

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

Материалы из ненасыщенных полиэфирных смол широко используются в различных отраслях машиностроения. К таким изделиям предъявляются повышенные требования к термической стабильности и огнестойкости, а также к снижению образования высокотоксичных и опасных веществ при горении.

Диссертационная работа А.А. Хархуш посвящена разработке композиционных материалов на основе полиэфирных смол с использованием наночастиц оксидов металлов для повышения термостойкости и снижения горючести.

Одним из способов повышения огне- и термостойкости полимерных изделий является введение в процессе их переработки замедлителей горения. Известно, что добавление большого количества антипиренов может приводить к ухудшению механических свойств полимерных материалов. Поэтому, **актуальность работы** обусловлена необходимостью разработки не только термо- и огнестойкого полимерного композита, устойчивого к горению, но и не теряющего необходимого уровня показателей механических свойств. С этой целью при выполнении диссертационной работы были разработаны композиции на основе ненасыщенных полиэфирных смол, наночастиц оксидов металлов ZnO, Al₂O₃, Cu₂O и антипирена полифосфата меламина.

Научная новизна работы достигается тем, что впервые для создания огне- и термостойких полимерных композитов были использованы наночастицы с оболочкой ZnO@SiO₂, Al₂O₃@SiO₂ и Cu₂O совместно с

полифосфатом меламина. Продемонстрировано влияние различных условий синтеза наночастиц на их размер и морфологию, а также показано влияние введения данных наночастиц на огнестойкость композиционных материалов на основе полиэфирных смол.

Установлены оптимальные концентрационные пределы нанонаполнителей для получения термо- и огнестойких композитов на основе полиэфирных смол, обладающих самозатуханием (6 мас.% полифосфата меламина, 1,9 мас.% частиц $ZnO@SiO_2$ или 1,8 мас.% частиц $Al_2O_3@SiO_2$ и 0,1-0,2 мас.% наночастиц Cu_2O).

Показан вклад наночастиц Cu_2O при образовании коксового остатка, который создает термо- и огнестойкий барьер, приводящий к самозатуханию при горении полимерного композита.

Практическая значимость работы не вызывает сомнения. Разработанные составы на основе ненасыщенных полиэфирных смол, содержащие добавки наночастиц оксидов металлов, обладают термостойкостью, способностью к самозатуханию при горении с сохранением на достаточном уровне показателей механических свойств. Таким образом, полученные огнестойкие композиционные материалы могут быть успешно использованы для ответственных деталей в соответствующих областях промышленности.

Диссертационная работа изложена на 163 страницах, включая 28 таблиц и 75 рисунков. Библиографический список насчитывает 250 наименований. Диссертация состоит из введения, литературного обзора, методической и экспериментальной части, выводов, списка цитируемой литературы.

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

В первой главе проводится литературный обзор, содержащий сведения о процессах горения и деструкции полимерных материалов, основных подходах к снижению воспламеняемости полимеров. Приведено подробное сравнение

существующих видов антипиренов, дано представление о применении наночастиц в качестве добавок, препятствующих горению, методах их получения.

Во второй главе приводится описание реактивов, использованных для получения наночастиц оксидов металлов и полимерных нанокомпозитов на основе полиэфирных смол с использованием полученных наночастиц в качестве наполнителя. Описаны методы исследования наночастиц и полимерных композиционных материалов (метод сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии, ИК-Фурье спектроскопии, термогравиметрии, методы исследования прочностных характеристик композитов, а также методики проведения испытаний для определения горючести).

Третья глава посвящена изучению влияния параметров синтеза на размер и форму наночастиц оксидов металлов (цинка, алюминия, меди) и наночастиц оксидов металлов в оболочке из диоксида кремния. Было показано, что при варьировании концентрации прекурсоров, ПАВ, щелочи, продолжительности синтеза могут быть сформированы: сферические наночастицы ZnO средним диаметром от 40 до 150 нм; стержнеобразные частицы ZnO диаметром от 115 до 430 нм и длиной до 2 мкм; сферические наночастицы Al₂O₃ средним диаметром 30-150 нм; сферические наночастицы Cu₂O средним диаметром 80 нм.

Далее приведены условия образования оболочки из диоксида кремния на поверхности наночастиц оксида цинка и алюминия, чтобы снизить стремление частиц к агломерации и создания более равномерного распределения их в полимерной матрице. Далее показан способ получения нанокомпозитов на основе полиэфирных смол с данными наночастицами в качестве наполнителя.

Во второй части третьей главы был проведен сравнительный анализ влияния синтезированных наночастиц оксидов металлов на скорость горения соответствующих композитов на основе полиэфирных смол. Было установлено, что при использовании наночастиц с оболочкой из диоксида кремния

огнестойкость повышается из-за более равномерного распределения в объеме полимерной матрицы по сравнению с опытами с необработанными частицами. Определены оптимальные концентрации модифицирующих агентов, повышающих стойкость к горению полимерных композитов, а именно: 1) 6 мас.% полифосфат меламина, 1,9 мас.% частиц $ZnO@SiO_2$; 2) 0,1 мас.% наночастиц Cu_2O ; 3) 6 мас.% полифосфат меламина; 4) 1,8 мас.% частиц $Al_2O_3@SiO_2$ и 0,2 мас.% наночастиц Cu_2O . Данные составы способствовали процессу самозатуханию и образованию большего количества коксового остатка при горении в сочетании с незначительным ухудшением механических характеристик, что подтверждает безопасность и эффективность практического применения разработанных композиционных наноматериалов.

В заключении представлены выводы по диссертационной работе.

Автореферат полностью отражает содержание диссертации.

Апробация работы. Основные результаты диссертации представлены на 9 научных конференциях всероссийского и международного уровня. По результатам работы опубликовано 3 статьи в журналах, входящих в перечень ВАК и индексируемых в Web of Science, Scopus.

Достоверность результатов работы и обоснованность основных выводов автора подтверждается использованием комплекса взаимодополняющих современных апробированных методов исследования (сканирующая и просвечивающая электронная микроскопия, термический анализ, ИК-Фурье спектроскопия, рентгенофлуоресцентный анализ, механические испытания полимерных нанокомпозитов).

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

1. В литературном обзоре дается подробное описание процесса возгорания пластиков, а также применения различных типов антипиренов для повышения огнестойкости полимеров. Однако

в этом разделе крайне мало внимания отводится вопросам стабилизации к горению полиэфирных смол и известным данным по использованию модифицирующих добавок для снижения горючести в отношении этих полимеров.

2. В работе недостаточно обосновывается выбор полимерной матрицы – ненасыщенной полиэфирной смолы, а также не приводится информация о применениях этого полимера (например, для производства какого рода изделий?), а также способах его переработки.
3. При осуществлении нанесения оболочки оксида кремния на наночастицы оксидов металлов происходит увеличение размера частиц в 4-5 раз. Возникают вопросы: почему такое происходит? можно ли считать данные частицы наноразмерными? и как могут проявляться химические свойства оксидов металлов при такой толщине оболочки?
4. Из текста обсуждения результатов непонятно, как подбирались концентрации наночастиц в смесях модифицирующих добавок?
5. При демонстрации данных физико-механических показателей недостаточным является отсутствие доверительных интервалов, а также нет сравнения с литературными данными для подобных систем, что затрудняет оценку полученных результатов.
6. В тексте встречаются опечатки. На некоторых микрофотографиях СЭМ (стр.86) трудно рассмотреть элементы структуры из-за их плохого качества. На странице 87 приведено утверждение «о формировании «слабой» кристаллической структуры», смысл которого не раскрывается.

Данные замечания не снижают ценность данного научного труда и диссертационная работа А.А. Хархуш заслуживает положительной оценки. Работа представляет собой завершённое научное исследование, которое по

актуальности, научной новизне, значимости полученных результатов и личному вкладу автора соответствует критериям и 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 технических наук, является законченной научно-квалификационной работой в области исследования и применения огнезащитных добавок к полимерным материалам и разработки негорючих нанокомпозитов на основе полиэфирных смол с наночастицами в качестве наполнителей.

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

старший научный сотрудник лаборатории
криохимии биополимеров ФГБУН Институт
элементоорганических соединений

им. А.Н. Несмеянова РАН

« 13 » апреля 2022 г.

Подорожко Е.А.

Подорожко Елена Анатольевна

кандидат технических наук по специальности 05.17.06- технология переработки
полимеров и композитов

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки. Институт
элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова Российской академии
наук

Адрес: 119991, ГСП-1, Москва, 119334, ул.Вавилова, д. 28

E-mail: epodorozhko@mail.ru

Тел.: +7 499 135 64 92

Подпись Подорожко Е.А. заверяю

Ученый секретарь ИИЭОС РАН
К.х.н. Тулаевъ Я.В.

