественной научной и патентной литературе фосфазены в применении к полимерным композициям рассматриваются исключительно в качестве добавки, понижающей горючесть, а прочие эффекты, возникающие при такой модификации практически не исследованы, в том числе никак не исследовалось влияние их на кинетику отверждения и физико-механические свойства. Кроме того, методы синтеза, использованные для получения

эпоксифосфазеновых модификаторов, примененных в данной работе, были значительно усовершенствованы в технологическом плане по сравнению с описанными ранее. Поэтому тематика настоящей диссертации является весьма актуальной.

**Структура и содержание работы.** Диссертация изложена на 122 страницах, содержит 28 рисунков, 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 приведено обоснование и выбор цели исследования, задачи диссертационной работы, описана ее актуальность и научная новизна.

Достаточно подробный литературный обзор современной научно-технической и патентной литературы посвящен эпоксидным композициям, включая способы их модификации и исследования их свойств. В обзоре приведен большой объем информации, касающийся особенностей применения и характеристик коммерчески-доступных термореактивных смол, в том числе эпоксидных олигомеров, используемых в качестве компонентов клеевых композиций. Подробно описаны особенности отверждения эпоксидных олигомеров. Обзор завершается вполне справедливым выводом о перспективности и актуальности выбранного направления исследований.

Диссертация Онучина Д.В. выполнена на высоком уровне с применением современных физико-химических методов исследования, поэтому достоверность полученных экспериментальных данных не вызывает сомнений.

В экспериментальной части приведены характеристики исходных компонентов и описаны методики проведенных экспериментов, синтезов и анализа полученных продуктов. Перечень методик, использованных для исследования процесса отверждения, в числе которых дифференциальная



сканирующая калориметрия, вискозиметрия, динамический механический анализ, определение температуры стеклования, адгезии и прочностных характеристик клеевых соединений, позволяет сделать вывод о достоверности полученных автором результатов.

В качестве модификаторов промышленного эпоксидного олигомера ЭД-20 были использованы синтезированные автором эпоксифосфазены. Модификатор 1 представлял собой смесь циклических гомологов олиго-(4-глицидил-2-метоксифеноксид)циклофосфазена с молекулярной массой 1000 – 3000 и содержанием эпоксидных групп 16.5%. Модификатор 2 – диановые эпоксифосфазенсодержащие эпоксидные олигомеры с молекулярной массой фосфазеновой фракции 1000-1800 и содержанием эпоксидных групп 18,5%. Для последнего также предложен оптимизированный по сравнению с описанным в литературе способ синтеза.

Основной частью работы является комплексное исследование различными методами кинетики процесса отверждения модифицированных различными количествами эпоксициклофосфазеновых олигомеров и нанонаполнителем, а также исследование свойств полученных клеевых материалов.

**Практическая значимость** диссертации не вызывает сомнений. Помимо положительных результатов исследований механических свойств ненаполненных композиций, испытания разработанных композиций проводились также на предприятии АО «Авангард» (Корпорация «Тактические ракетные вооружения») при непосредственном участии автора. Испытания физико-механических свойств как ненаполненных композиций, так и армированных стекловолокном материалов показали их повышенные механические свойства и теплостойкость в сравнении с существующим аналогами. Полученные стеклопластики перспективны для производства крупногабаритных изделий ответственного назначения. Новизна и практическая применимость работы также подтверждена

полученным автором патентом РФ 2639708 «Фосфазенсодержащая эпоксидная смола и способ ее получения».

Автором впервые выполнено комплексное исследование влияние присутствия модификаторов эпокси фосфазенов как на процесс отверждения эпоксидно-аминных композиций, так и на их физико-механические свойства в отвержденном состоянии. К числу основных результатов работы стоит отнести:

- 1) Реокинетическим, калориметрическим методами и методом динамического механического анализа исследованы процессы низкотемпературного отверждения эпоксидной смолы ЭД-20, модифицированной 5-30 мас. % олигомеров эпокси фосфазенов на основе эвгенольных арилокси фосфазенов. Установлено повышение вязкости модифицированных фосфазенами эпоксидных композиций и одновременный рост констант скоростей процесса отверждения с увеличением содержания модификатора до 20 мас. %.
- 2) Методом дифференциальной сканирующей калориметрии выявлено наличие в процессе отверждения модифицированных систем стадии автоторможения, момент начала которой смещается в область меньших конверсий с увеличением содержания модификатора.
- 3) Подтверждено протекание отверждения через стадии роста линейных молекул олигомера, образование физической сетки зацеплений, микрогелеобразования и стадию образования трехмерного полимера.
- 4) Определены характеристические времена указанных стадий, длительность которых уменьшается с повышением температуры и содержания фосфазенового модификатора.



- 5) Изучен механизм влияния компонентов и оптимизированы эпоксидные композиции, содержащие фосфазенсодержащие олигомеры.
- 6) Показана применимость к анализу процессов отверждения, модифицированных фосфазенами композиций на основе эпоксидной смолы ЭД-20 существующих подходов. Выявленные закономерности отверждения фосфазенсодержащих эпоксидных композиций могут быть рекомендованы для создания оптимальных режимов их переработки существующими методами.
- 7) Предложен оптимизированный способ синтеза дианового фосфазенсодержащего эпоксидного олигомера, который, во-первых, допускает масштабирование до опытно-промышленной установки, а во-вторых – позволяет получить продукт с большим выходом и меньшим содержанием хлора.

Все перечисленное составляет научную новизну работы и теоретическую значимость работы Д.В. Онучина.

Данная диссертация 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 наличие опечаток и неточностей в оформлении.

Кроме того, по имеются замечания по материалам диссертации:

- 1) Большая часть работы посвящена системам, модифицированным продуктами эпоксидирования эвгенольных производных хлорциклофосфазенов (модификатор 1), а реокинетические свойства систем, модифицированных диановыми эпоксифосфазенами (модификатор 2), остались неописанными, хотя последние и оказались эффективны при более малых концентрациях.
- 2) Также отсутствуют данные о температуре стеклования систем, содержащих модификатор 1, хотя для них же имеются данные ДМА.
- 3) К сожалению, автор рассматривает исключительно системы «холодного» отверждения и только один вид отвердителя (полиамидоамин марки Л-20), в то время как значительная часть композиций высокоответственного назначения отверждают при повышенных температурах с использованием ароматических аминов или ангидридов ди- и поликарбоновых кислот в качестве отвердителей.
- 4) В работе анонсирована совместная модификация эпоксидной смолы нитридом бора и эпоксифосфазеном, однако приводимые экспериментальные данные носят обрывочный характер. Неясен общий результат введения нитрида бора в подобные композиции.

Однако сделанные замечания не снижают общее хорошее впечатление о сделанной работе и не умаляют ее научной и практической значимости.

Диссертантом выполнено большое по объему и оригинальное по постановке исследование. Получены новые результаты об особенностях отверждения фосфазенсодержащих эпоксидных олигомеров. Представленная работа выполнена на хорошем теоретическом и

экспериментальном уровне, она соответствует паспортам специальностей 05.17.06 «Технология и переработка полимеров и композитов» в части 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», утвержденного 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».

Официальный оппонент  
Кандидат химических наук  
Антонов Сергей Вячеславович,  
Заместитель директора ИНХС  
РАН

Адрес места работы:  
119991, ГСП-1, Москва, Ленинский проспект, 29  
Телефон: (495) 647-59-27, доб. 219

Подпись С.В. Антонова заверяю

Ученый секретарь ИНХС РАН  
к.х.н. И.С. Калашникова



*03 мая 2018 г.*