

ОТЗЫВ

**Официального оппонента Олиховой Юлии Викторовны
на диссертационную работу Мосиюк Виктории Николаевны
«Теплостойкое эпоксибисмалеимидное связующее с повышенной
трещиностойкостью для изготовления полимерных композиционных
материалов по безавтоклавным технологиям формования»,
представленную на соискание ученой степени кандидата технических
наук по специальности 2.6.17 – Материаловедение**

Актуальность диссертационной работы

Теплостойкие связующие чрезвычайно востребованы при изготовлении конструкционных полимерных композиционных материалов (ПКМ) и изделий, применяемых в авиационно-космической и других отраслях. Особое внимание уделяется в настоящее время разработке связующих, пригодных для получения изделий по безавтоклавным технологиям формования, позволяющим изготавливать крупногабаритные изделия высокого качества при меньшей, по сравнению с автоклавными технологиями, трудоемкости и стоимости продукции. Перспективным направлением использования ПКМ является их применение в формующей оснастке, за счет близости коэффициентов линейного теплового расширения с формуемыми композитными деталями, способствующей повышению точности их размеров и геометрических форм. В этом отношении диссертация Мосиюк В.Н., посвященная разработке рецептур эпоксибисмалеимидных связующих и получению на их основе тепло-, термо- и трещиностойких ПКМ различного назначения, не уступающих по уровню прочностных и теплофизических свойств зарубежным аналогам, является, безусловно, актуальной.

Анализ содержания, оформления работы и ее завершенность.

Структура диссертации В.Н. Мосиюк является традиционной и соответствует требованиям ВАК РФ. Диссертационная работа изложена на 118 страницах машинописного текста и состоит из введения, пяти глав, заключения, списка цитируемых литературных источников из 64 наименований, содержит 61 рисунок и 26 таблиц.

Во **введении** автор обосновал актуальность темы диссертационной работы, сформулировал ее цель и задачи, научную новизну и практическую значимость, представил положения, выносимые на защиту, а также привел перечень научных конференций, на которых работа была апробирована.

Литературный обзор (**первая глава**) посвящен обзору связующих, применяемых при производстве ПКМ; возможностям модификации эпоксидных смол; рассмотрению параметров, характеризующих межслоевую трещиностойкость слоистых ПКМ; систематизации применяемых технологий

безавтоклавного формования, позволяющих получать качественные крупногабаритные композитные изделия.

Литературный обзор соответствует теме исследования, однако список цитируемых источников недостаточно полно отражает исследования последних лет: имеются ссылки всего на 7 публикаций, относящихся к периоду 2019-2024 г.г., в пяти из которых В.Н. Мосиук является соавтором.

Во *второй главе* приведена характеристика объектов и методов исследования. В качестве объектов исследования выбраны эпоксидные смолы ЭПАФ, ЭХД, ЭН-6 и ЭД-22, различающиеся строением, функциональностью и содержанием эпоксидных групп. Отверждение осуществляли диаминодифенилсульфоном (ДДС) и комплексом трехфтористого бора с бензиламином (УП 605/3). Модификатором служил N,N'-гексаметиленбисмалеимид (ГМБМИ), однако его свойства не приведены в диссертации. ПКМ получали, используя стеклянную конструкционную ткань Т-10-14.

При выполнении работы использовались современные методы и методики исследования, среди которых оптическая и электронная микроскопия, дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК), динамический механический, термомеханический и термогравиметрический анализ, ИК-спектроскопия и ротационная вискозиметрия. Определены плотность, компонентный состав, коэффициент линейного теплового расширения, показатели трещиностойкости, электрические и механические свойства разработанных материалов, проведен ряд других испытаний.

В *третьей главе* представлены результаты разработки и исследований теплостойкого расплавного эпоксибисмалеимидного связующего. По результатам исследования более 50 композиций, в результате сопоставления теплостойкости и параметров отверждения оптимизирован состав связующего, содержащего эпоксидные смолы ЭХД и ЭПАФ, ГМБМИ и ДДС (ТЭИС-53), термостойкость которого составляет ~320 °С. Реологические исследования разработанного связующего способствовали оптимизации режима отверждения. Для подтверждения предположения об образовании взаимопроникающих сеток проведены исследования методами ИК-спектроскопии, электронной микроскопии, ДСК, а также диэлектрический анализ. Установлено, что по теплостойкости и прочности при изгибе разработанное связующее не уступает зарубежным аналогам, а по трещиностойкости превосходит зарубежные эпоксидные и бисмалеимидные связующие.

В *четвертой главе* рассматривается возможность получения ПКМ на основе разработанного эпоксибисмалеимидного связующего ТЭИС-53 и ткани Т-10-14 по трем безавтоклавным технологиям формования с применением

ступенчатого температурно-временного режима отверждения. На первом этапе проведена оценка смачивающей способности связующим стеклоткани. Установлено, что при повышении температуры от 80 до 100 °С краевой угол смачивания стеклянных моноволокон разработанным связующим снижается с ~46 до ~24°. Путем нанесения пленки разработанного связующего на ткань получены препреги и исследованы их реологические свойства. Изготовленные препреги были использованы для получения ПКМ по технологиям вакуумного и дифференциального вакуумного формования. Оптимизированы схемы выкладки и режимы формования для получения ПКМ с низкой пористостью.

Установлено влияние давления уплотнения сухих пакетов из восьми однонаправленных слоев ткани Т-10-14 на их толщину и относительное объемное содержание волокна, что способствовало выбору избыточного давления при получении ПКМ методом пропитки под давлением.

Сравнение свойств стеклопластиков, полученных по трем технологиям формования, показало, что прочность при сжатии сопоставима, а при изгибе – превосходит свойства зарубежных аналогов. При этом значения данных показателей снижаются не более, чем на 25 % при температурах 180 и 200 °С.

Пятая глава посвящена рассмотрению возможностей практического применения разработанных композиционных материалов на основе связующего ТЭИС-53 для изготовления оснастки для производства изделий из стекло- и углепластиков.

В **заключении** обобщены основные результаты исследований. Приведенные экспериментальные данные и сделанные выводы свидетельствуют о достижении поставленной цели и решении сформулированных задач исследования.

Диссертационная работа Мосиюк В.Н. отвечает предъявляемым требованиям по качеству оформления. Представленный в диссертации материал логично структурирован, изложен технически грамотно, оформлен в полном соответствии с требованиями, предъявляемыми к диссертациям на соискание ученой степени кандидата технических наук. Автореферат изложен в объеме, достаточном для понимания существа проведенных исследований, и оформлен в соответствии с предъявляемыми требованиями.

Публикации по теме диссертации

Основное содержание диссертационной работы отражено в 7 работах, среди которых 4 публикации в журналах, включенных в перечень ВАК, 1 статья в научном журнале (на английском языке) и 2 патента.

Степень обоснованности результатов, выводов и рекомендаций, сформулированных в диссертации

Достоверность и обоснованность полученных результатов рецензируемой работы не вызывает сомнений, поскольку подтверждается

использованием метрологически аттестованного современного оборудования при проведении всесторонних исследований большого количества образцов, а также статистической обработкой значительного объема экспериментальных данных. Результаты проведенных исследований не противоречат основным положениям физико-химии полимеров.

Научная новизна диссертации:

Научная новизна диссертационной работы заключается в разработке термореактивного эпоксибисмалеимидного связующего для высокотемпературных полимерных композитов (патент РФ № 2587169 «Состав эпоксибисмалеимидной смолы и способ ее получения»); проведении исследований, показавших, что в разработанном связующем не происходит химического взаимодействия между эпоксидным и бисмалеимидным олигомерами; установлении показателей формования и температурно-временных режимов отверждения при изготовлении ПКМ по трем безавтоклавным технологиям.

Практическая значимость полученных результатов работы определяется тем, что автором разработано теплостойкое расплавное эпоксибисмалеимидное связующее с рабочей температурой до 200 °С, на которое разработан комплект технологической документации; разработаны режимы и технологические инструкции на безавтоклавное формование ПКМ по трем технологиям; на основе эпоксибисмалеимидного связующего изготовлены стеклопластики с пониженной пористостью, изучены их структура и физико-механические свойства; экспериментально апробировано их применение в качестве конструкционного материала оснастки. На изготовленную оснастку получен патент РФ № 2720312 «Способ изготовления композитной формообразующей оснастки для формования изделий из полимерных композиционных материалов».

По диссертационной работе имеются **замечания**, в частности:

1. В главе 2 «Объекты и методы исследования» отсутствуют свойства ГМБМИ, температурно-временной режим и способ приготовления связующего ТЭИС-53. Не приведены марки приборов (ТМА-, ДСК-анализаторов, вискоанализатора и других), что является общепринятой практикой; не для всех методик указаны режимы испытаний. Это затрудняет понимание того, насколько корректны результаты исследований и, в частности, определение вязкости препрегов на вискоанализаторе в режиме сдвига. Как правило, приборы (реометры), способные работать в осцилляционном режиме и определять комплексную вязкость, модули упругости и потерь образцов, предназначены для изучения вязких и вязкоупругих свойств жидкостей и умеренно наполненных систем с дисперсными наполнителями, но не волокнистых композитов. Артефакты,

наблюдаемые на рис. 42-46 (стр. 78—83) при временах, меньших времени гелеобразования, по-видимому, связаны с влиянием стеклоткани (шероховатостью и проскальзыванием образца).

2. В работе отсутствует информация о том, как рассчитывалось содержание отвердителя в связующих (табл. 9, стр. 51-52). При сопоставлении свойств связующих ТЭИС-53 и ТЭИС-54, различающихся содержанием отвердителя (33,1 и 55,1 масс. ч. соответственно) неясно, чем обусловлен выбор количества вводимого отвердителя, а также, чем объясняется более высокая теплостойкость связующего, содержащего меньшее количество ДДС (табл. 10, стр. 54).

3. В главе 3.1.3 автор приводит данные ИК-Фурье-спектроскопии в поддержку гипотезы об образовании взаимопроникающих сеток в связующем ТЭИС-53, предполагая при этом гомоконденсацию ГМБМИ (стр. 64). При этом не учитывается, что, во-первых, реакция сополимеризации бисмалеимидов с диаминами известна из литературы. С учетом этой реакции, в процессе отверждения разработанного связующего возможно образование общей пространственно-сшитой сетки за счет реакций отвердителя как с эпоксидными смолами, так и с ГМБМИ. Для исключения этой возможности следовало дополнительно снять и проанализировать ИК-спектр смеси ГМБМИ с ДДС при температурах, рекомендованных автором для отверждения разработанного связующего. Во-вторых, в табл. 9 (стр. 51) указано, что для отверждения смеси смол ЭХД и ЭПАФ, взятых в соотношении 70:30 масс. ч. требуется 41 масс. ч. ДДС (связующее ТЭИС-4-2). Следовательно, в связующем ТЭИС-54, в котором эти смолы содержатся в том же соотношении (стр. 52), имеется избыток отвердителя (~10,1 масс. ч.). Вместе с тем, в табл. 10 (стр. 54) показано значительное увеличение теплового эффекта при отверждении связующего ТЭИС-54, что может быть обусловлено, в том числе, и реакцией сополимеризации ГМБМИ с ДДС, находящемся в избытке.

4. В табл. 20 (стр. 89) приведены свойства образцов ПКМ, полученных методом дифференциального вакуумного формования по семи режимам (в которых варьируется четыре показателя из восьми) и с использованием двух схем выкладки пакетов. На основании представленных данных автор делает вывод об оптимальности режима № 3, по которому был получен всего один из восемнадцати исследованных образцов, который был изготовлен только по схеме выкладки 1. Насколько обоснован подобный вывод, если содержание связующего в восьми исследованных образцах, полученных по схеме выкладки 1, варьируется от 31,2 до 43,5 масс. % и не коррелируется ни с оттоком связующего (в масс. %), ни с содержанием пор в ПКМ.

5. На стр. 92 приведено уравнение (3), отражающее зависимость объемного содержания волокон ткани Т-10-14 от давления уплотнения, однако в табл. 22 (стр. 93), где приведены значения параметров, входящих в это уравнение, имеются ошибки: значение $\varphi_{в(0)}$ должно быть равно не 0,37, а 37 (вернее, 36,8, как в табл. 21 на стр. 92), а константа c должна иметь размерность не МПа^{-n} , а $(\text{кгс/см}^2)^{-n}$. При этих условиях зависимость, приведенная на рис. 51 (стр. 93) линеаризуется и будет отражать данные таблицы 21.

6. В табл. 21, 24 и 25, на рис. 53-56 отсутствуют доверительные интервалы.

7. С использованием препрега на основе разработанного эпоксибисмалеимидного связующего была изготовлена формующая оснастка для изделий из стекло- и углепластиков, представляющая собой сложную по форме, многослойную систему, состоящую из трех слоев композитов с различной структурой и теплофизическими свойствами (препрег на основе ТЭИС-53, сотовая панель ССП-1-8Э, препрег на основе ЭНБФ), склеенных клеевой пленкой ВК-36. На стр. 105 В.Н. Мосиук указывает на то, что применение оснастки «позволяет увеличить ресурс оснастки, ее герметичность, уменьшить потребности в периодическом ремонте формообразующей поверхности». Однако никаких исследований, способных подтвердить герметичность оснастки и повышение ресурса ее эксплуатации, автор не приводит. В работе также отсутствуют исследования, направленные на изучение совместной работы различных слоев оснастки при ее изготовлении и в условиях действия напряжений, возникающих при производстве изделий (например, межслоевой прочности и трещиностойкости, внутренних напряжений и иных свойств).

Указанные замечания не уменьшают значимости работы и не снижают положительную оценку диссертации в целом.

Заключение о соответствии диссертации критериям, установленным «Положением о порядке присуждения ученых степеней»

Диссертация Мосиук Виктории Николаевны «Теплостойкое эпоксибисмалеимидное связующее с повышенной трещиностойкостью для изготовления полимерных композиционных материалов по безавтоклавным технологиям формования» соответствует специальности 2.6.17 – Материаловедение и представляет законченную научно-квалификационную работу, в которой изложены новые научно-обоснованные технические и технологические решения, направленные на создание и совершенствование тепло-, термо- и трещиностойких материалов, пригодных для применения в качестве формующей оснастки при создании изделий из полимерных

композитов, что имеет существенное значение для развития целого ряда отраслей.

По своей актуальности, научной новизне, уровню выполнения, объему, научной и практической значимости полученных результатов диссертационная работа «Теплостойкое эпоксибисмалеимидное связующее с повышенной трещиностойкостью для изготовления полимерных композиционных материалов по безавтоклавным технологиям формования» полностью соответствует требованиям пунктов 9-14 Постановления Правительства РФ от 24.09.2013 № 842 «О порядке присуждения ученых степеней» (в актуальной редакции), предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук, а ее автор, Мосиюк Виктория Николаевна, заслуживает присуждения искомой ученой степени кандидата технических наук по специальности 2.6.17 – Материаловедение.

Официальный оппонент,
кандидат технических наук,
(специальность 05.17.06 - Технология и
переработка полимеров и композитов)
доцент, доцент кафедры технологии
переработки пластмасс федерального
государственного бюджетного
образовательного учреждения высшего
образования «Российский химико-
технологический университет имени
Д.И. Менделеева»



Олихова Юлия Викторовна

« 04 » 10 2024 г.

125047, г. Москва, Миусская пл., 9
e-mail: olikhova.i.v@muctr.ru
Тел. +7(499)978-9796

Подпись Олиховой Ю.В. заверяю

Проректор по молодежной политике,
воспитательной и социальной работе
ФБГОУ ВО «Российский химико-технологический
университет имени Д.И. Менделеева»
д.х.н., профессор



С.Н. Филатов