

Минобрнауки России



Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт физической химии и электрохимии
им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук
(ИФХЭ РАН)

Ленинский проспект, д. 31, корп. 4. Москва. 119071.

Тел. (495) 955-46-01; Факс: (495) 952-53-08; E-mail: dir@phyche.ac.ru;

<http://www.phyche.ac.ru>

ОКПО 02699292; ОГРН 1037739294230; ИНН/КПП 7725046608/772501001

УТВЕРЖДАЮ



Директор ИФХЭ РАН
чл.-корр. Буряк А.К.

«26» января 2024 г.

ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

Федерального государственного бюджетного учреждения науки
Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина
Российской академии наук

на диссертационную работу

Петровой Туяры Валерьевны

**«НИЗКОВЯЗКИЕ ЭПОКСИ-ПОЛИМЕРНЫЕ СВЯЗУЮЩИЕ ДЛЯ
НАМОТОЧНЫХ АРМИРОВАННЫХ ПЛАСТИКОВ С ПОВЫШЕННОЙ
ТРЕЩИНОСТОЙКОСТЬЮ»,**

представленную на соискание ученой степени кандидата технических наук
по специальности 1.4.7 – Высокомолекулярные соединения

Актуальность темы выполненной работы

Диссертационная работа Петровой Туяры Валерьевны посвящена решению задачи получения армированных пластиков на основе эпоксидных матриц с повышенной трещиностойкостью. В литературе описано несколько способов увеличения трещиностойкости эпоксидных матриц и армированных пластиков на их основе. К наиболее эффективному способу повышения

устойчивости материалов к росту трещины следует отнести модифицирование эпоксидных смол теплостойкими термопластами. При этом наблюдается значительное (до нескольких раз) увеличение трещиностойкости эпоксидных матриц без снижения их теплостойкости. Такое значительное увеличение устойчивости к росту трещины прежде всего связано со структурой модифицированных матриц, которая образуется в процессе фазового распада, вызванного их отверждением. При этом на первый план выходит направленное регулирование процесса получения матриц с заданной структурой, способной наиболее эффективно рассеивать энергию при распространении трещины. Однако при модифицировании эпоксидных связующих термопластами наблюдается значительный рост вязкости связующих, что значительно осложняет процесс переработки таких смесей при формовании армированных пластиков. Наиболее простой способ снижения вязкости эпоксиполимерных композиций заключается в добавлении растворителей, которые приводят к образованию дефектов в получаемом изделии, что снижает их физико-механические свойства. С точки зрения технологии переработки смесевых связующих наиболее приемлемо введение активных разбавителей в эпоксиполимерные матрицы, которые, в отличие от летучих растворителей, не образуют пор. Кроме этого, введение активных разбавителей можно рассматривать как дополнительный способ регулирования структуры эпоксиполимерных матриц. Следует отметить, что в литературе мало исследований, посвященных системам эпоксидный олигомер–термопласт–активный разбавитель, включающих все этапы создания армированных пластиков с повышенной трещиностойкостью. В связи с этим диссертационная работа Петровой Т.В., посвященная исследованию смесевых эпоксидных связующих, модифицированных активными разбавителями, и включающая последовательное получение и исследование свойств связующих, матриц и армированных пластиков, а также механизмов их разрушения весьма актуальна. Стоит отметить, что не все активные разбавители совместимы с эпокси-полисульфоновыми

системами вследствие фазового распада многокомпонентной системы в процессе приготовления связующего, что ухудшает процесс переработки. В работе в качестве активного разбавителя был выбран фурфурилглицидиловый эфир. Показано, что компоненты смеси совместимы в температурах переработки связующего.

Содержание диссертационной работы

Диссертационная работа изложена на 153 страницах, содержит 30 формул, 22 таблицы, 51 рисунок, 130 цитируемой литературы. Работа состоит из введения, семи глав, заключения, списка сокращений и использованной литературы.

Во введении приводится актуальность и научная новизна темы исследования, сформулированы цель и задачи, обоснованы теоретическая и практическая значимость работы, описаны методология и методы исследования, перечислены положения, выносимые на защиту. Также приводится степень достоверности результатов, личный вклад автора, апробация результатов, объем и структура работы.

Первая глава диссертационной работы содержит литературный обзор. В обзоре рассмотрены способы повышения трещиностойкости матриц и армированных пластиков, после анализа которых выбран наиболее эффективный способ увеличения трещиностойкости эпоксидных матриц – модифицирование теплостойкими термопластами. Рассмотрены механизмы разрушения матриц на основе смесей эпоксидный олигомер – термопласт и армированных пластиков. Проанализированы проблемы, связанные с переработкой смесевых связующих. Литературный обзор составлен логично и обосновывает цель и задачи работы.

Во второй главе приведена экспериментальная часть диссертационной работы. В ней описаны использованные компоненты связующего, армированных пластиков и их свойства. Приведены методы получения модифицированных связующих, матриц и однонаправленных армированных

пластиков на их основе. Подробно написаны методы испытаний, включающие все этапы создания армированных пластиков.

В третьей главе на основе экспериментальных исследований совместимости активных разбавителей со смесью эпоксидный олигомер – полисульфон обоснован выбор фурфурилглицидилового эфира в качестве модификатора для эпоксиполимерной системы. При этом показано, что компоненты смеси совместимы во всем температурном диапазоне переработки гибридных связующих. Получены зависимости вязкости эпоксиполисульфоновых смесей от температуры при разном содержании активного разбавителя. Установлено, что добавление активного разбавителя снижает температуру переработки смесей в среднем на 20 °С. Определены оптимальные температурные диапазоны для изготовления однонаправленных армированных пластиков методом намотки.

В четвертой главе приведены исследования свойств эпоксидных матриц, содержащих полисульфон и активный разбавитель. Методом динамического механического анализа получены зависимости тангенса угла механических потерь от температуры для разных эпоксиполисульфоновых композиций, модифицированных фурфурилглицидиловым эфиром. Показано, что введение активного разбавителя в эпоксиполисульфовую матрицу приводит к пластификации фазы, обогащенной эпоксидным олигомером. Однако температура стеклования модифицированных матриц, определенная методом ДСК, несколько увеличивается. Показана эффективность выбранного способа увеличения сопротивления материала росту трещины: трещиностойкость эпоксидных матриц при добавлении полисульфона и активного разбавителя увеличена примерно в три раза по сравнению с немодифицированной матрицей.

В пятой главе описаны исследования прочности при сдвиге и трещиностойкости угле- и стеклопластиков (УП и СП), изготовленных методом намотки по технологическим параметрам, определенным в третьей главе. Прочность при сдвиге армированных пластиков как в условиях

квазистатического, так и динамического нагружения меняется незначительно. По сравнению с УП и СП на основе эпоксидной матрицы максимальный прирост трещиностойкости модифицированных полисульфоном и фурфурилглицидиловым эфиром матриц составляет от 64 % до 2,5 раз в зависимости от состава.

В шестой главе исследована морфология поверхностей трещин модифицированных эпоксидных матриц и армированных пластиков на их основе методом сканирующей электронной микроскопии. На основе проведенных исследований установлено, что значения трещиностойкости увеличиваются при образовании в матрице протяженных фаз, обогащенных термопластом. Чем больше протяженность фазы, тем больше ее вовлеченность в процесс разрушения матриц и армированных пластиков. Определены механизмы распространения трещин в модифицированных матрицах и армированных пластиков. Основным механизмом увеличения трещиностойкости связан с микродеформативностью пластичной фазы, обогащенной полисульфоном.

В седьмой главе приведены корреляции трещиностойкости армированных пластиков и модифицированных матриц. Полученные зависимости полезны для регулирования свойств материалов.

Работа выполнена на хорошем научном уровне, выводы последовательно изложены и основаны на достоверных экспериментальных результатах.

Научная новизна работы, прежде всего, определяется разработкой смесового эпоксидного связующего, модифицированного полисульфоном и фурфурилглицидиловым эфиром, с пониженной температурой переработки. При этом введение активного разбавителя можно рассматривать как дополнительный метод в регулировании структуры гибридных модифицированных матриц. Установлено, что значительное (от 2-х до 4-х раз) повышение трещиностойкости гибридных матриц достигается при образовании протяженных структур, образованных фазой, обогащенной

термопластом. В работе показано, что эффект увеличения трещиностойкости гибридных матриц сохраняется и в армированных пластиках. При этом механизмы распространения трещины в модифицированных матрицах и в матрицах армированных пластиков существенно отличаются. Однако при сравнении параметра трещиностойкости матриц и армированных пластиков наблюдается корреляция.

Теоретическая и практическая значимость работы

Полученные автором результаты могут быть использованы для создания изделий из полимерных композиционных материалов на основе низковязких гибридных смесевых связующих с направленным регулированием их конечной структуры, обеспечивающей повышенные значения трещиностойкости. Полученные гибридные связующие предназначены для изготовления армированных пластиков, которые используются как конструкционные материалы в машиностроении. Кроме этого, проведенные исследования могут быть использованы при моделировании и прогнозировании свойств гибридных полимерных композиционных материалов. Практическая значимость работы отмечена патентом на изобретение.

Обоснованность и достоверность выводов и полученных результатов не вызывает сомнений, так как выводы основаны на достоверных экспериментальных результатах и последовательно изложены. Достоверность результатов и выводов диссертации обеспечена соблюдением соответствующих методик, использованием современных методов исследования и анализом точности измерений. Интерпретация результатов исследований базируется на современных представлениях о структуре и физико-химических свойствах полимерных композиционных материалов. Теоретические положения согласуются с экспериментальными данными, в том числе с результатами исследований других авторов. Автореферат и опубликованные работы полностью отражают содержание диссертации. По результатам диссертационной работы опубликованы 4 статьи в

рецензируемых журналах, включенных в перечень ВАК, 1 патент, 8 тезисов докладов. Автореферат и опубликованные работы полностью отражают содержание диссертации.

Замечания по диссертационной работе:

1. Не охарактеризована надмолекулярная и химическая структура отвержденных связующих, отсутствует количественная информация о плотности сеток в смесевых матрицах, не идентифицировано фазовое состояние отвержденных систем.
2. Не охарактеризован фазовый состав отвержденных связующих, хотя диссертантам получена интересная информация в релаксационных переходах методом ДМА.
3. К сожалению, получив интересную оригинальную информацию о трещиностойкости разработанных материалов диссертант не уделил должного внимания механизму формирования и эволюции распространения устья трещины в отвержденном связующем в присутствии волокнистого наполнителя.

Заключение по диссертационной работе

Замечания носят рекомендательный характер и не снижают высокую оценку работы. Диссертация Петровой Туяры Валерьевны представляет собой законченную научно-квалифицированную работу, в которой решены научные и практические задачи, направленные на получение армированных пластиков с регулируемой структурой, повышенной трещиностойкостью и с улучшенной технологичностью.

Диссертационная работа соответствует требованиям п. 14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. № 842, предъявляемым ВАК РФ к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук, а ее автор Петрова Туяра Валерьевна заслуживает присвоения ученой степени

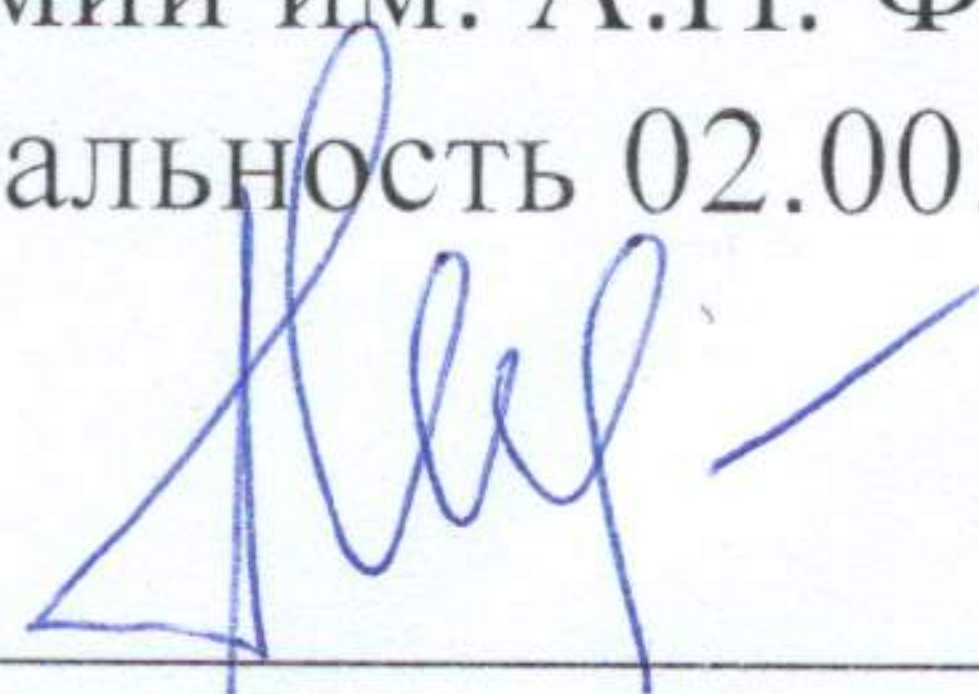
кандидата технических наук по специальности 1.4.7 – Высокомолекулярные соединения.

Диссертационная работа Петровой Т.В. «Низковязкие эпокси-полимерные связующие для намоточных армированных пластиков с повышенной трещиностойкостью» обсуждена, отзыв на нее рассмотрен и утвержден на заседании Секции «Физическая химия полимеров» Научного совета РАН по физической химии при Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук (протокол №3-2023 от 13.12.2023 г).

25.01.2024 г.

Отзыв подготовил:

Главный научный сотрудник
лаборатории структурно-морфологических исследований
Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института
физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН,
доктор химических наук (специальность 02.00.04 – физическая химия),
профессор, академик РАН



Чалых Анатолий Евгеньевич


Почтовый адрес: 119071, Москва, Ленинский проспект, 31, корп. 4, Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, лаборатория структурно-морфологических исследований.

Телефон: +7 (495) 955-46-53

Электронная почта: chalykh@mail.ru

Сайт ведущей организации: <https://phyche.ac.ru>

Подпись Чалых А.Е. заверяю:

Ученый секретарь ИФХЭ РАН, к.х.н.  Шапагина Н.А.