

## ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

на диссертационную работу

**Хархуш Анмара Аднан Хархуш**

на тему: «**Разработка термо- и огнестойких композиционных наноматериалов на основе ненасыщенной полиэфирной смолы с наночастицами оксидов металлов**»,

представленную на соискание ученой степени кандидата технических наук

по специальности 2.6.6. Нанотехнологии и наноматериалы

Конструкционные полимерные материалы из полиэфирных смол применяются в различных отраслях промышленности. Однако, они горючи и теряют механические свойства при нагреве.

Для улучшения свойств этих материалов необходимо создание новых функциональных композиционных огнестойких материалов. Рассматриваемая диссертационная работа Хархуш А.А «Разработка термо- и огнестойких композиционных наноматериалов на основе ненасыщенной полиэфирной смолы с наночастицами оксидов металлов» посвящена разработке композитного полимерного материала на основе полиэфирной смолы, термостойкого и устойчивого к горению, с сохранением механических свойств смолы.

**Актуальность работы.** Недостатком часто используемых в промышленности материалов на основе ненасыщенных полиэфирных смол является их низкие показатели огнестойкости. Горение композитов на основе этих материалов сопровождается большим выбросом крайне токсичного монооксида углерода. При этом, добавление большого количества антипиренов является нежелательным, так как приводит к существенному ухудшению прочностных характеристик. Поэтому актуальной задачей является создание не высоких по цене огне- и термостойких композиционных материалов с сохранением изначальных механических показателей. Второй задачей является снижение выделения токсичных газов в процессе сгорания. Поэтому в данной работе были использованы наночастицы оксидов металлов: ZnO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Cu<sub>2</sub>O, ZnO@SiO<sub>2</sub> и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>@SiO<sub>2</sub>, в качестве антипиренов и катализаторов коксообразования. Для равномерного распределения и уменьшения агрегации их в полимерной матрице, наночастицы покрывали оболочкой из оксида кремния, что увеличивало огне- и термостойкий эффект. Для увеличения коксообразования были также использованы небольшие количества наночастиц оксида меди.

Таким образом целью данной работы была разработка термо- и огнестойких композиционных материалов на основе ненасыщенных полиэфирных смол с использованием наночастиц различных оксидов металлов в качестве замедлителей горения.

**Научная новизна.** В работе были разработаны термо- и огнестойкие композитные материалы на основе ненасыщенных полиэфирных смол, с добавлением наночастиц оксидов металлов:  $ZnO@SiO_2$ ,  $Al_2O_3@SiO_2$  и  $Cu_2O$  и полифосфат меламина для увеличения коксообразования.

Получены образцы нанокомпозитных материалов с оптимальным соотношением добавок антипиренов, которые самозатухают во время горения: 6 мас.% полифосфат меламина, 1,9 мас.% частиц  $ZnO@SiO_2$  и 0,1 мас.% наночастиц  $Cu_2O$  или 6 мас.% полифосфат меламина, 1,8 мас.% частиц  $Al_2O_3@SiO_2$  и 0,2 мас.% наночастиц  $Cu_2O$ .

Исследовано влияние концентрации наночастиц оксида меди при горении и самозатухании композитов на основе ненасыщенных полиэфирных смол. Показано, что увеличение незначительной концентрации  $Cu_2O$  приводит к образованию большего количества коксового остатка, который создаёт термо- и огнестойкий барьеры.

**Практическая значимость.** В работе были получены образцы композитных материалов на основе ненасыщенных полиэфирных смол с повышенной термо- и огнестойкой прочностью добавлением наночастиц оксидов металлов, а также частиц покрытых оксидом кремния.

Разработаны опытные образцы полимерных композитных материалов, сохраняющих механические характеристики и с хорошими термическими свойствами за счёт добавления антипиренов: 6 мас.% полифосфат меламина, 1,9 мас.% частиц  $ZnO@SiO_2$  и 0,1 мас.% наночастиц  $Cu_2O$ . Введение данных компонентов приводит к самозатуханию во время горения материала.

Диссертация изложена на 163 страницах, содержит 75 рисунков и 28 таблиц, введение, 3 главы, заключение и список используемых источников (250 наименований).

**Во введении** обоснована актуальность и показана степень разработанности темы диссертации, сформулирована ее цель и основные задачи, описана научная новизна и практическая и теоретическая значимость работы.

**В первой главе** проводится литературный обзор, содержащий описание процессов горения и деструкции полимерных материалов, а также механизмов

снижения их воспламеняемости. Исследованы современные применяемые виды антипиренов для увеличения термостабильности полиэфирных смол разного состава. Отдельно рассмотрены наночастицы, используемые для замедления горения. Приводятся способы получения наночастиц соединений металлов и создание оболочки из оксида кремния на их поверхности, для использования их в качестве антипиренных добавок в композиционных полимерных материалах. Рассмотрено получение композитов на основе ненасыщенных полиэфирных смол с добавлением наночастиц металлов и их синергетический эффект с другими антипиренами.

**Во второй главе** приводится описание реактивов, использованных для получения термо- и огнестойких композитов на основе ненасыщенных полиэфирных смол. Описаны методы получения наночастиц металлов разной формы и создание оболочки из оксида кремния на их поверхности, а также создание композиционных наноматериалов на основе ненасыщенной полиэфирной смолы. Приведено описание методов, используемых для исследования наночастиц и композиционных материалов (СЭМ, ПЭМ, инфракрасная спектроскопия, рентгеновская дифрактометрия, ТГА, и др. методы определения прочностных характеристик и показателей термостабильности).

**В третьей главе** диссертационной работы приведены результаты экспериментов и их обсуждение. Первый раздел третьей главы посвящен синтезу и исследованию свойств наночастиц оксида цинка: получены наночастицы различной формы при добавлении гидроксида натрия и поверхностно-активных веществ. Исследовано влияние температуры отжига на свойства получаемых наночастиц и показано, что термическую обработку наночастиц оксида цинка следует проводить при температурах ниже 700 °С.

Далее в работе описано влияние различных концентраций реагентов (карбоната натрия, ПАВ, глицерина) на морфологию и размеры наночастиц оксида алюминия. Для получения наночастиц оксида алюминия со средним диаметром 50 нм и менее необходимо использовать 0,12 М  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , 0,005-0,01 М олеата натрия или 0,05 М глицерина. Показано, что изменение времени синтеза НЧ оксида алюминия незначительно влияет на их форму и размер. Аналогично было исследование получения наночастиц оксида меди с диаметром 80 нм.

В главе 3.4-3.5 изучены условия получения оболочки из оксида кремния на поверхности наночастиц оксида меди и оксида цинка со средним диаметр получаемых частиц 250 нм и 400 нм соответственно. Далее с этими частицами были поучены

композиты на основе ненасыщенной полиэфирной смолы. Доказано, что нанесение оболочки из оксида кремния на поверхность наночастиц ZnO и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> приводит к более равномерному их распределению в объеме полимерной матрицы. Исследовано влияние добавки полифосфат меламина на морфологию полимерного композита с наночастицами оксидов металлов.

В работе изучено влияние добавок наночастиц и полифосфата меламина на термо- и огнестойкость нанокомпозитов на основе ненасыщенной полиэфирной смолы. Наименьшая скорость горения была получена при испытании образцов, содержащих 2 мас.% частиц ZnO@SiO<sub>2</sub> или 1 мас.% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и 6 мас.% полифосфат меламина. При этом совместное использование наночастиц Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и полифосфат меламина приводит к увеличению выхода кокса. Эффект самозатухания был достигнут при добавлении небольших количеств наночастиц оксида меди в присутствие полифосфат меламина.

В заключительном разделе главы были исследованы механические свойства получаемых нанокомпозитов. Показано, что композитные материалы на основе ненасыщенной полиэфирной смолы, содержащие 6 мас.% полифосфат меламина, 1,9 мас.% частиц ZnO@SiO<sub>2</sub> и 0,1 мас.% наночастиц Cu<sub>2</sub>O проявили наиболее более высокую механическую прочность.

**В заключении** представлены выводы по диссертационной работе.

**Апробация работы.** Основные результаты диссертации представлены на 9 научных конференциях всероссийского и международного уровня. По результатам работы опубликовано 3 статьи в журналах, входящих в международные базы данных.

По диссертационной работе можно сделать следующие **замечания**.

1. Не очень ясно, как изучалось распределение НЧ в материалах и какие их свойства определяют равномерность распределения.
2. В работе нет описания химизма действия наночастиц на коксообразование и на выделение токсичных газов.
3. Почему добавка полифосфата меламина (ПФА) всегда больше (по процентам), чем НЧ. Может достаточно добавить только ПФА.
4. Влияет ли природа ядра НЧ с оболочкой SiO<sub>2</sub> на огнестойкие и механические свойства материалов.

Автореферат полностью отражает содержание диссертации.

**Достоверность** результатов работы и обоснованность основных выводов автора подтверждается использованием комплекса взаимодополняющих современных апробированных методов исследования, воспроизводимостью результатов экспериментов. Полученные закономерности согласуются с результатами других авторов, изучающих высококонцентрированные обратные эмульсии и высокопористые полимерные материалы. Диссертация выполнена на высоком научном уровне.

Содержание диссертации в полной мере соответствует паспорту специальности 2.6.6. Нанотехнологии и наноматериалы по следующим пунктам:

1.2. Исследование влияния наноразмерных элементов структуры на свойства наноматериалов;

1.5. Исследование взаимосвязи химического и фазового составов, структурного состояния с физическими, механическими, химическими, технологическими, эксплуатационными и другими свойствами наноматериалов;

3.2. Выявление влияния размерного фактора на функциональные свойства и качества наноматериалов;

3.7. Исследование структуры, свойств и технологии композиционных наноструктурированных материалов.

Диссертационная работа Хархуш Анмара Аднан Хархуш на тему: «Разработка термо- и огнестойких композиционных наноматериалов на основе ненасыщенной полиэфирной смолы с наночастицами оксидов металлов», представленная на соискание ученой степени кандидата химических наук, является законченной научно-квалификационной работой в области исследования и применения термо- и огнестойких композиционных наноматериалов на основе ненасыщенной полиэфирной смолы с наночастицами оксидов металлов, в которой разработаны методики получения таких материалов, совмещающих в себе огнестойкие и достаточные механические свойства.

Диссертация соответствует требованиям, установленным Положением о порядке присуждения ученых степеней в Федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева», утвержденным приказом ректора № 1523ст от 17.09.2021 г., предъявляемым к диссертационным работам на соискание ученой степени кандидата наук, а ее автор Хархуш Анмар Аднан Хархуш

заслуживает присуждения ученой степени кандидата технических наук по специальности 2.6.6. Нанотехнологии и наноматериалы.

Официальный оппонент

доктор химических наук (02.00.04 Физическая химия, 02.00.02 Аналитическая химия),  
доцент, ведущий научный сотрудник лаборатории концентрирования ФГБУН  
Института геохимии и аналитической химии им. Д.И. Вернадского РАН

Шкинев Валерий Михайлович

« 14 » апреля 2022 г.

119991, Российская Федерация, ГСП-1, г. Москва, ул. Косыгина, д.19.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Ордена Ленина и Ордена  
Октябрьской Революции Институт геохимии и аналитической химии им. В.И.  
Вернадского Российской академии наук (ГЕОХИ РАН)

Тел.: +7(495)939-70-41

E-mail: vshkinev@mail.ru

Подпись В.М. Шкинева заверяю.



Валерий Михайлович Шкинев  
Заведующий лабораторией  
Института геохимии и аналитической химии им. Д.И. Вернадского РАН