

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

Актуальность темы и цель диссертационной работы

Возрастающие требования к современным полимерным материалам отнесены к проблеме сочетания различных функциональных свойств, которые не всегда присущи одному полимеру. В настоящий момент уже предложены различные способы придания новых качеств известным и широко используемым полимерным материалам: модификация различными добавками, разработка гибридных полимеров, привитые полимеры и т.п. Разработка полимерных покрытий, обеспечивающих защиту металлов от коррозии, предусматривает учет действия множественных факторов при их эксплуатации. Так помимо высоких прочностных показателей необходимо также наличие хорошей адгезии к защищаемой поверхности и устойчивость полимерных покрытий к различным внешним воздействиям (света, влаги, повышенных температур, микроорганизмов и пр.). Поскольку многие полимеры не удовлетворяют такому комплексу требований, то задача по разработке прочных и стойких к различным средам композиционных полимерных материалов является актуальной. Для выполнения поставленной задачи важным является выбор матричного полимера. В данной диссертационной работе Нгуен Ван Нган осуществил разработку композиционных материалов на основе эпоксидодержащих олигомеров, где последовательно был выполнен синтез эпоксиуретановых олигомеров, а затем была проведена модификация кремнийорганическим каучуком и наночастицами оксида цинка.

Научная новизна работы

В ходе диссертационного исследования автор Нгуен Ван Нган провел синтез эпоксиуретановых олигомеров с добавками кремнийорганического каучука, анализ полученных продуктов, а также разного рода испытаний (физико-механических, термических, адгезионных). Автор показал, что структура образующихся продуктов напрямую зависит от скорости процесса отверждения эпоксиуретановых олигомеров. Полученные композиты, содержащие кремнийорганическую модифицирующую добавку и наночастицы оксида цинка, обладают повышенной антакоррозионной

устойчивостью, а также необходимым комплексом адгезионных и эксплуатационных свойств.

Теоретическая и практическая ценность результатов работы Нгуен Ван Нган не вызывает сомнений. Показана эффективность и возможность направленного регулирования физико-механических и термических показателей эпоксиуретановых полимеров, а также гидрофобных свойств поверхности антакоррозионного материала при модификации кремнийорганическими веществами и наночастицами дисперсного наполнителя. Проведенные исследования и полученные результаты позволяют утверждать, что разработанные композитные материалы на основе эпоксисодержащих олигомеров могут быть использованы для производства изделий, эксплуатируемых в условиях химического и биологического воздействия.

Структура диссертации

Диссертационная работа Нгуен Ван Нган изложена на 151 странице, включает 44 рисунка, 6 таблиц. Работа оформлена в соответствии с действующими стандартами и состоит из: введения, отображающего актуальность проводимого исследования; обзора литературы, посвященного характеристике основных объектов исследования и композиций на их основе; экспериментальной части; раздела, в котором изложены результаты экспериментов; выводов; библиографического списка из 131 наименования.

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

Литературный обзор диссертации Нгуен Ван Нган состоит из шести разделов. Здесь приведены и проанализированы известные в настоящее время основные типы эпоксидных соединений, используемые в составе различных гибридных материалов, а также их основные характеристики с точки зрения соответствия поставленным в работе задачам и требованиям. Подробно представлена характеристика ИК-спектров эпоксидных смол, так как этот метод активно используется в данной работе для изучения продуктов синтеза. В таком же ключе был проведен анализ известных отвердителей для эпоксидных олигомеров, а также - кремнийорганических соединений как модификаторов. Был сделан вывод о необходимости включения в состав композиций силиконовых компонентов и наночастиц оксида цинка для повышения устойчивости антакоррозионных покрытий к воздействиям химического и бактериального характера. Литературный обзор

составляет половину объема диссертационной работы. Это связано с тем, что диссертант провел глубокий анализ необходимых для работы веществ, приводя формулы химических структур и схем синтеза, что является полезным не только для изучения проблемы, но для оптимального выбора объектов исследования в данной научной работе. Текст изложен хорошим языком, аккуратно выполнены иллюстрации.

Во второй главе диссертации приведен перечень веществ, используемых в работе (эпоксидиановый олигомер ЭД-20, циклоалифатический амин изофорондиамин, трис(п-изоцианатофенил)тиофосфат, диметилсилоксановый каучук СКТН-А, силан АГМ-9, наночастицы оксида цинка и др.); описаны методики определения реологических свойств, остаточных напряжений, смачивания, ИК и ЯМР-спектроскопии, ТМА, ТГА и ДМА анализов, электронной микроскопии, испытаний к воздействию плесневых грибов. Перечень приведенных методик позволяет утверждать об их достаточности для решения поставленной задачи в диссертации.

Основной задачей представленного диссертационного исследования является разработка эпоксисодержащих композиций с повышенной химической и биологической стойкостью и создание покрытий на их основе. Одним из доступных способов решения этой задачи является создание гибридных полимеров, используя методы физической и химической модификации основного компонента композитной смеси. Это позволило найти оптимальное сочетание требуемых характеристик. Поэтому в третьей главе диссертационной работе Нгуен Ван Нган, проведя двух-стадийную модификацию эпоксидных олигомеров, синтез фосфорсодержащей эпоксиуретановой смолы и далее модификации ее диметилсилоксановым каучуком и наночастицами оксида цинка, осуществил разработку новых композиционных материалов, обладающих хорошей адгезией к субстрату, достаточной прочностью и устойчивостью при воздействии химических агентов и неблагоприятных факторов окружающей среды.

В диссертационной работе Нгуен Ван Нган одним из наиболее ответственных моментов являлось проведение синтеза фосфорсодержащей эпоксиуретановой смолы и анализ продуктов синтеза. Методами ИК и ЯМР-спектроскопии было показано, что в результате проведенной химической реакции на спектрах отмечено исчезновение пиков, характерных для уретановой группы, и появление полосы уретановых групп в модифицированном полимере. Такой же анализ был применен при изучении процесса модификации системы диметилсилоксановым каучуком СКТН-А,

спектроскопически подтверждено взаимодействие этоксигруппы АГМ-9 с гидроксильной группой СКТН-А. Для оптимизации состава гибридного полимера были проведены физико-механические и термомеханические испытания. Было показано, что кремнийорганическая добавка СКТН-А лучше совмещается с эпоксиуретановой матрицей, чем с однокомпонентным эпоксидным связующим, что сопровождается повышением адгезионной прочности на 50%. На основании проведенных испытаний физико-механических (прочность при разрыве, относительное удлинение) и термических (температура стеклования) путем варьирования содержания компонентов в гибридном полимере автором был выбран состав: 5 м.ч. ТИТФ, 3 м.ч. АГМ-9,10 м.ч. СКТН-А (при фиксированном содержании эпоксидного олигомера 100 м.ч. и отвердителя 26 м.ч.). Диссертантом было отмечено, что полиуретановый компонент в эпоксидной смоле вызывает понижение термостойкости системы, а кремнийорганический модификатор СКТН-А - ее повышение. Утверждается, что наиболее стабильной и гомогенной является трехкомпонентная система, т.е. полисилоксансодержащая эпоксиуретановая композиция. Этот факт также подтверждают данные электронной сканирующей микроскопии. Кроме этого было показано, что поверхность данного гибридного полимера имеет более высокую гидрофобность (краевой угол смачивания равен 101°) и устойчивость в химических средах (кислотах, щелочах), чем для эпоксидного и эпоксиуретанового полимеров.

Для осуществления задачи повышения биологической стабильности композитного материала на основе эпоксидного полимера Нгуен Ван Нган предложил и обосновал выбор нанодисперсного наполнителя – оксида цинка для разработки композитного материала. Было найдено оптимальное содержание наполнителя оксида цинка (2 м.ч.) в эпоксидном материале, что приводит к повышению не только физико-механических показателей, но и к более высокой гидрофобности поверхности (краевой угол смачивания 117°), а также устойчивости к коррозии покрытий на металлической поверхности.

В заключительной части диссертационной работы Нгуен Ван Нган провел испытания полученных композитов на действие различных неблагоприятных факторов: УФ-излучения, химических и биологических сред. Экспериментально было показано, что эпоксидные покрытия, содержащие наночастицы оксида цинка, оказались более эффективными для защиты от коррозии металлической подложки в агрессивных средах по сравнению с полисилоксансодержащим эпоксиуретановым покрытием. Также длительные испытания (3 месяца) на устойчивость к биологическому обрастианию показали, что покрытия из данного композита препятствуют

прикреплению бактерий и грибков к защищенной поверхности, что вызвано присутствием наночастиц оксида цинка, обладающих антибактериальными свойствами.

В выводах диссертации автор Нгуен Ван Нган 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 приведено ограниченное число публикаций по данной проблеме за последние 5-7 лет.
2. В диссертации при обсуждении результатов исследований не акцентируется, какой вводился отвердитель в систему и, как осуществлялся его выбор.
3. При анализе результатов DMA метода на стр.119-120 диссертант отметил снижение температуры стеклования и уширение пика механических потерь для композитного образца, содержащего наночастицы оксида цинка, и предположил, что это связано со снижением плотности сшивки. Однако ранее приведенные прочностные показатели образцов из этих композиций (стр.118) повышались, а водопоглощение (на стр.123) – снижалось по сравнению с системами без наполнителя. Поэтому сомнительно, чтобы понижение плотности сшивки способствовало этому. Можно также предположить, что в области температурного перехода могут сначала разрушаться менее термостойкие, термолабильные водородные связи, в которых участвуют, например, уретановые группы.
4. В диссертационной работе испытания коррозионной стойкости оценивали в основном по состоянию композиционных покрытий на металлических панелях после выдерживания их в агрессивных средах. Целесообразным было бы проведение физико-механических испытаний (определение модуля упругости, относительного удлинения) образцов композиционных материалов после действия химических и биологических агентов.
5. В тексте приводятся утверждения, которые никак не доказываются экспериментально: «наночастицы ZnO действуют как мостики, связывая большее количество молекул, что приводит к уменьшению общего свободного объема и к увеличению плотности и жесткости сшивки» (стр.123) или «наночастицы ZnO вызывают уменьшение пористости, «диффузионные пути» становятся при этом зигзагообразными» (стр. 124).

Данные замечания не снижают ценность данного научного труда и диссертационная работа Нгуен Ван Нган 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 научнообоснованные технические решения в области разработки связующих и композиционных материалов. Автореферат и публикации полностью отражают содержание диссертации.

Работа соответствует паспорту 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 6 публикациях, из них 5 статей, в том числе 2 статьи научных изданий из Перечня ВАК.

Диссертация Нгуен Ван Нган является самостоятельной законченной научно-квалификационной работой, в которой содержатся научно обоснованные технические и технологические решения в области разработки композиционных материалов на основе эпоксидных смол, содержащих модификаторы и наноразмерный наполнитель; показана возможность значительного улучшения комплекса свойств композиционного материала на основе полисилоксанов содержащих эпоксиуретановых олигомеров, содержащих наночастицами оксида цинка, с целью повышения химической и биологической устойчивости разработанного полимерного покрытия для защиты металлических изделий.

Автор диссертации Нгуен Ван Нган достоин присуждения искомой ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.17.06 - «Технология и переработка полимеров и композитов».

Официальный оппонент:

кандидат технических наук,
старший научный сотрудник лаборатории
криохимии (био)полимеров Института
элементоорганических соединений
им. А.Н. Несмиянова РАН

Подорожко

Подорожко Елена Анатольевна

Кандидат технических наук, старший научный сотрудник лаборатории
криохимии (био)полимеров ИНЭОС РАН имени А.Н. Несмиянова
адрес: 119991, Россия, ГСП-1, г. Москва, В-334, ул. Вавилова, д. 28
телефон: +7(499) 135-1385, e-mail: epodorozhko@mail.ru

ПОДПИСЬ
УДОСТОВЕРЯЮ
ОТДЕЛ КАДРОВ ИНЭОС РАН

