

О Т З Ы В

официального оппонента о диссертационной работе Мосиук Виктории Николаевны на тему «Теплостойкое эпоксибисмалеимидное связующее с повышенной трещиностойкостью для изготовления полимерных композиционных материалов по безавтоклавным технологиям формования», представленной на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 2.6.17 «Материаловедение»

Актуальность темы диссертационной работы

Разработка полимерных композиционных материалов (ПКМ) с улучшенными эксплуатационными свойствами является в настоящее время одним из приоритетных направлений в материаловедении. Особое место ПКМ занимают в авиационно-космической отрасли, что связано с характеристиками их эксплуатационных свойств, прежде всего с высокой удельной прочностью. При создании ПКМ огромное значение имеет выбор связующего - матрицы, как компонента, определяющего тепловые, механические и ряд других важных эксплуатационных характеристик композита. Эпоксидные смолы являются в настоящее время одними из самых распространённых материалов матрицы. Несмотря на ряд несомненных достоинств, материалы этой группы обладают не высокой теплостойкостью, что существенно ограничивает применение ПКМ, полученных на основе эпоксидных связующих. Поэтому разработки, направленные на поиск решений, связанных с повышением температурных, механических (в том числе трещиностойкости) свойств связующих для ПКМ является актуальным направлением исследований в области материаловедения. Также актуальным направлением научных исследований является разработка энергосберегающих и экологически безопасных технологий создания ПКМ. В связи с вышесказанным, поставленные в работе цель и задачи являются, безусловно, важными как с научной, так и с практической точек зрения, и актуальность темы диссертационной работы Мосиук В. Н. не вызывает сомнений.

Краткое рассмотрение содержания диссертации

Диссертация состоит из введения, 3 глав, выводов, списка литературы из 62 наименований и приложения. Работа изложена на 119 страницах машинописного текста, включает 61 рисунок и 26 таблиц. Остановимся на краткой характеристике содержания отдельных глав. Следует отметить чёткую логическую связь между разделами диссертации.

Во введении обоснованы актуальность выбранного направления исследования; сформулированы цели и задачи исследования; отмечены научная новизна; практическая значимость полученных результатов; выносимые на защиту научные положения; описаны структура и объём диссертации; сведения об апробации результатов работы.

В главе 1 выполнен обзор литературы, посвящённой анализу современного состояния выпускаемых связующих для изготовления ПКМ. Отмечено направление, связанное с созданием комбинированных смол различной химической природы для получения материалов с требуемым комплексом функциональных свойств. Проанализирован вопрос использования эпоксидных смол в сочетании с бисмалеимидными для получения высокотемпературного технологичного связующего. Рассмотрены вопросы, связанные с трещиностойкостью материалов и показана возможность ее увеличения для эпоксидных материалов посредством модифицирования их состава. Проведённый анализ современных технологий переработки ПКМ позволил автору чётко выделить современную тенденцию, направленную на переход производителей к энергосберегающим технологиям безавтоклавного формования. Проанализировано применение оснастки из ПКМ для формования деталей из ПКМ. Выполненный анализ литературы позволил правильно и обоснованно сформулировать научные и прикладные задачи и явился базой для последующего обоснования и развития научной стороны диссертационной работы. Из замечаний по обзору литературы следует отметить достаточно короткий список цитируемой литературы (62 наименования), отсутствие ссылок на некоторые важные свежие источники информации по теме диссертации.

В главе 2 содержится описание объектов, методов исследования и методик получения материалов. Объектами исследования в работе являются достаточно хорошо охарактеризованные автором эпоксидные и бисмалеимидные смолы. Заслугой автора является значительное количество методов испытаний, представленных в работе, направленных на исследование структуры и свойств разрабатываемых материалов. Совокупность экспериментальных методик и методов исследования для решения поставленных перед диссертантом задач обеспечивает необходимую для квалификационной работы надежность и достоверность представленных в ней результатов.

Глава 3 «Формирование структуры и свойств эпоксидбисмалеимидных полимерных матриц ПКМ». Следует отметить весьма уместный и представленный в начале главы анализ перечня требований, предъявляемых к связующим, в котором автор выделил основные показатели, которые определяют требования к полимерным матрицам

для современных высококачественных композиционных материалов. В главе представлены исследования, направленные на разработку эпоксибисмалеимидных полимерных матриц ПКМ; проведена оценка теплостойкости разработанного связующего; исследованы реологические его свойства; изучены механические свойств отвержденного разработанного связующего. Изготовлены образцы материалов на основе совмещения эпоксидных и бисмалеимидной составляющих. При проведении исследований по выбору состава связующего было изготовлено более 50 композиций с различным составом. Исследование эксплуатационных характеристик (теплостойкости и реологических характеристик) позволил автору выбрать наиболее перспективный состав материала. Исходя из результатов проведенных исследований был выбран состав ТЭИС-53 теплостойкость которого $\approx 300^{\circ}\text{C}$. По показателям вязкости автором определены наилучшими составы - ТЭИС-51, ТЭИС-53 и ТЭИС-54. Автор обобщил результаты исследований реологических свойств и времени гелеобразования различных композиций, и состав связующего ТЭИС-53 был выбран для продолжения дальнейших исследований. Комплекс проведенных исследований методами ИК-спектроскопии, электронной микроскопии, дифференциально-сканирующей калориметрии, исследований диэлектрических характеристик позволило автору считать, что структура полученного связующего может быть отнесена к структуре взаимопроникающих полимерных сеток. Важным результатом является повышение механических свойств разрабатываемых материалов, и более высокие свойства по сравнению с зарубежными материалами, трещиностойкости отвержденного связующего. И что представляется очень важным, на разработанное связующее ТЭИС-53 были выпущены нормативные документы - комплект технологической документации, в том числе ТУ 1-596-512-2013.

В главе 4 «Физико-химические и физико-механические процессы в технологии формирования структуры и свойств ПКМ» была проведена оценка возможности изготовления высококачественных (низкопористых) ПКМ на основе разработанного эпоксибисмалеимидного расплавленного связующего и стеклянной ткани по следующим технологиям безавтоклавного формования: вакуумной, дифференциальной вакуумной и пропиткой под давлением. Способность связующего смачивать поверхность стекловолокна оценивалась по значениям равновесных краевых углов смачивания. В работе подробно описана процедура изготовления препрега и проведено исследование его свойств. Согласно поставленной цели работы автором были изготовлены безавтоклавными методами формования эпоксибисмалеимидные стеклокомпозиты. Первый метод состоял в изготовлении ПКМ на основе связующего ТЭИС-53 методом

вакуумного формования. Разработана технология и оформлена технологическая инструкция вакуумного формования образцов стеклопластика. Дальнейшие исследования были направлены на изготовление ПКМ на основе связующего ТЭИС-53 методом дифференциального вакуумного формования. На основании проведения экспериментальных исследований оптимальной для дифференциального вакуумного формования была выбрана схема выкладки технологического пакета (№ 1), а оптимальным режимом формования был признан режим №3. Третий технологический метод состоял в изготовлении ПКМ на основе связующего ТЭИС-53 пропиткой под давлением. Для выбора технологических параметров режима пропитки под давлением было проведено изучение деформационных свойств многослойных волокнистых структур на основе стеклоткани Т-10-14. Исходя из проведённых исследований связующего, были выбраны и реализованы режимы пропитки и формования для изготовления ПКМ по технологии пропитки под давлением. На технологию изготовления образцов стеклопластика на основе связующего ТЭИС-53 пропиткой под давлением оформлена технологическая инструкция. Для оценки качества полученных по всем технологиям формования пластиков была проведена оценка их физико-механических характеристик и подтверждено соответствие значений прочности при сжатии и прочности при изгибе изготовленных ПКМ значениям свойств зарубежных аналогов. Испытания при повышенных температурах показали сохранение прочностных характеристик $\geq 75\%$ от исходных значений, что подтверждает теплостойкость разработанных материалов.

В главе 5 представлена практическая реализация результатов работы. Для оценки возможности применения стеклопластиков на основе ТЭИС-53 и стеклянной конструкционной ткани Т-10-14 в качестве композитной оснастки были проведены исследования стабильности их размеров на основе исследования величины коэффициента линейного расширения. На основе разработанного связующего и стеклянной конструкционной ткани Т-10-14 методом вакуумного формования была изготовлена оснастка, которая может быть использована для формования и склейки трёхслойных сотовых конструкций сложной кривизны, используемых в авиастроении, судостроении, машиностроении, изделиях радиотехнического назначения. Несомненным достоинством работы является полученный патент на изготовленную оснастку «Способ изготовления композитной формообразующей оснастки для формования изделий из полимерных композиционных материалов». Оснастка внедрена в производство изделия конструкции радиопрозрачного укрытия мобильной радиолокационной станции.

Выводы по работе убедительно показывают научную и практическую важность ее

результатов.

Достоверность полученных результатов

Полученные в работе данные обосновываются и подтверждаются: применением правильно выбранных, как методологических подходов, так и методов исследования; соответствием полученных результатов, существующим представлениям в области исследований структуры и свойств полимеров и композитов на их основе.

Научная новизна работы

Научные результаты работы могут быть кратко сформулированы следующим образом: разработано термореактивное эпоксибисмалеимидное связующее для высокотемпературных полимерных композитов, проведено комплексное исследование структуры и свойств полученных связующих и на основании этого определен его рациональный состав; показано, что структура эпоксибисмалеимидного связующего соответствует взаимопроникающим сеткам, т.е. между эпоксидными и бисмалеимидным олигомерами как в исходном, так и в отвержденном состояниях не наблюдается химических взаимодействий; установлена взаимосвязь процессов смачивания поверхности стеклянных волокон разработанными связующими; установлена связь уплотнения пакетов из стеклянной конструкционной ткани в режимах температурной пропитки эпоксибисмалеимидным связующим с технологическими параметрами формования, обеспечивающими получение высококачественных ПКМ. Разработанные подходы к получению композитов расширяют теоретическую базу в области создания материалов, обладающих комплексом требуемых функциональных свойств.

Практическая значимость работы

Практические результаты работы, прежде всего, определяются тем, что получены связующие и композиционные материалы на их основе с улучшенными тепловыми и механическими свойствами. Разработан комплект технологической документации на разработанное связующее; разработаны режимы безавтоклавного формования ПКМ на основе эпоксибисмалеимидного связующего; экспериментально апробировано применение разработанных ПКМ в качестве конструкционного материала оснастки. Практическую значимость подтверждает и полученный автором патент «Способ изготовления композитной формообразующей оснастки для формования изделий из полимерных композиционных материалов».

Основные вопросы и замечания:

1. Из замечаний по обзору литературы следует отметить достаточно короткий список цитируемой литературы (62 наименования), отсутствие ссылок на некоторые

важные свежие источники информации по теме диссертации.

2. Можно отметить некоторую некорректность в представлении значений характеристических температур полимерных материалов, которая не является строго определённой величиной, а занимает некоторый интервал значений (например, табл.10, 24, текст диссертации).

3. Известно, что ВПС представляют собой сложную систему, состоящую из трехмерных сетчатых полимеров, химически не связанных, но неразделимых из-за механического переплетения цепей. В связи с отнесением структуры полученного эпоксибисмалеимидного полимерного связующего к ВПС возникает вопрос, в какой степени каждая из двух полимерных сеток определяет механические и тепловые свойства полученного связующего? Можно ли оценить вклад каждого из компонентов?

4. При представлении и анализе экспериментальных данных (в таблицах и на графиках) автор не везде корректно представляет экспериментальные значения, не указывая доверительные интервалы полученных величин (табл.24, текст диссертации).

5. Что может автор сказать о механизмах, определяющих адсорбцию, а затем и адгезионное взаимодействие на границе раздела полимер-наполнители, в данной работе стекловолокно-связующее? Это физическое или химическое взаимодействие?

6. Способность связующего смачивать поверхность стекловолокна оценивалась по значениям равновесных краевых углов смачивания.

7. В качестве доказательства адгезионного взаимодействия на границе стекловолокно-связующее использует показатель смачиваемости, что несомненно может являться косвенным доказательством. Однако прямых измерений адгезионной прочности между стекловолокном и матрицей в работе не представлено.

8. Для надёжного подтверждения выводов о структурных, химических изменениях в материалах автору следовало провести количественные оценки изменения характерных полос ИК спектров, а не ограничиваться только их качественным представлением.

9. Автор указывает, что исследование препрега методом ДМА по предполагаемому температурно-временному режиму формования состоит из двух стадий температурной выдержки. Результаты исследований, представленные на рисунках 42-44, включают три стадии нагрева.

10. В формулу (стр.103, текст диссертации) для определения величины критического коэффициента высвобождения упругой энергии GIC для стеклопластиков, полученных по технологии вакуумного формования, входит величина модуля упругости E. Поясните, как определялась эта величина.

Общая оценка выполненных диссертантом исследований и работы в целом

Оценивая работу в целом, следует сказать, что высказанные замечания и поставленные вопросы не имеют принципиального значения и не перечеркивают положительной оценки диссертации Мосиук В. Н.

Основные научные результаты диссертации опубликованы в научной печати и доложены на научно-технических конференциях. Статьи, тезисы докладов по материалам диссертации перечислены в автореферате.

Диссертация тщательно оформлена и имеет правильный стиль изложения.

Автореферат по содержанию отвечает тексту диссертации.

Общее заключение о диссертационной работе следующее:

Диссертация соответствует паспорту специальности 2.6.17 «Материаловедение» в следующих областях исследований: «Разработка новых... композиционных материалов с заданным комплексом свойств путем установления фундаментальных закономерностей влияния дисперсности, состава, структуры, технологии, а также эксплуатационных и иных факторов на функциональные свойства материалов; установление закономерностей физико-химических и физико-механических процессов, происходящих в гетерогенных и композиционных структурах; разработка физико-химических и физико-механических процессов формирования новых... композиционных материалов, обладающих уникальными функциональными, физико-механическими, эксплуатационными свойствами».

По актуальности темы исследования, степени обоснованности научных положений, выводов и рекомендаций диссертационная работа Мосиук Виктории Николаевны на тему «Теплостойкое эпоксибисмалеимидное связующее с повышенной трещиностойкостью для изготовления полимерных композиционных материалов по безавтоклавным технологиям формования», представленная на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 2.6.17 «Материаловедение» соответствует требованиям п.9 «Положения о присуждении ученых степеней, утвержденного постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 №842 (в действующей редакции), т.к. является научно-квалификационной работой в области создания, изучения, модификации связующих и композиционных материалов на их основе, а также в разработке технологий создания ПКМ в которой на основании комплексного подхода и установленной взаимосвязи технологических режимов, свойств, структуры получены связующие и композиционные материалы на их основе с улучшенными

функциональными свойствами (тепловыми, механическими), а также разработана энергосберегающая и экологически безопасная технология создания ПКМ, что крайне востребовано для развития областей материаловедения и технологии полимерных композиционных материалов, а ее автор, Мосиюк Виктория Николаевна заслуживает присуждения ученой степени кандидата технических наук по специальности 2.6.17 «Материаловедение».

Официальный оппонент,
заведующий кафедрой
инженерного материаловедения
и метрологии ФГБОУ ВО
«Санкт-Петербургский
государственный университет
промышленных технологий и дизайна»,
доктор технических наук
по специальности 05.19.01 Материаловедение
производств текстильной и легкой
промышленности, профессор

Цобкалло Екатерина Сергеевна


05.10.2024 г.

тел.: +7 (812) 315-75-25, E-mail: tsobkallo@mail.ru
191186, Санкт-Петербург, ул. Большая Морская, д. 18
ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный
университет промышленных технологий и дизайна»






Федеральный научный центр промышленных технологий и дизайна
ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна»
Институт материаловедения