



ОБЩЕСТВО С ОГРАНИЧЕННОЙ ОТВЕТСТВЕННОСТЬЮ

ГРУППА ПОЛИПЛАСТИК

Отзыв официального оппонента

на диссертационную работу **Нгуен Ван Нган** «Разработка композиционных материалов на основе эпоксидодержащих олигомеров с повышенной химической и биологической стойкостью», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 05.17.06.- Технология и переработка полимеров и композитов

Проблема защиты металлов от коррозии актуальна на протяжении многих лет. Существует несколько подходов: это – травление с нанесением лакокрасочных покрытий, футеровки, нанесение полимерных адгезивов из расплава или раствора и, пожалуй наиболее доступный метод, применение полимерных составов на основе эпоксидных смол (ЭС). Сложность рецептур покрытий, взаимодействие между покрытиями и подложкой, различные факторы, влияющие на эксплуатационные характеристики и срок службы защитных покрытий, являются основными причинами, ограничивающими конечное использование высокоэффективных материалов. В дополнение к составам покрытий, которые, как правило, содержат органические связующие, растворители, пигменты, наполнители и различные типы добавок, эксплуатационные характеристики и долговечность защитных покрытий зависят от различных параметров, таких как типы подложек и их предварительная обработка, процедура отверждения, толщина, адгезия покрытия к подложке, а также факторы окружающей среды, то есть влажность, кислород, соли, солнечного УФ-излучения. Для эффективного и действенного функционирования покрытия должны обладать достаточной прочностью, хорошей адгезией к субстрату, гибкостью и ударной вязкостью, трещиностойкостью, устойчивостью к появлению царапин, а также сохранять свою целостность при воздействии ударной нагрузки, растворителей, механического воздействия или суровых погодных условий.

Тема диссертации актуальна, поскольку решение автором поставленной задачи «создание эпоксидсодержащих композиций с повышенной химической и биологической стойкостью и покрытий на их основе» является решением коррозионной защиты и в конечном итоге продлении срока службы изделий.

Структура диссертации традиционна. Она состоит из введения (5 стр.), литературного обзора (66 стр.), главы, посвященной объектам и методам исследований (18 стр.) и главы с обсуждением экспериментальных данных, поделенных на краткие разделы по конкретным экспериментам (49 стр.), выводов (1 стр.), списка использованной литературы (131 наименований). Литературный обзор проиллюстрирован 19 рисунками и 2 таблицами, методическая часть содержит 10 рисунков и 7 таблиц, экспериментальная часть - 44 рисунка и 6 таблиц. Объем диссертации - 151 стр.

Рассмотрим основные разделы работы.

Во введении автор анализирует степень разработанности темы, обосновывает ее актуальность, определяет цель и направления исследования, формулирует научную новизну, теоретическую и практическую значимость. Достоверность экспериментальных результатов, полученных в работе, обеспечивается применением современных методов физико-химического анализа таких как, ротационная вискозиметрия, динамический механический анализ, инфракрасная спектрометрия, ЯМР, термогравиметрический анализ, сканирующая электронная микроскопия. Апробация основных результатов диссертационной работы представлена на XII, XIII и XIV Международном Конгрессе молодых ученых по химии и химической технологии «МКХТ-2016», «МКХТ-2017» и «МКХТ-2018», г. Москва.

По материалам диссертации опубликовано 5 статей в журналах, в том числе 2 статьи, рекомендованных ВАК и 1 - в сборнике международной научно-практической конференции.

В литературном обзоре изложены основные вопросы, относящиеся к предмету диссертации: подробно описаны характеристики эпоксидных смол и

отвердителей, области применения; способы модификации эпоксидных смол силанами, силоксанами, полиуретанами, а также новомодными нанодобавками (в данном случае ZnO). На основании анализа научно-технической информации автор формулирует основные направления исследования: синтез фосфорсодержащей эпоксиуретановой смолы; - модификация фосфорсодержащей эпоксиуретановой смолы диметилсилоксановым каучуком СКТН-А; исследование свойств полисилоксансодержащих эпоксиуретановых полимеров; модификация полисилоксансодержащих эпоксиуретановых олигомеров наночастицами ZnO; изучение свойств покрытий, полученных на основе разработанных полимеров.

В Главе 2 «Экспериментальная часть» подробно описаны объекты и методы исследования, приведены фотографии приборов, даны ссылки на нормативные документы (ГОСТ, ТУ).

Главу 3 Обсуждение результатов автор поделил на разделы, описывающие отдельные этапы исследования:

- «Синтез фосфорсодержащей эпоксиуретановой смолы эпоксиуретановых олигомеров» где приведены результаты идентификации химической структуры полученного соединения методами ИКС и ЯМР на ядрах ^1H , ^{13}C и ^{31}P .

- В разделе «Модификация фосфорсодержащей эпоксиуретановой смолы диметилсилоксановым каучуком СКТН-А» автор исследует механизм взаимодействия между компонентами и методами ИК-спектроскопии и ЯМР доказывает образование силицированных эпоксиуретановых олигомеров.

Оптимизацию рецептуры добавок композиции на основе ЭД-20 автор проводит вполне традиционно по результатам физико-механических испытаний: оценке адгезионной прочности, прочность и удлинение при растяжении, ударная вязкость и термомеханического анализа. Проведенные исследования показали, что введение совместно полиуретана и АГМ-9 в

эпоксидный олигомер, позволило повысить совместимость между эпоксидным олигомером и кремнийорганическим каучуком.

В разделе «Исследование свойств полисилоксансодержащих эпоксиуретановых полимеров» приводятся данные оценки кинетики отверждения по результатам ИК-спектроскопии, динамического термического анализа, а также морфологии - методом сканирующей электронной микроскопии, гидрофобность оценивали по краевому углу смачивания, химстойкость - по набуханию и изменению ударной вязкости после выдержке в кислой, щелочной среде и соляном растворе в течение 90 суток. Результаты показали, что разработанные составы обладают высокой прочностью, улучшенными физико-химическими свойствами и повышенной температурой стеклования.

В разделе 3.3. «Модификация полисилоксансодержащих эпоксиуретановых смол наночастицами ZnO» автор подробно изучает влияние нанонаполнителя на физико-механические свойства композиций, морфологию, гидрофобность и химстойкость. Полученные результаты показали, что введение наномодификатора в количестве до 2 м.ч улучшает гидрофобные и антакоррозионные свойства поверхности покрытия.

Проведенные исследования разработанных покрытий на основе полисилоксансодержащих эпоксиуретановых олигомеров, модифицированных наночастицами ZnO, показало, что они обладают высокой гидрофобностью, устойчивостью к действию окружающей среды и антакоррозионными, антиобрастающими свойствами, что дает возможность рекомендовать их для использования в качестве покрытия для защиты металлических изделий, эксплуатируемых в агрессивных средах. Получены положительные результаты по УФ-стабильности и антибактерицидным свойствам.

Представленная диссертационная работа производит хорошее впечатление и несомненно представляет практический и научный интерес,

однако не имеет некоторые недостатки, которые целесообразно обсудить:

1. При изучении механизма действия наночастиц в эпоксидной смоле, интерпретируя данные ИК-спектроскопии автор делает вывод, «что между гидроксильными группами наночастиц ZnO и этоксигруппами АГМ-9 происходит химическая реакция». Требуется дополнительное объяснение откуда в структуре ZnO появляется гидроксильная группа -OH?

2. При изучении влияния наночастиц на физико-механические свойства полисилоксансодержащих эпоксиуретановых композиций снижение показателя ударной вязкости связывает с агломератами частиц нанонаполнителя, но при этом отмечает увеличение модуля упругости, т.е. вполне закономерный процесс традиционно относящийся к структурированию полимеров. Таким образом, наиболее вероятно, что наночастицы играют роль нуклеатора- структурообразователя.

3. Вполне ожидаемый эффект увеличения гидрофобности при определенной концентрации наночастиц (аналогичные эффекты многократно описаны при введении наноглины) связанный с шероховатостью поверхности. Шероховатость поверхности также приводит к повышению адгезии, а улучшение адгезии в свою очередь к увеличению антикоррозионной стойкости покрытия, но никак нельзя согласиться с выводом обо уменьшении проницаемости (увеличения пути диффузии), т.к. частицы ZnO сферические, а не в форме чешуек, как у наноглины.

4. Также следует отметить некоторые небрежности в оформлении работы:

- практически во всех приведенных ИК-спектрах (кроме рис. 3.30 и 3.32) на шкале «пропускание» отсутствуют единицы измерения, аналогично не подписана шкала представленных ЯМР спектров
- в табл. 3.1 не ясно в каких единицах приведено количество отвердителя;
- табл. 3.6 отсутствует статистическая обработка данных.

Тем не менее, приведенные замечания не могут сказаться на положительном впечатлении диссертационной работы. Главное, что в работе решена поставленная техническая задача: создан материал для антикоррозионного покрытия.

Диссертация соответствует паспорту специальности 05.17.06-«Технологии и переработки полимеров и композитов» в области исследований п.2 - Физико-химические основы технологии получения и переработки полимеров, композитов и изделий на их основе, включающие стадии синтеза полимеров и связующих, смешение и гомогенизацию композиций, изготовление заготовок или изделий, их последующей обработки с целью придания специфических свойств и формы; отвечает требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям в соответствии с п. 9-14 «Положения о порядке присуждения учёных степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842.

Диссертация по актуальности, научной новизне и практической значимости полностью соответствует требованиям, предъявляемым ВАК к кандидатским диссертациям.

В заключение можно сказать, что диссертация Нгуен Ван Нган является самостоятельной законченной научно-квалификационной работой, в которой содержатся новые научно обоснованные технические и технологические решения в области разработки полимерных композиционных материалов, имеющие существенное значение для развития страны; разработана композиционные материалы с улучшением гидрофобности, устойчивости к действию УФ-излучения, а также с повышением химической и биологической стойкостью, что дает возможность рекомендовать их для использования в качестве покрытия для защиты металлических изделий, эксплуатируемых в агрессивных средах.

Автор диссертации **Нгуен Ван Нган** несомненно заслуживает присуждения искомой ученой степени кандидата химических наук по специальности 05.17.06 - Технологии и переработки полимеров и композитов.

Официальный оппонент,

Заместитель директора Научно-исследовательского института

ООО «Группа ПОЛИПЛАСТИК»,

доктор химических наук

Елена Владимировна Калугина

*Нагаевские
сады*

Тюмень Татьяна Анатольевна

Почтовый адрес: 119530, г. Москва,

Генерала Дорохова, 4 стр.1

Телефон: 8 (495)745-68-57, моб. 8-(916)100-90-88

E-mail: kalugina@polyplastic.ru

Подпись Калугиной Е.В. удостоверяю:



18 Июля 2019