

ОТЗЫВ

**официального оппонента на диссертационную работу Лвина Ко Ко
«Кадмий-полимерные лакокрасочные покрытия на основе
эпоксиминовых полиэлектролитов, получаемые методом катодного
электроосаждения», представленную на соискание ученой степени
кандидата технических наук по специальности 05.17.06 «Технология и
переработка полимеров и композитов»**

1. Актуальность темы

Одним из наиболее эффективных методов окрашивания является, электроосаждение, сочетающее ряд экологических и экономических преимуществ, в частности, практическое отсутствие летучих органических соединений, обеспечивающее взрыво- и пожаробезопасность процесса нанесения покрытий равномерной толщины с высокими защитными свойствами при минимальных потерях лакокрасочного материала. Идея диссертационной работы была сформулирована автором с учетом очевидной близости технологий электроосаждения покрытий и гальванического осаждения металлов, а также информации об использовании металлических порошков в качестве пигментов при получении лакокрасочных материалов и покрытий на их основе. Очевидно, что совместное осаждение пленкообразующей основы и металла, которое можно назвать пигментированием *in situ*, в случае успешной реализации позволяет прогнозировать несомненные технологические преимущества в сравнении с отдельным получением металлического порошка с последующим равномерным распределением его в полимерной матрице.

В качестве объекта для соосаждения автором был выбран кадмий. Обоснованием для такого выбора стала общеизвестная информация о высоких противокоррозионных свойствах кадмиевых гальванических покрытий на стали и описанные в литературе положительные результаты получения покрытий, сочетающих свойства полимера и металла.

Резюмируя можно констатировать несомненную актуальность темы диссертации Лвина Ко Ко.

2. Новизна научных исследований и полученных результатов

В работе предложена технология и найдены оптимальные условия получения кадмий-полимерных покрытий, путем совместного электроосаждения на катоде композиции из водорастворимого аминоксодержащего олигомерного электролита - пленкообразователя и ацетата кадмия. Показано, что в результате особенностей электроосаждения частицы кадмия сосредоточены в области, прилегающей к поверхности стального субстрата, образуя с ним протекторную пару.

В результате исследования температуры начала отверждения и степени химического структурирования связующего доказано промотирующее действие кадмия на процесс отверждения покрытия.

Установлено, что включение дисперсного кадмия в состав покрытий способствует повышению их физико-механических характеристик и противокоррозионной эффективности.

Практическая значимость работы.

Разработаны композиция и технология нанесения методом электроосаждения кадмий-полимерных покрытий с повышенными прочностными и противокоррозионными свойствами.

По результатам работы получен патент РФ № 2018132842 от 17.09.2018, авт. Лвин Ко Ко и др. «Композиция для получения методом катодного электроосаждения металлополимерных кадмий-содержащих лакокрасочных покрытий с повышенной коррозионной стойкостью»

Степень обоснованности и достоверности научных положений, выводов и рекомендаций.

В работе использованы современные приборная база и методы исследования, в том числе: энергодисперсионный рентгеноспектральный микроанализ, термомеханический анализ, дифференциальная сканирующая калориметрия, растровый электронный микроскоп, энергодисперсионный

спектрометр, электронный микроскоп "JSM 6510 LV + SSD X-MAX", что, с учетом опубликования основного содержания диссертации в журналах входящих в международные реферативные базы данных и системы цитирования (Web of Science, Scopus), позволяет не усомниться в достоверности полученных результатов и сделанных на их основе обобщений, выводов и рекомендаций.

Соответствие работы требованиям, предъявляемым к диссертации.

Диссертация состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, обсуждения результатов, выводов и списка использованной литературы. Общий объем диссертации – 148 страниц, включая 39 рисунков, 25 таблиц и 136 библиографических ссылок.

Во **введении** обоснована актуальность темы исследований, сформулированы цели и задачи работы, показана новизна, практическая и теоретическая значимость.

В **главе 1** дана историческая ретроспектива развития метода электроосаждения полимерных покрытий, детально рассмотрены механизмы, преимущества и недостатки анодного и катодного электроосаждений, дефекты покрытий при электроосаждении и причины их появления. Рассмотрены получение гальванических покрытий, факторы, влияющие на их структуру и свойства, кадмирование из разных электролитов, противокоррозионные свойства кадмиевых гальванопокрытий, возможности гальваническое осаждение сплавов металлов. На основе литературных данных сделаны выводы и сформулированы задачи исследования.

В **главе 2** приведены основные характеристики пленкообразующих компонентов, представляющих собой эпоксиаминные аддукты с молекулярной массой 1700-2500, модифицированные блокированным изоцианатом и переведённые в водорастворимое состояние взаимодействием с уксусной кислотой. Выбор в качестве прекурсора кадмиевого пигмента уксуснокислой соли автор обосновывает желанием исключить влияние дополнительных ионов на процесс совместного электроосаждения, учитывая присутствие в составе

пленкообразующих композиций уксусной кислоты в качестве нейтрализатора. Приведено описание установки электроосаждения, методик проведения экспериментов, физико-химического анализов, определения основных свойств полимерных лакокрасочных материалов и покрытий.

В главе 3 излагаются результаты получения гибридных кадмий-полимерных покрытий, в основе которого лежат два разных механизма: полимерная основа образуется за счет химического взаимодействия эпоксиаминного аддукта с продуктами электролиза воды в приэлектродном пространстве, а гальваническое осаждение металла является результатом его электрохимического восстановления на катоде. Автор успешно преодолел очевидные трудности, связанные с выбором состава смешанного электролита и условий совместного электроосаждения полиэлектролита и ацетата кадмия и, в результате экспериментального поиска, ему удалось найти оптимальный технологический режим получения бездефектных гибридных покрытий.

Изучение свойств полученных покрытий позволили сделать заключение о положительном влиянии добавки ацетата кадмия на свойства покрытий, в частности наблюдается улучшение противокоррозионной эффективности, а также рост прочности при ударе и твердости при сохранении эластичности. Сопоставление результатов дифференциальной сканирующей колориметрии процессов, протекающих при отверждении связующего в полимерном и гибридном покрытиях навело автора на мысль о возможном каталитическом влиянии дисперсного кадмия на процессы образования трёхмерной сетки. В качестве подтверждения данного предположения в работе рассматриваются данные определения гель-фракции и массы отрезка цепи, заключенной между узлами сетки химически структурированных связующих полимерных и кадмий-полимерных покрытий.

По мнению автора, каталитической активности и дополнительной способности кадмия играть роль усиливающего наполнителя способствует его высокая дисперсность, так как данные сканирующей атомной силовой

микроскопии позволили сделать заключение о том, что частицы кадмия в гибридных покрытиях представляют собой ассоциаты наночастиц.

В завершение работы были разработаны рецептуры пигментированных покрытий на кадмий-полимерной основе. Испытания показали, что включение дисперсного кадмия в их состав способствует улучшению комплекса их свойств.

На основании изложенного можно сделать вывод о соответствии представленной на отзыв работы по объему структуре и содержанию требованиям, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата технических наук.

Подтверждение публикаций требованиям ВАК и соответствия содержания автореферата основным положениям диссертации

По материалам диссертации опубликовано три научных статьи, две из которых входят в международные реферативные базы данных и системы цитирования (Web of Science, Scopus), одна – в журнале, входящем в перечень рекомендованных ВАК, тезисы семь докладов на научных конференциях, получен патент РФ.

Автореферат содержит основные положения диссертации и дает полное представление о ее содержании.

Замечания

1. 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 основной 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.

2. 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.

3. 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 %).

4. 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.

5. В работе не нашло 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.

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

Сделанные замечания не меняют положительной оценки работы и не снижают научной значимости проведенного исследования.

Соответствие требованиям «Положения о порядке присуждения ученых степеней»

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева».

Диссертационная работа Лвин Ко Ко является законченной исследовательской работой, содержащей решение научной задачи - разработки технологии катодного электроосаждения гибридных металл-полимерных покрытий с повышенными противокоррозионной эффективностью и комплексом физико-механических свойств.

Представленная на отзыв диссертационная работа отвечает формуле и п.п. 2 и 3 области исследований паспорта специальности 05.17.06 и соответствует критериям, установленным в постановлении Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. N842 «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».

Доктор химических наук, профессор
кафедры технологии лакокрасочных
материалов и покрытий Казанского
национального исследовательского
технологического университета



С.Н.Степин

Подпись

Стенина ЕН

удостоверяется.

директор филиала ФГБОУ ВО «КНИТУ»

Стенина ЕН
О.А. Перельгина

2020

