

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА

РХТУ.05.04 РХТУ им. Д.И. Менделеева

по диссертации на соискание ученой степени кандидата технических наук

аттестационное дело № _____

решение диссертационного совета

от 10 декабря 2020 г № 8

О присуждении ученой степени кандидата технических наук Лвину Ко Ко, представившего диссертационную работу на тему «Кадмий-полимерные лакокрасочные покрытия на основе эпоксиаминных полиэлектролитов, получаемые методом катодного электроосаждения» по научной специальности 05.17.06 Технология и переработка полимеров и композитов.

Диссертация принята к защите 22 октября 2020 г., протокол № 6 диссертационным советом РХТУ им. Д.И. Менделеева.

Состав диссертационного совета утвержден в количестве 22 человек приказом ректора РХТУ им. Д.И. Менделеева № 18 ОД от «27» февраля 2020г.

Соискатель Лвин Ко Ко 1991 года рождения в 2015 году окончил магистратуру Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева», диплом серия 107718 номер 0187828.

В 2019 году окончил аспирантуру Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева».

Диссертация выполнена на кафедре «Химической технологии полимерных композиционных лакокрасочных материалов и покрытий», Российского химико-технологического университета имени Д.И. Менделеева.

Научный руководитель доктор технических наук, профессор Квасников Михаил Юрьевич профессор кафедры «Химической технологии полимерных

композиционных лакокрасочных материалов и покрытий», Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российского химико-технологического университета имени Д.И. Менделеева».

Официальные оппоненты:

Доктор химических наук, профессор Степин Сергей Николаевич, профессор кафедры «Химической технологии лакокрасочных материалов и покрытий» Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Казанский национальный исследовательский технологический университет».

Доктор химических наук, профессор Кузнецов Виталий Владимирович, профессор кафедры «Общей и неорганической химии» Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева».

Кандидат химических наук, профессор Индейкин Евгений Агубекирович профессор кафедры «Химическая технология органических покрытий» Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Ярославский государственный технический университет».

Основные положения и выводы диссертационного исследования изложены в 10 научных работах, опубликованье соискателем, в том числе, в 2 публикациях в изданиях, индексируемых в международных базах данных, и 1 публикация в рецензируемом издании. Общий объём публикаций составляет 32 страниц. Все публикации выполнены в соавторстве, личный вклад соискателя (от 50 до 90 %) состоит в анализе литературы, получении и анализе экспериментальных данных, обработке результатов, написании работы. Соискателем опубликовано 7 работ в материалах международных и российских конференций. Монографий, депонированных рукописей не имеет. В диссертации отсутствуют недостоверные сведения об опубликованных соискателем работах.

Наиболее значимые работы по теме диссертации:

1. Лвин Ко Ко, Романова О.А., Квасников М.Ю., Силаева А.А., Павлов А.В. Наноструктурированные лакокрасочные металлополимерные покрытия // Российские нанотехнологии. — 2018. — Т.13, № 1,2. — С. 65–70 (WoS, ВАК).
2. Лвин Ко Ко, Силаева А.А., Квасников М.Ю., Лукьянскова А.И., Макаров А.В., Киселев М.Р. Исследование процесса соосаждения двух металлов в ходе формирования лакокрасочных покрытий методом катодного электроосаждения // Журнал прикладной химии. — 2018. — Т.91, № 2. — С. 293–297 (Scopus, ВАК);
3. Лвин К.К., Квасников М.Ю., Пелясова Д.А. Лакокрасочные кадмий-полимерные покрытия, получаемые методом катодного электроосаждения // Лакокрасочные материалы и их применение. — 2017. — №. 12. — С. 38–42. (ВАК)

По результатам диссертационных исследований получен патент РФ № 2018132842 от 17.09.2018. Лвин Ко Ко, Пелясова Д.А., Квасников М.Ю., Квасников Т.М., Фахрутдинов Р.А. «Композиция для получения методом катодного электроосаждения металлополимерных кадмий-содержащих лакокрасочных покрытий с повышенной коррозионной стойкостью».

На диссертацию и автореферат поступили отзывы:

1. Отзыв официального оппонента, доктора химических наук, профессора **Степина Сергея Николаевича** профессора кафедры «Химической технологии лакокрасочных материалов и покрытий» Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Казанский национальный исследовательский технологический университет».

В отзыве отражены актуальность темы, научная новизна, практическая значимость работы, достоверность полученных данных.

По диссертационной работе имеются следующие замечания:

- Слишком большой обзор перегружен общеизвестной информацией, например, подробно рассмотрена давно вошедшая в учебники технология

нанесения покрытий методами анодного и катодного электроосаждения. Раздел обзора, посвященный гальваническому осаждению сплавов металлов, не связан с темой диссертации. Излагаемый в обзоре материал, часто не сопровождается ссылками на источники заимствования, хотя очевидно, что текст не является плодом творчества автора. Менее четверти ссылок на цитированную литературу относятся к последним 15 годам.

- Диссертация содержит излишне подробное описание использованных методов исследования, включающее, в частности, историю их развития, и ничего не добавляющий к ее содержанию полный текст заявки на получение патента. В совокупности с частым дублированием результатов экспериментов в табличном и графическом виде и включением в обзор упомянутой части, не связанной с темой диссертации, изложенное наводит на мысль о желании автора за счет этого увеличить объем диссертации.
- Некорректно рассчитывать массу отрезка цепи между узлами сшивки полимера по данным его равновесного набухания в растворителе в том случае, когда результаты определения гель-фракции свидетельствуют о значительном содержании экстрагируемой фракции (в данном случае у осажденного и отвержденного полимера более 30 %).
- Толщина образца для термомеханического анализа, согласно ГОСТ 32618.1-2014, должна быть не менее 1мм. В диссертации отсутствует описание, каким образом готовились образцы такой толщины из электроосажденных полимерных и гибридных покрытий.
- В работе не найдено продолжения направление, связанное с выбором кадмия для соосаждения с полимерами, в качестве металла, способного обеспечить протекторную защиту стали. В работе нет результатов подтверждающих механизм защитного действия покрытий. Хотя повышенная противокоррозионная эффективность разработанных покрытий отмечена в разделе, посвященном практической ценности проведенного исследования и в результате работы получен патент на композицию для получения кадмий-

содержащих лакокрасочных покрытий с повышенной коррозионной стойкостью.

- Многие ссылки в списке цитированной литературы оформлены не по ГОСТ 7.1-2003

Заключение по работе положительное. Диссертационная работа отвечает формуле и п.п. 2 и 3 области исследований паспорта специальности 05.17.06. и соответствует критериям, установленным в постановлении «О порядке присуждения ученых степеней», а её автор, Лвин Ко Ко, заслуживает присуждения ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.17.06 «Технология и переработка полимеров и композитов».

2. Отзыв официального оппонента, доктора химических наук, профессора **Кузнецова Виталия Владимировича** профессора кафедры общей и неорганической химии Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева».

В отзыве отражены актуальность темы, научная новизна, практическая значимость работы, достоверность полученных данных

По диссертационной работе имеются следующие замечания:

- Автор связывает уменьшение скорости осаждения покрытий при введении ацетата кадмия с расходом части электричества на процесс электроосаждения металла, при этом электрохимия процессов, происходящих в прикатодной области, несколько уходит на второй план. Хорошо известно, что перенапряжение выделения водорода на кадмии существенно выше, чем на стальных подложках. Это неизбежно приведет к уменьшению скорости выделения водорода и, соответственно к меньшей скорости конденсации полимера. В будущем можно рекомендовать диссертанту оценить рН в прикатодной области, а не ограничиться утверждением, что он близок к 14.
- Поскольку получение композитов, разработанных автором, сопровождается выделением водорода, особый интерес для практики представляет исследование наводороживания покрытия и основы, что может

привести к ухудшению физико-механических свойств изделий. Автору следовало бы более подробно проработать этот вопрос и, таким образом, определить круг изделий, на которые целесообразно нанесение разработанного покрытия.

- Учитывая, что в первый момент электролиза на катоде преимущественно протекает электрокристаллизация кадмия, представляют интерес получения концентрационных профилей частиц кадмия по глубин покрытия. На мой взгляд, большее внимание можно было бы уделить вопросу адгезии полученного покрытия к стальной подложке.

- К сожалению, текст диссертации и автореферата не лишен опечаток, терминологических и стилистических недочетов. Например, следует говорить о близости электродных (а не электрохимических) потенциалов кадмия и железа. На с.41,43 и 49 представленного автором экземпляра диссертации (в электронном виде) произошла сбивка текста, что делает его трудночитаемым.

Заключение по работе положительное. Диссертационная работа отвечает формуле и п.п. 2 и 3 области исследований паспорта специальности 05.17.06. и соответствует критериям, установленным в постановлении «О порядке присуждения ученых степеней», а её автор, Лвин Ко Ко, заслуживает присуждения ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.17.06 «Технология и переработка полимеров и композитов».

3. Отзыв официального оппонента, кандидата химических наук, Индейкина Евгения Агубекировича профессора кафедры «Химическая технология органических покрытий», Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Ярославский государственный технический университет».

В отзыве отражены актуальность темы, научная новизна, практическая значимость работы, достоверность полученных данных. По диссертационной работе имеются следующие замечания:

- Неудачно сформулирован первый пункт положений, выносимых на защиту ((..... электроосаждения на катоде ... ацетата кадмия).

- Из результатов ДСК исследований (рис. 18, с-78) следует, что кадмий катализирует процесс разблокирования изоцианата, а не сшивку. О сшивке можно судить по данным ТМА (рис. 20, с 81). Однако, температуры расстекловывания характеризуются по плечикам на кривой, а не по пикам, как сказано в работе.
- Наличие плазмонного резонанса должно иметь место при наличии в системе наноразмерных частиц металла, однако, чем определяется плазмонный резонанс в полимере? (с.100)

Указанные замечания не влияют на качество работы и носят рекомендательный характер.

Заключение по работе положительное. В целом комплекс методов, использованных автором, позволил получить достоверные выводы и сделать обоснованные практические рекомендации. Актуальность исследований, научная новизна и практическая значимость диссертационной работы позволяют заключить, что она удовлетворяет требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям, а ее автор Лвин Ко Ко заслуживает присуждения ученой степени кандидата технических наук по специальности - 05.17.06 - Технология и переработка полимеров и композитов.

На диссертацию и автореферат поступили 3 отзыва, все положительные.

В отзывах указано, что представленная работа имеет высокий теоретический и экспериментальный уровень, а также большое научное и практическое значение, по своей новизне и актуальности соответствует требованиям «Положения о порядке присуждения ученых степеней» и специальности 05.17.06 «Технология и переработка полимеров и композитов».

4. Отзыв на автореферат доктора технических наук, профессора, заведующий кафедрой Инновационных материалов и защиты от коррозии Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева» Ваграмяна Тиграна Ашотовича.

Отзыв положительный, в качестве недостатков отмечено:

- Электрохимическая часть исследований проведена поверхностно и не позволяет сделать выводы о закономерностях и механизме процесса с точки зрения электрохимии.

5. Отзыв на автореферат доктора технических наук, сотрудника кафедры химической технологии полимеров Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет) Дринберга Андрея Сергеевича.

Отзыв положительный, в качестве замечаний указаны следующие:

- Не понятно направление кривых ДСК, приведенных в автореферате. Если происходит экзотермическая реакция, то кривые должны быть направлены в другую сторону.

- В автореферате не приведена логика расчета средней молекулярной масса отрезка цепи, заключенная между узлами сетки, рассчитанная по теории Флори-Ренера.

Указанные замечания не влияют на значимость представленной диссертационной работы и носят рекомендательный характер.

6. Отзыв на автореферат кандидата химических наук, старшего научного сотрудника Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина» Российской академии наук Киселева Михаила Романовича.

Отзыв положительный, в качестве замечаний указаны следующие:

- Почему для исследований использовались выпускаемые зарубежными фирмами плёнообразователи для катодного электроосаждения. Разве в России они не производятся?

- В описании данных ТМА исследования аспирант трактует точки перегиба на кривой, как температуры стеклования. Как можно объяснить наличие температуры стеклования у трехмерно-сшитого полимера?

Выбор официальных оппонентов обоснован областью их научных интересов и наличием большого числа публикаций в ведущих рецензируемых

изданиях в области технологии и переработки полимеров и композитов на их основе по тематике диссертационной работы, что позволяет им определить научную и практическую значимость представленной диссертации. Все отзывы оппонентов положительные. В отзывах указывается, что диссертация имеет высокий теоретический и экспериментальный уровень, а также большое научное и практическое значение, по своей новизне и актуальности соответствует требованиям «Положения о порядке присуждения ученых степеней» и специальности 05.17.06 Технология и переработка полимеров и композитов.

Выбор официальных оппонентов был обусловлен их достижениями в научных исследованиях с близкой тематикой, наличие публикаций в рецензируемых журналах и высоким научным авторитетом.

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем научных исследований:

Получены кадмий-полимерные покрытия при совместном электроосаждении эпоксиаминного полимерного электролита и ацетата кадмия на катоде. **Определен** оптимальный состав композиций и условия совместного электроосаждения для получения кадмий-полимерных покрытий хорошего качества.

С помощью современных методов физико-химического анализа **установлена** последовательность электроосаждения на катоде компонентов композиционной системы из эпоксиаминного полимерного электролита и ацетата кадмия. **Доказано**, что осаждение кадмия протекает в первоначальный момент времени, поэтому кадмий сосредоточивается у подложки, образуя с металлом протекторную пару.

Показано, что в процессе совместного электроосаждения полимерных электролитов и ионов кадмия из общего раствора происходит электровосстановление ионов металла, которые стабилизируются полимерным электролитом в прикатодном пространстве и входят в состав покрытия в виде кластеров наноразмерных частиц кадмия.

Доказано, что введение кадмия в структуру покрытия увеличивает степень сшивки полимерного плёнкообразующего, что подтверждается уменьшением температуры начала пленкообразования, а также рассчитанной величиной молекулярной массы отрезка цепи.

Установлено, что кадмий-полимерные покрытия при сохранении хорошей адгезии и эластичности превосходят полимерные покрытия по твердости и прочности и обладают в 1,5 раза большей коррозионостойкостью по отношению к полимерным покрытиям.

Теоретическая значимость научного исследования состоит в установлении последовательности электроосаждения на катоде компонентов композиционной системы из эпоксиаминного полимерного электролита и ацетата кадмия и определены оптимальные параметры этого процесса.

Практическая значимость результатов работ заключается в разработке композиции для получения кадмий-полимерных покрытий методом катодного электроосаждения с увеличенной коррозионной стойкостью и окраски опытной партии метизов.

Оценка достоверности результатов исследования обеспечивалась использованием современных физико-химических методов исследования, в том числе: энергодисперсионного рентгеноспектрального микроанализа, термомеханического анализа, дифференциальной сканирующей калориметрии, SEM (растрового электронного микроскопа), EDX (энергодисперсионного спектрометра).

Личный вклад соискателя состоял в поиске и анализе научной литературы, проведении испытаний лабораторных образцов, подготовке образцов к исследованиям физико-химическими методами анализа, обработке, анализе и интерпретации полученных результатов, формировании на основе научных исследований материалов к публикации в научных журналах и представлению результатов работы на научных конференциях.

Диссертация охватывает основные вопросы поставленной научной задачи и соответствует критерию внутреннего единства, что подтверждается

наличием последовательного плана исследования, непротиворечивой методологической платформы, концептуальности и взаимосвязи выводов. По своему содержанию диссертация отвечает паспорту специальности 05.17.06 «Технология и переработка полимеров и композитов».

Диссертационный совет пришёл к выводу о том, что диссертация представляет собой завершённую научно-квалификационную работу, содержащую решение научной задачи - разработки технологии катодного электроосаждения гибридных металл-полимерных покрытий с повышенными противокоррозионной эффективностью и комплексом физико-механических свойств.

По актуальности, новизне, практической значимости диссертация соответствует требованиям, установленным «Положением о порядке присуждения ученых степеней», предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидат наук.

На заседании диссертационного совета РХТУ.05.04 Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева» 10.12.2020 принято решение о присуждении ученой степени кандидата технических наук Лвину Ко Ко по специальности 05.17.06 Технология и переработка полимеров и композитов.

Присутствовало на заседании 17, в том числе докторов наук по научной специальности, отрасли науки рассматриваемой диссертации 5 в том числе в режиме видеоконференции 5.

Результаты голосования по вопросу присуждения ученой степени:

Результаты тайного голосования:

«за» 11,

«против» нет,

«воздержались» нет,

«испорчено» 1.

Проголосовало 5 члена диссертационного совета, присутствовавшие на заседании режиме видеоконференции:

«за» 5,

«против» нет,

«воздержались» нет.

Итоги голосования:

«за» 16,

«против» нет,

«воздержались» нет,

«испорчено» 1.

Председатель диссертационного совета


д.х.н. Филатов С.Н.

Ученый секретарь диссертационного совета


к.х.н. Биличенко Ю.В.

Дата «10» декабря 2020 г.