

ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

на диссертационную работу Хоанг Тхань Хай «Разработка огне- и термостойких наноматериалов на основе ненасыщенных полиэфирных смол, содержащих наночастицы оксидов магния и цинка», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальностям 05.16.08 – Нанотехнологии и наноматериалы и 05.17.06. – Технология и переработка полимеров и композитов

Актуальность темы и цель диссертационной работы

Современные полимерные композиционные материалы должны по возможности обладать широким спектром качеств, т.е. иметь не только высокие прочностные показатели, хорошую термостойкость и доступные способы для переработки, но и устойчивость к различным средам, в особенности к действию высоких температур и огня. Поскольку многие полимеры не удовлетворяют требованиям повышенной устойчивости к открытому пламени, то задача по созданию огне- и термостойких полимерных материалов является актуальной. В данном контексте важным является подбор антипиренов для осуществления направленного регулирования горючести полимерных материалов. Особенно это актуально для тех полимеров, которые наиболее широко используются в авиа-, машиностроении, строительстве и других областях промышленности, где существуют повышенные требования к показателям пожарной безопасности. Диссертационная работа Хоанг Тхань Хай посвящена разработке композиционных материалов на основе ненасыщенной бесстирольной полиэфирной смолы (НПЭС) и наночастиц оксидов цинка и магния. В работе был проведен подбор метода получения наночастиц оксидов металлов, в том числе с осуществлением дополнительного нанесения покрытия из оксида кремния на частицы оксида магния, а также отработана методика введения микросфер воды в композиционный материал. Данные подходы направлены

на решение задачи образования защитного поверхностного слоя и созданию условий для охлаждения полимерного материала под действием открытого пламени и термического воздействия. Поэтому диссертационная работа Хоанг Тхань Хай, посвященная получению дисперсных частиц оксидов металлов наноразмера и созданию композиционных материалов на основе ударопрочных ненасыщенных бесстирольных полиэфирных смол с повышенной термо- и огнестойкостью, имеет большое научное и прикладное значение.

Научная новизна работы

В ходе диссертационного исследования автор Хоанг Тхань Хай провел изучение новых термо- и огнестойких композиционных материалов на основе ненасыщенных бесстирольных полиэфирных смол и наночастиц оксидов цинка и магния совместно с каплями воды. Автор показал, что значительного снижения скорости горения полученных полимерных материалов можно достичь при оптимальном количестве нанонаполнителя (2 масс.%) и среднем размере частиц 55 ± 15 нм. Впервые получены композиты НБЭС, содержащие до 30 мас.% воды и обладающие повышенной огне- и термостойкостью.

Теоретическая и практическая ценность результатов работы Хоанг Тхань Хай не вызывает сомнений. Показана эффективность и возможность направленного регулирования термо- и огнестойких показателей ненасыщенных бесстирольных полиэфирных смол методом физической модификации с использованием нанонаполнителей оксидов металлов цинка и магния, в том числе покрытых оболочкой оксида кремния, а также в присутствии микрокапель воды. Проведенные исследования и полученные результаты позволяют утверждать, что разработанные композитные материалы НБЭС могут быть использованы для производства изделий, отвечающих повышенным требованиям по термо- и огнестойкости.

Структура диссертации

Диссертационная работа Хоанг Тхань Хай изложена на 146 страницах, включает 78 рисунков, 14 таблиц. Работа оформлена в соответствии с действующими стандартами и состоит из введения, отображающего актуальность проводимого исследования; обзора литературы, посвященного освещению способов снижения горючести полимерных композиционных материалов путем введения различных антипиренов, характеристике основных объектов исследования (полиэфирных смол, дисперсных нанонаполнителей – оксидов металлов); раздела, в котором изложены результаты экспериментов, а также выводов, библиографического списка из 170 наименований.

Общее содержание работы достаточно полно отражено в рисунках и таблицах. Полученные результаты обсуждены в соответствующих разделах и обобщены в выводах.

Литературный обзор диссертации Хоанг Тхань Хай состоит из шести разделов: первый посвящен рассмотрению физико-химических закономерностей процессов горения и термического разложения полимерной матрицы – полиэфирной смолы, рассмотрены механизмы термоокислительной деструкции и горения полимера, а также способы и принципы снижения горючести полимерных материалов. Во втором и третьем разделах приведен анализ различных видов антипиренов, которые отличаются химической природой и механизмом воздействия на процессы горения. Представлены данные о применении наночастиц в составе композиционного материала, которые способствуют процессу карбонизации поверхности полимера при воздействии огня и тем самым снижают горючесть материала. В четвертом разделе литературного обзора даны современные методы синтеза наночастиц соединений металлов (оксида магния, оксид цинка, частицы, покрытые оболочкой оксида кремния), используемых в качестве антипиренов. Пятый раздел содержит некоторые свидетельства о водонаполненных полимерных материалах. В шестом

разделе рассмотрены способы переработки композиционных полимерных материалов.

Во **второй главе** диссертации приведены перечень веществ, используемых в работе (соли, ПАВ, отвердитель смолы Butox M-50); описаны методики получения наночастиц оксида магния с использованием различных осадителей (NaOH, NaCO₃) и ПАВ, а также наночастиц оксида магния с оболочкой оксида кремния с использованием тетраэтоксисилана (ТЭОС) и метасиликата натрия, а также методики получения наночастиц оксида цинка и обратной эмульсии вода-НПЭС. Далее автор привел последовательность приготовления композитных материалов на основе полиэфирной смолы. В работе были использованы следующие методы: ИК-Фурье-спектроскопия, просвечивающая электронная микроскопия, рентгеновская дифрактометрия, термогравиметрический анализ, в том числе методики для определения скорости горения, коксового остатка, прочности при статическом изгибе и при сжатии. Перечень приведенных методик позволяет утверждать об их достаточности для решения поставленной задачи в диссертации.

Основной задачей представленного диссертационного исследования является синтез наночастиц оксидов металлов меди, цинка и разработка композиционных материалов на основе ненасыщенных полиэфирных смол, содержащих синтезированные наночастицы, с целью достижения повышенной устойчивости полимерного материала к действию высоких температур и огня. Наиболее эффективным способом решения этой задачи является нахождение оптимального размера, количества наночастиц оксидов металлов в сочетании с другими компонентами в огнестойком полимерном композите. Поэтому в **третьей главе** диссертационной работе Хоанг Тхань Хай, используя приемлимые пути получения наночастиц оксидов магния, цинка, микрокапель воды с привлечением способа получения непрямой эмульсии осуществил разработку нового композиционного материала на

основе ненасыщенных полиэфирных смол, обладающего повышенной огнестойкостью.

В диссертационной работе Хоанг Тхань Хай большое внимание было отведено проведению синтеза наночастиц оксидов металлов и изучению характеристик этих наполнителей. Было показано, что на размер и форму наночастиц влияют такие факторы, как тип и концентрация осадителя, ПАВ, pH среды и условия проведения синтеза (температура и время отжига). Все представленные объекты были протестированы единообразно с использованием современных методов испытаний, что благоприятно при сравнении характеристик наночастиц, полученных различными методами. Наиболее информативным в плане оценки данных этих экспериментов является привлечение методов сканирующей (СЭМ) и, в особенности, просвечивающей электронной (ПЭМ) микроскопии, а также РФА и ИК-Фурье-спектроскопии. Это позволило оптимизировать условия синтеза для получения наименьшего размера частиц, что в свою очередь, необходимо для снижения горючести полимерного материала.

Также в работе Хоанг Тхань Хай предложено модифицирование поверхности наночастиц оксида магния путем нанесения покрытия из оксида кремния. Этот прием позволил стабилизировать свойства частиц оксида магния, добиться усреднения их размера до 65 ± 5 нм, что привело к замедлению горения и повышению термоустойчивости полученных композитов. На примере наночастиц оксида цинка с привлечением рентгеновской дифрактометрии было показано, что проведение отжига способствует получению частиц с высокой степенью кристалличности при образовании частиц сферической формы со средним размером частиц 30 ± 5 нм.

Формирование огнестойких композиционных материалов, содержащих микрочастицы воды, требует приготовления устойчивых эмульсий, состоящих не только из эфирных смол и воды, но также поверхностно-активного вещества и наночастиц оксидов металлов. Трудность состояла в

подборе такого ПАВ и его концентрации, чтобы устойчивость эмульсии сохранялась в течение длительного времени, необходимого для выполнения последующих стадий получения композиционного материала и самое необходимое для равномерного распределения микрочастиц по всему объему композита. В результате наилучшими показателями обладает эмульсия, содержащая в качестве ПАВ Span-80 при среднем размере капель воды 12 ± 4 нм и времени устойчивости 120 часов.

Далее автор представил данные по изучению равномерности распределения синтезированных наночастиц в композиционных материалах на основе ненасыщенной бесстирольной полиэфирной смолы. На основании данных сканирующей электронной микроскопии и рентгеновской дифрактометрии Хоанг Тхань Хай делает вывод об отсутствии крупных агломератов наночастиц из выбранного спектра наполнителей и о равномерном их распределении в композите. Было установлено, что превышение концентрации наночастиц оксидов металлов более 5 мас.% приводит к возникновению слипания частиц (агломерации). Оптимальное содержание микрокапель воды в композиционном материале составило 20 мас.%.

В заключительной части диссертационной работы Хоанг Тхань Хай провел испытания полученных композитов на горючесть и термоустойчивость. Все исследуемые композиции оказались с пониженной горючестью и повышенной термостойкостью. Абсолютно не поддерживали горение композиционные материалы, содержащие 2 мас.% оксида цинка и не менее 5 мас.% полифосфата аммония. Автор указывает на синергетный эффект при их совместном использовании, когда происходит образование большого количества кокса, сопровождающееся возникновением устойчивости к горению. Введение микрокапель воды в композит само по себе не только способствует повышению устойчивости к горению, но и при совместном введении с наночастицами оксидов металлов благоприятно для равномерного распределения частиц в массе композита, т.к. частицы

адсорбируются на границе раздела фаз полимер-вода без агломерации. При исследовании физико-механических свойств полученных композиционных материалов на основе полиэфирных смол и нанонаполнителей оксидов металлов автор отметил понижение прочностных показателей по сравнению с ненаполненным образцом.

В выводах диссертации автор Хоанг Тхань Хай резюмирует проделанную работу, как с научной, так и с практической точки зрения.

В тоже время по работе можно сделать следующие замечания и рекомендации:

1. В литературном обзоре приводятся свидетельства об известных композитах, содержащие микрокапли воды. Поскольку этот компонент используется в диссертационной работе, следовало бы более подробно остановиться на этом вопросе (стр.43-44). Автор также приводит некоторые иллюстрации без пояснения (Рис.6,7,8,9,13,19). Заглавие пункта 1.6 литературного обзора не соответствует его содержанию.
2. В экспериментальной части при исследовании морфологии наночастиц оксида магния покрытого оболочкой из оксида кремния не приводится объяснение, как определяли толщину оболочки. На представленных микрофотографиях не указана масштабная шкала и не обозначены элементы структуры. Это затрудняет оценку размера наночастиц.
3. В диссертации не указывается, как проводился выбор ПАВ для получения эмульсии вода-полимер. Заявлено, что размер капель воды в эмульсии должен быть не менее 1 мкм, а верхний предел не указывается. По представленным микрофотографиям оценить размер частиц невозможно, т.к. масштабная линейка не приводится.
4. Ряд представленных иллюстраций в диссертации малоинформативны, так, например, в рисунках 51, 52, 53 на микрофотографиях разных по составу образцов шкала увеличения объектов разная и при данном увеличении наночастицы и их агломераты едва могут быть видны. На

графике рисунка 42 нет никаких обозначений осей и кривых. Некоторые графики не в полной мере описаны (рис.47).

5. Автор утверждает, что при увеличении содержания воды в композите наблюдается снижение прочностных показателей и при этом повышается горючесть материала. Было бы не лишним сделать вывод о допустимом пределе снижения физико-механических показателей при введении данных антипиренов, так как прочность в ряде случаев уменьшается в 1,5-2 раза по сравнению с немодифицированным полимером.

Несмотря на указанные недостатки диссертационная работа Хоанг Тхань Хай заслуживает положительной оценки. Работа представляет собой завершенное научное исследование, которое по актуальности, научной новизне, значимости полученных результатов и личному вкладу автора соответствует критериям, установленным п. 9 - 14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842 и содержит научно обоснованные технические решения в области разработки связующих и композиционных материалов. Автореферат и публикации полностью отражают содержание диссертации.

Работа соответствует паспорту специальности 05.16.08 – нанотехнологии и наноматериалы (химия и химическая технология) по п.3.1 – экспериментальные исследования процессов получения и технологии наноматериалов, формирование наноструктур на подложках, синтеза порошков наноразмерных простых и сложных оксидов солей, индивидуальных металлов и сплавов, в том числе редких и платиновых металлов; по п.3.2 – выявление влияния размерного фактора на функциональные свойства и качества наноматериалов; по п.3.7 - исследования структуры, свойств и технологии композиционных наноструктурированных материалов, а также по специальности 05.17.06 - «Технология и переработка полимеров и композитов» в формуле

специальности п. 2 — "Исследование физико-химических свойств материалов на полимерной основе, молекулярно-массовых характеристик, коллоидных свойств системы полимер – пластификатор – наполнитель в зависимости от состава композиций и их структуры химическими, механическими, электрофизическими, электромагнитными, оптическими, термическим и механическими и др. методами"; в области исследований п. 2 - "Полимерные материалы и изделия; пластмассы, волокна, каучуки, покрытия, клеи, компаунды, получение композиций, прогнозирование свойств, фазовые взаимодействия, исследования в направлении прогнозирования состав-свойства, гомогенизация композиции, процессы изготовления изделий (литье, формование, прессование, экструзия и т.д.), процессы, протекающие при этом, последующая обработка с целью придания специфических свойств, модификация, вулканизация каучуков, отверждение пластмасс, синтез сетчатых полимеров".

Результаты проведенных исследований достаточно полно отражены в 8 публикациях, из них 5 статей, в том числе 2 статьи научных изданий из Перечня ВАК.

Диссертация Хоанг Тхань Хай является самостоятельной законченной научно-квалификационной работой, в которой содержатся научно обоснованные технические и технологические решения в области синтеза наночастиц оксидов металлов магния и цинка, а также разработки композиционных материалов на основе ненасыщенных полиэфирных смол, содержащих наноразмерные наполнители, показана возможность значительного повышения огне- и термостойкости разработанных композитов за счет варьирования состава композиций и условий синтеза наночастиц.

Автор диссертации Хоанг Тхань Хай достоин присуждения искомой ученой степени кандидата технических наук по специальностям 05.16.08 – «Нанотехнологии и наноматериалы» и 05.17.06 - «Технология и

переработка полимеров и композитов».

Официальный оппонент:

кандидат технических наук,

старший научный сотрудник лаборатории

криохимии (био)полимеров Института

элементорганических соединений

им. А.Н. Несмеянова РАН

Подорожко

Подорожко Елена Анатольевна

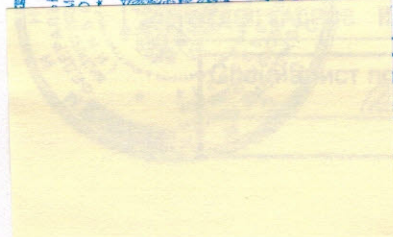
+

Кандидат технических наук, старший научный сотрудник лаборатории

криохимии (био)полимеров ИНЭОС РАН имени А.Н. Несмеянова

адрес: 119991, Россия, ГСП-1, г. Москва, В-334, ул. Вавилова, д. 28

телефон: +7(499) 135-1385, e-mail: epodorozhko@mail.ru



кадрам
Девлятбаева Э.С.
Дата 03.06.2019.