

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА 24.1.243.01,
СОЗДАННОГО НА БАЗЕ ФЕДЕРАЛЬНОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО
БЮДЖЕТНОГО УЧРЕЖДЕНИЯ НАУКИ ФЕДЕРАЛЬНОГО
ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКОГО ЦЕНТРА ХИМИЧЕСКОЙ ФИЗИКИ ИМ. Н.Н.
СЕМЕНОВА РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК, ПО ДИССЕРТАЦИИ НА
СОИСКАНИЕ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ КАНДИДАТА НАУК

аттестационное дело № _____

решение диссертационного совета от 15 февраля 2024 года № 1

О присуждении Петровой Туяре Валерьевне ученой степени кандидата технических наук.

Диссертация «Низковязкие эпокси-полимерные связующие для намоточных армированных пластиков с повышенной трещиностойкостью» по специальности 1.4.7 – Высокомолекулярные соединения принята к защите 26 сентября 2023 года (протокол заседания № 20) диссертационным советом 24.1.243.01, созданным на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки Федерального исследовательского центра химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук, 119991, г. Москва, ул. Косыгина, д. 4, созданного по приказу Рособнадзора № 105нк от 11 апреля 2012 г.

Соискатель Петрова Туяра Валерьевна, 23.12.1994 года рождения, в 2019 году окончила Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский государственный технический университет имени Н.Э. Баумана (национальный исследовательский университет)», в 2023 г. окончила очную аспирантуру Федерального государственного бюджетного учреждения науки Федерального исследовательского центра химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук. Удостоверение о сдаче кандидатских экзаменов выдано в 2023 г. Федеральным государственным бюджетным учреждением науки Федеральным исследовательским центром химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук.

Работает младшим научным сотрудником в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Федеральном исследовательском центре химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук.

Диссертация выполнена в Лаборатории армированных пластиков (№ 1635) Отдела полимеров и композиционных материалов Федерального государственного бюджетного учреждения науки Федерального исследовательского центра химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук.

Научный руководитель – Солодилов Виталий Игоревич, кандидат технических наук, старший научный сотрудник Лаборатории армированных пластиков Отдела полимеров и композиционных материалов Федерального государственного бюджетного учреждения науки Федерального исследовательского центра химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук.

Официальные оппоненты:

Кондрашов Станислав Владимирович – доктор технических наук, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский государственный технический университет имени Н.Э. Баумана (национальный исследовательский университет)», Региональный учебно-научный центр "Безопасность" (РУНЦ «Безопасность»), Лаборатория «Технологии маскирующих материалов», ведущий научный сотрудник;

Демина Татьяна Сергеевна – доктор химических наук, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова Российской академии наук, Лаборатория твердофазных химических реакций, старший научный сотрудник;

дали положительные отзывы на диссертацию.

Ведущая организация - Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук, г. Москва в своем положительном отзыве, подписанном Чалыхом Анатолием Евгеньевичем, доктором химических наук, профессором, академиком РАЕН, главным научным сотрудником лаборатории структурно-морфологических исследований указала, что диссертация 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.

Соискатель имеет 5 опубликованных работ, в том числе по теме диссертации опубликовано 5 работ, из них в рецензируемых научных изданиях опубликовано 4 работы, один патент.

В диссертационной работе отсутствует заимствованный материал без ссылки на автора и (или) источник заимствования, а также результаты научных работ, выполненных в соавторстве, без ссылок на соавторов. В диссертации отсутствуют недостоверные сведения об опубликованных соискателем ученой степени работах, в которых изложены основные научные результаты диссертации.

Наиболее значимые научные работы по теме диссертации:

1. Petrova T.V., Kireynov A.V., Polezhaev A.V., Solodilov V.I. Properties of an Epoxy Blends Modified with a Thermoplastic Heat-Resistant Polymer and an Active Diluent for Manufacture of Reinforced Plastics // Polymer Science - Series D. – 2022. – V.15, № 2.
2. Petrova T.V., Tretyakov I.V., Kireynov A.V., Shapagin A.V., Budylin N.Y., Alexeeva O.V., Beshtoev B.Z., Solodilov V.I., Yurkov G.Y., Berlin A.A. Structure and Properties of Epoxy Polysulfone Systems Modified with an Active Diluent // Polymers. – 2022. – V. 14, № 23. – P.5320.
3. Petrova T.V., Tretyakov I.V., Solodilov V.I. Technological Parameters of Epoxypolysulphone Binders Modified with Furfuryl Glycidyl Ether // Russian Journal of Physical Chemistry B. – 2023. – V. 17, № 1. – P. 177 – 181.

На диссертацию и автореферат поступили отзывы:

От ведущей организации – Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук.

Отзыв положительный, содержит следующие критические замечания:

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.

От официального оппонента д.т.н. Кондрашова Станислава Владимировича – отзыв положительный, содержит следующие критические замечания:

1. В тексте диссертации стр.45, табл.11 примечание и автореферата стр.9, табл.2, примечание указано, что «19, 38,57 мас.% ПСФ и ФГЭ эквивалентно 10,20,30 мас.% соответственно». В данном контексте использование слова «эквивалентно», с точки зрения оппонента, не корректно.

2. В тексте диссертации табл.15 указано, что температура стеклования смеси П15/Ф20 составляет 108°C , что больше чем T_g для смеси (П20/Ф0). С другой стороны, из графика 33 на стр 91 видно, что температура стеклования для смеси П15/Ф20 оказывается меньшей по сравнению со смесью сравнения. Почему температура стеклования гетерогенных матриц, определенная методом ДСК, отличается от значений температуры стеклования, полученных методом ДМА.

3. В работе автор использовал два основных класса армирующих волокон для создания ПКМ – углеродные и стеклянные. Сохранится ли эффект увеличения трещиностойкости в случае армирования гибридных матриц органическими волокнами, например арамидными?

От официального оппонента д.х.н. Деминой Татьяны Сергеевны – отзыв положительный, содержит следующие критические замечания:

1. Почему при создании гибридных связующих концентрация полисульфона и активного разбавителя в эпоксидном олигомере не превышала 20 мас. %?

2. Было бы полезно провести более полный анализ СЭМ изображений (рисунок 42 и 43) и привести данные о размере фаз не в виде их диапазона, а дать информацию о среднем размере и распределении по размерам.

3. К сожалению, автор не сравнивает полученные ПКМ с аналогичными материалами. Превосходят ли разработанные материалы те, которые описаны в литературе?

От Павлюкович Надежды Геннадьевны – кандидата химических наук, ведущего научного сотрудника Лаборатории «Полимерные материалы со специальными свойствами» Национального исследовательского центра «Курчатовский институт» - ВИАМ.

Отзыв положительный, содержит следующие критические замечания:

1. При проведении реологических исследований не было бы лишним провести расчет энергий активации вязкого течения связующих.

2. Представленные на рис. 6 направления роста трещин представляются весьма спорными.

От Новикова Геннадия Витальевича – кандидата технических наук, директора комплексного производства АО «Туполев».

Отзыв положительный, содержит следующие критические замечания:

1. Не приведены интерферограммы совместимости компонентов исследуемых связующих.

2. Значения пиков представленных на рис. 3 целесообразно привести в отдельной таблице.

От Салиенко Николая Викторовича – кандидата технических наук, доцента кафедры 1103 «Технология композиционных материалов, конструкций и микросистем» ФГБОУ ВО «Московский авиационный институт (национальный исследовательский университет)».

Отзыв положительный, содержит следующие критические замечания:

Для некоторых исследований (трещиностойкость матриц и композитов) не указано оборудование, приборы, на которых они проводились, и по каким стандартам (ГОСТ, ASTM); в автореферате недостаточно четко описано, как происходила оценка погрешности и чем обусловлен значительный разброс экспериментальных значений на кривых трещиностойкости.

От Антонова Сергея Вячеславовича – кандидата химических наук, заведующего лабораторией Полимерных композитов и адгезивов Федерального государственного бюджетного учреждения науки Ордена Трудового Красного Знамени Института нефтехимического синтеза им. А.В.Топчиева Российской академии наук.

Отзыв положительный, содержит следующие критические замечания:

1. В таблицах 1, 2 и 3 удобнее было бы приводить содержание компонентов в мас. ч.

2. Было бы интересно дополнить работу значениями ударной вязкости разрабатываемых матриц и ПКМ.

От Кербера Михаила Леонидовича – доктора химических наук, профессора ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева».

Отзыв положительный, содержит следующие критические замечания:

1. На странице 9 автореферата приводится описание фазового состояния исследованных в работе систем, однако отсутствуют сами интерферограммы и фазовые диаграммы объектов исследования.

2. На странице 10 автореферата при описании рисунка 2 автор употребляет термин «период индукции», не объясняя природу возникновения этого явления при отверждении эпоксидного связующего.

От Михеева Петра Викторовича – кандидата физико-математических наук, инженера-исследователя Научно-образовательного центра «Цифровые высокоскоростные транспортные системы» Российской открытой академии транспорта.

Отзыв отрицательный, содержит следующие критические замечания:

1. Теоретические предпосылки представленной на защиту работы весьма спорны. Во-первых, предполагается, что смесь двух полимеров с близкими модулями упругости, близкими значениями прочностью и некоторым различием в предельной деформации резко улучшит свойства композита при их смешении. При этом в работе научного руководителя Солодилова В.И. в 2015 года показано, что на такой система эпоксид -ПСК 1 эффекта нет.

2. Вторая спорная предпосылка диссертации – связь трещиностойкости связующего в блоке и трещиностойкости конструкционного волокнистого

композита, содержащем 60-70 % волокон, где расстояние между волокнами составляет от нескольких микрон до нуля?

3. Из литературного обзора (Гл.1) никак не следует перспективность данного исследования и практическая применимость результатов диссертации.

4. Эффект увеличения вязкости разрушения был ранее показан для системы эпоскид-полиэфиримид. При этом данные в источнике 77 не полны, для полного сравнения нет модуля и предельной деформации. В ссылке 87 Fracture toughness and surface morphology of polysulfone-modified 4 эпоху resin эффекта добавки ПСК нет вообще,

5. Диссертант постоянно путает вязкость разрушения, удельную энергию разрушения, ударостойкость, например, табл.1 стр. 25

6. Кроме того, подобного рода системы исследуются довольно давно и разными исследователями, в рамках ИХФ, ОИХФ, Химфака МГУ, ЮФУ, но соискатель в основном ссылается только на себя и своего научного руководителя.

7. Ничто не запрещает в целях любопытства исследовать бесперспективный объект новыми более точными и информативным методами, в надежде получить прорывной результат, но тогда не идет речи о степени к.т.н. И самое удивительное диссертант, и его руководитель принципиально избегают использования стандартных методик, используемых во всем мире, что делает практически все результаты работы недостоверными и не сопоставимыми.

8. Красивые картинки разделения фаз, занимающие большую часть работы, слабо связаны с целью работы доказать повышение трещиностойкости армированных пластиков!!!

9. Даже испытанные по стандартным методикам смеси в диссертации приведены без диаграмм деформирования, а по графикам можно сделать вывод что связующее остается хрупким (3-5%) даже при введении 20% ПСК-1 и активного разбавителя, что уже странно. Обычно добавки разбавителя снижают модуль и увеличивают предельную деформацию. Этот факт уже снижает доверие к данным.

10. Методика определения трещиностойкости по раскалыванию длинной балочки приведенная на рис. 17 не сертифицирована, и даже в книге - Бабаевский П.Г., Кулик С.Г. Трещиностойкость отвержденных полимерных

композиций, ее применение описано, не так как у диссертанта. В современных работах для определения трещиностойкости используется или компактные образцы, или метод изгиба надрезанного образца связующего (ASTM D5050). Эти результаты приводятся в статьях и Data Sheet на связующие и в литобзоре диссертации (Гл.1) автор ссылается также на эти данные.

11. Исследуя трещиностойкость можно было качественно и наглядно сравнить образцы связующего разного состава с отверстием или надрезом и без надреза, чтобы подтвердить **выдающийся результат 3 –х кратного увеличения энергии разрушения**, полученный при раскалывании нестандартного образца. Но этого в работе не сделано.

12. Формула (14) стр. 55 из Mechanics of Composite Materials, Vol. 51, No. 2, May, 2015 (Russian Original Vol. 51, No. 2, March-April, 2015), COMPARISON OF FRACTURE ENERGIES OF EPOXYPOLYSULFONE MATRICES AND UNIDIRECTIONAL COMPOSITES BASED ON THEM V. I. Solodilov, R. A. Korokhin, Yu. A. Gorbatkina, and A. M. Kuperman, не верна в принципе – грубо можно оценить приращение работы ($P_i - P_{i-1}$) но не всю работу с начала деформации.

13. И собственно ключевой результат исследования добавок Рисунок 37 на стр. 99 выглядит странно -Выброс на 20% ПСК и падение на 30%:

14. При переходе к исследованию армированных волокнистых композитов, изготовленных методом намотки, (никаких НАМОТОЧНЫХ АРМИРОВАННЫХ ПЛАСТИКОВ не существует) ошибки некорректность в диссертации продолжают умножаться.

15. Давно известно, что значение прочности при сдвиге, получаемое на сегментах колец завышена (Рисунок 18, стр. 58.) И если данную методику используют для производственного контроля качества изделий цилиндрической формы при серийном производстве, то для исследовательских целей и при связующем разном составе ее использовать просто недопустимо.

16. Также как нельзя использовать для исследовательских целей неповеренный и несертифицированный самодельный копер с падающим грузом, разработанный в МАТИ Костровым В.И., Рыбиным А.А., Старостиным Ю.П. в 1979 году. Конечно разработку нового оборудования можно только приветствовать, но, во-первых, этому копру больше 40 лет (о

его поверке или внесении в реестр средств измерений и речи быть не может), по вторых при использовании нестандартного оборудования (если нет стандартного) желательно верифицировать хотя некоторые экспериментальные точки на стандартном оборудовании. Кроме того, выбор копров с падающим грузом в настоящее время велик, **и на них испытывают квадратные пластины со разнонаправленным армированием, а не узкие сегменты колец.**

17. Почему диссертант не использовала стандартный маятниковый копер, и не сравнила результат с другими публикациями по ударостойкости углепластика и стеклопластика объяснений нет. Это проще сделать на поверенном оборудовании.

18. Сильное впечатление производит таблица, в которой результаты по прочности сдвига **приведены в одной строчке с ударной вязкостью материала.** Причем тема представленной работы не ударная вязкость, а трещиностойкость. Возникает ощущение, что соискатель не понимает разницы в этих величинах, как это уже проявилось в литобзоре (Гл.1).

19. Что касается определения трещиностойкости армированных образцов, то даже не приходя к дискуссии, что важнее для волокнистого композита G_{1c} или G_{2c} , (нагружение по схеме G_{1c} весьма редкий случай) следует заметить, что для использования G_{1c} используется нестандартная и непроверенная методика растяжения сегментов колец, т.е. полученные результаты ни с чем не сопоставимы.

20. О небрежном оформлении текста диссертации и о незнании диссертанткой материала свидетельствует следующая ссылка № 96: Тарнапольский Ю.М., и № 122, Bashenov S.L . Все-таки S. L. Vazhenov очень помог научному руководителю диссертантки в его научной карьере.

21. Странно выглядят раздел работы об определении объемной доли волокна, путем выжигания. При намотке штучных колец на индивидуальные оправки объёмная доля армирования полностью задается раскладчиком и геометрией кольца.

22. Диссертант очень путается даже в терминологии, когда называет растяжение армированных пластиков в поперечном направлении расслоением «Увеличение трещиностойкости гибридных матриц приводит к нелинейному росту энергии расслоения армированных пластиков на их основе для всех исследованных систем».

23. В целом можно сделать вывод, что к защите представлен хаотический набор непроверенных данных, к тому же не имеющих никакой практической ценности, **С учетом недостоверности использованных методик нельзя даже сделать вывод, получен ли парадоксальный результат – рост трещиностойкости композита при прочих неизменных механических свойствах компонентов**

24. Цель данной диссертационной работы, которая заключалась в разработке принципов создания низковязких эпокси-полимерных связующих и армированных пластиков с повышенной трещиностойкостью не достигнута, **никакие принципы диссертант не разработала.**

25. Из поставленных для достижения цели задач, решены только две первых:

1. Исследование совместимости трехкомпонентных систем эпоксидный олигомер – полисульфон – фурфурилглицидиловый эфир;

2. Исследование реологическое и реокинетическое поведение эпоксидного связующего, модифицированного термопластом и активным разбавителем;

Про решение оставшихся задач: 3. Исследовать физико - механические свойства матриц на основе эпокси-полимерных связующих с активным разбавителем;

4. Изучить морфологию поверхности разрушения матриц для определения структуры гетерогенной системы и характера ее разрушения;

5. Исследовать физико-механические свойства армированных пластиков на основе гибридных матриц при разных видах напряженного состояния в условиях квазистатического и динамического нагружения;

6. Определить степень реализации трещиностойкости матрицы в армированном пластике в зависимости от полученных структур материала. - **ничего сказать нельзя, из-за использования в работе недостоверных методик.**

Выбор официальных оппонентов и ведущей организации обосновывается:

Кондрашов Станислав Владимирович - доктор технических наук, высококвалифицированный специалист в области полимерных композиционных материалов на основе термореактивных матриц.

Демина Татьяна Сергеевна – доктор химических наук, высококвалифицированный специалист в области получения полимерных материалов со специальным комплексом свойств.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук. Институт занимается фундаментальными и прикладными научными исследованиями в области синтеза, разработки материалов и наноматериалов с заданными свойствами и функциями (полимеров и полимерных материалов, композитов и др.).

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:

разработаны принципы создания низковязких эпокси-полимерных связующих и армированных пластиков с повышенной трещиностойкостью, включающие в себя все этапы получения волокнистых композитов;

предложены подходы по формированию фазовой структуры эпокси-полисульфоновых систем при добавлении активного разбавителя для получения матриц и армированных пластиков с высоким сопротивлением к росту трещин;

Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что:

изучены зависимости физико-механических свойств, фазовой структуры эпокси-полисульфоновых матриц и армированных пластиков на их основе от массовой доли активного разбавителя;

раскрыты механизмы повышения трещиностойкости гибридных матриц и армированных пластиков на основе исследований морфологии поверхности разрушения методом сканирующей электронной микроскопии;

установлена корреляция трещиностойкостей гибридных матриц и армированных пластиков на их основе. Доказано, что эффект увеличения трещиностойкости гибридных матриц сохраняется и в армированных пластиках.

Значение полученных соискателем результатов исследования для практики подтверждается тем, что полученные 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.

Оценка достоверности результатов исследования выявила, что результаты получены с использованием современных методов исследования (физико-механические испытания, сканирующая электронная микроскопия и др.) и обработки данных. Интерпретация результатов исследований базируется на современных представлениях о структуре и физико-химических свойствах полимерных композиционных материалов. Установлено качественное и количественное совпадение результатов, представленных в диссертации, с независимыми источниками по данной тематике, ссылки на которые приведены в тексте диссертации.

Личный вклад соискателя состоит в участии в планировании экспериментов, изготовлении экспериментальных образцов и их испытаниях, обработке и анализе экспериментальных данных, обсуждении результатов и формулировке выводов, а также написании научных работ. Лично автором были выполнены исследования термохимических и физико-механических свойств гибридных матриц и армированных пластиков, морфологии поверхности разрушения матриц и армированных пластиков на их основе.

Автореферат и публикации полностью отражают основное содержание диссертационной работы.

Результаты работы могут быть использованы предприятиями, использующими полимерные композиционные материалы для производства специальной техники и оборудования - ГК «Ростех», АО «Композит», АО «АэроКомпозит», ГК «Росатом», ООО «Аэромакс» и ряде других.

В ходе защиты диссертации были высказаны критические замечания от Михеева П.В., повторяющие его замечания, сделанные в отзыве на автореферат.

Соискатель Петрова Т.В. ответила на задаваемые ей в ходе заседания вопросы. С большинством замечаний Михеева П.В. не согласилась, подробно ответила на них в ходе заседания при ответах на замечания ведущей организации и отзывов на автореферат.

На заседании «15» февраля 2024 года диссертационный совет принял решение: за решение научной задачи по разработке низковязких эпоксиполисульфоновых связующих с регулируемой фазовой структурой для создания армированных пластиков с повышенной трещиностойкостью,

имеющей значение для развития отрасли полимерных композиционных материалов, присудить Петровой Т.В. ученую степень кандидата технических наук.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 15 человек, из них 4 доктора технических наук, участвовавших в заседании, из 21 человек, входящих в состав совета, проголосовали: за 14, против нет, недействительных бюллетеней 1

Председатель
диссертационного совета



Берлин Александр Александрович

Ученый секретарь
диссертационного совета

Ладыгина Татьяна Александровна

Дата оформления заключения: «19» февраля 2024 г.