

ВІДГУК

офіційного опонента на дисертаційну роботу ЛАВРЕНЮК Олени Іванівни
“Розвиток наукових основ створення металкоординованих епоксіамінних
композицій зі зниженою пожежною небезпекою”,
поданої на здобуття наукового ступеня доктора технічних наук
за спеціальністю 21.06.02 – пожежна безпека

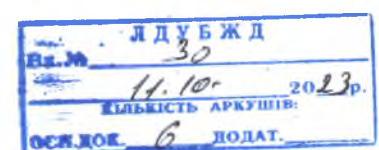
Актуальність роботи. Невпинне зростання обсягів виробництва та використання виробів на основі полімерних матеріалів щорічно зумовлює збільшення кількості та масштабів пожеж, які супроводжуються горінням полімерів. Висока схильність до займання полімерних виробів, стрімке підвищення температури в умовах їх горіння, велика швидкість поширення полум'я, інтенсивне димовиділення та токсичність продуктів горіння є основними причинами загибелі людей та значних матеріальних збитків внаслідок таких пожеж.

З метою зниження пожежної небезпеки полімерних матеріалів найчастіше використовують хімічно інертні антипірени. Проте вони, здебільшого, сповільнюють лише окремі стадії горіння полімеру, а в процесі експлуатації полімеру схильні до міграції. Тому пошук нових антипіренів, які були б позбавлені цих недоліків, та розкриття особливостей їх впливу на параметри пожежної небезпеки полімерних матеріалів є актуальним завданням пожежної безпеки, розв'язання якого створює наукову основу для розробки нового покоління пожежобезпечних полімерних матеріалів.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Дисертаційна робота виконана на кафедрі фізики та хімії горіння Львівського державного університету безпеки життєдіяльності і є частиною наукових досліджень кафедри в рамках НДР: “Розроблення методики оцінювання пожежних ризиків від провадження господарської діяльності суб'єктами господарювання у будівлях і спорудах громадського призначення на основі ризик-орієнтованого підходу” № держреєстрації 0116U007257 (2015–2017), “Композиційні матеріали на основі епоксидних смол з пониженою горючістю” № держреєстрації 0116U005258 (2016– 2018 рр.), “Обґрунтування адекватності спрощених методів випробування на базі науково-дослідної лабораторії пожежної безпеки” № держреєстрації 0122U000104 (2022–2024 рр.).

Наукова новизна полягає в розкритті особливостей впливу нових антипіренів на параметри пожежної небезпеки полімерних матеріалів на основі епоксидних смол. При цьому:

- на основі неорганічних солей купруму(II) та поліетиленполіаміну синтезовано низку комплексних сполук з підвищеними термоокисною стійкістю, опірністю до займання та самозаймання, які проявили себе як ефективні антипірени-затвердники епоксидних смол;
- внаслідок інкорпорування синтезованих антипіренів-затвердників в епоксиполімерну матрицю отримано важкогорючі матеріали, які спроможні самозгасати в умовах горіння;



- експериментально підтверджене стрімке зниження пожежної небезпеки полімерних матеріалів на основі епоксіамінних композицій завдяки застосуванню синтезованих антипіренів-затвердників, що проявляється в підвищенні їх стійкості до термоокисної деструкції, зростанні температур займання та самозаймання, зниженням максимальної температури газоподібних продуктів, зменшенням втрати маси зразків полімерів внаслідок горіння, швидкості поширення полум'я, інтенсивності димовиділення;
- проведені квантово-хімічні обчислення засвідчили, що зниження пожежної небезпеки металкоординованих епоксіамінних композицій під дією антипіренів-затвердників зумовлено утворенням міцних хімічних зв'язків Cu(II)–N в процесі структурування полімерних композицій;
- на основі здійсненого математичного моделювання термохімічних перетворень, що відбуваються з металкоординованими епоксіамінними композиціями в умовах горіння, інтерпретовано ймовірний механізм впливу процесів комплексоутворення на зниження горючості отриманих полімерних композицій, який є відповідальними за зниження горючості металкоординованих епоксіамінних композицій;
- удосконалено методику синтезу хелатних амінокупрокомплексів з біфункціональними властивостями антипіренів-затвердників епоксидних смол, що дало змогу розширити асортимент реакційноздатних антипіренів, які ефективно знижують пожежну небезпеку епокси полімерних матеріалів;
- удосконалено технологію отримання металкоординованих епоксіамінних композицій зі зниженою пожежною небезпекою, що передбачає введення хелатних амінокупрокомплексів, які одночасно виконують роль антипіренів та затвердників епоксидних смол;
- набуло подальшого розвитку встановлення механізму дії реакційноздатних антипіренів, зокрема солей перехідних металів, на зниження горючості епокси полімерних матеріалів.

Практичне значення дисертаційних досліджень полягає у створенні наукових основ отримання біфункціональних хелатних амінокупрокомплексів як ефективних антипіренів-затвердників епоксидних смол та металкоординованих епоксіамінних композицій зі зниженою пожежною небезпекою, які можуть бути використані з метою протипожежного захисту матеріалів на основі деревини. Результати рентгеноструктурного аналізу синтезованих антипіренів-затвердників внесені до Кембриджського Банку Структурних Даних.

Запропонована математична модель дає змогу спрогнозувати поведінку металовмісних епоксіамінних композицій під час горіння та здійснювати керований підбір антипіренів для ефективного зниження горючості полімерних матеріалів на основі епоксидних смол.

Результати проведених досліджень впроваджені в навчальний процес Львівського державного університету безпеки життєдіяльності під час викладання навчальних дисциплін “Теорія розвитку та припинення горіння” та “Теорія горіння та вибуху” у розділі “Горіння твердих речовин та матеріалів”, у діяльність ТзОВ “Рубікон-інтер”, ТзОВ “Будівельна компанія СПЕЦБУДІЗОЛ”. Отримані в дисертаційній роботі результати захищені трьома патентами України на винахід.

Ступінь обґрунтованості та достовірність наукових положень, висновків і рекомендацій. Достовірність результатів та висновків підтверджено коректно поставленим завданням досліджень, раціональним вибором експериментальних методів, адекватним трактуванням отриманих результатів. В роботі використано такі сучасні методи досліджень як рентгеноструктурний аналіз, ІЧ-спектроскопія, термогравіметричний і диференційно-термічний аналізи, методи визначення температур займання та самозаймання, групи горючості, коефіцієнта димоутворення тощо. Теоретичні висновки базуються на великій кількості експериментальних результатів і обґрунтовані аналізом сучасних літературних джерел. Важливо зазначити, що результати теоретичних та експериментальних досліджень корелюють між собою.

Аналіз змісту дисертації. Дисертаційна робота складається з анотації, вступу, шести розділів і загальних висновків, списку використаних літературних джерел із 335 найменувань; викладена на 403 сторінках друкованого тексту, із них 275 сторінок основного тексту; містить 79 рисунків, 73 таблиці, 13 схем та 11 додатків.

У вступі висвітлено актуальність дисертаційної роботи, мету, завдання, об'єкт та предмет досліджень, відображено наукову новизну та практичне значення отриманих результатів. Наведена інформація щодо апробації та впровадження результатів досліджень.

У першому розділі дисертаційної роботи здійснено аналіз пожежної небезпеки полімерних матеріалів на основі епоксидних смол та особливостей їх поведінки в умовах термічної, термоокисної деструкції та горіння. Наведена інформація вдало доповнена розглядом питань, пов'язаних із застосуванням різних класів антипіренів для зниження пожежної небезпеки епоксиолімерних матеріалів. Це дало змогу передбачити перспективність використання як реакційноздатних антипіренів в епоксиамінних композиціях солей перехідних металів.

У другому розділі досить повно висвітлено основні характеристики вихідних речовин та матеріалів, відпрацьовано технологію отримання металкоординованих епоксиамінних композицій за двома методами, які відрізняються між собою способом та формою введення антипірену в реакційне середовище.

Обґрунтованим є детальний опис методик проведення експериментів та методів досліджень з використанням відповідного інструментарію. Зокрема, будову синтезованих в роботі антипіренів-затвердників встановлювали за допомогою рентгеноструктурного та рентгенофазового аналізів. Використовуючи ІЧ-спектроскопічні дослідження вивчали можливість хімічної взаємодії між компонентами епоксиамінних композицій. Поведінку речовин та матеріалів під час термоокисної деструкції дослідували за допомогою методу дериватографії.

З метою виявлення ефективності застосування синтезованих в роботі антипіренів-затвердників експериментально визначено основні показники пожежної небезпеки металкоординованих епоксиамінних композицій: групу горючості, температури займання та самозаймання, швидкість поширення

полум'я, коефіцієнт димоутворення в режимі тління та полум'яного горіння. Для пояснення ймовірного механізму антипіренового впливу неорганічних солей купруму(II) на горючість полімерних матеріалів на основі епоксіамінних композицій проведено квантово-хімічне моделювання та математичне моделювання термохімічних перетворень, які відбуваються з металкоординованими епоксіамінними композиціями в умовах горіння.

У третьому розділі завдяки взаємодії поліетиленполіаміну з неорганічними солями купруму(II) отримано низку антипіренів-затвердників епоксидних смол, вивчено їх будову, особливості поведінки в умовах термоокисної деструкції, займання та самозаймання. Отримані результати, а саме встановлений факт появи хімічних зв'язків Cu-N між органічними молекулами горючого поліетиленполіаміну та неорганічними солями купруму(II) в процесі формування антипіренів-затвердників, є важливим підґрунтям для трактування складного механізму антипіренового впливу солей *d*-металів на горіння епоксіамінних композицій.

Шляхом введення синтезованих антипіренів затвердників в епоксидний олігомер було отримано принципово нові епоксіамінні композиції. Проведені ІЧ-спектроскопічні дослідження підтвердили участь антипіренів-затвердників у формуванні просторової структури в процесі затверднення композиції. Це відобразилося на підвищенні стійкості металкоординованих епоксіамінних композицій до термоокисної деструкції порівняно з немодифікованими композиціями. Важливо, що інкорпорування антипіренів-затвердників в епоксидну смолу призводить до формування металкоординованих епоксіамінних композицій з притаманним їм ефектом самозгасання полімерного зразка в умовах горіння.

Четвертий розділ присвячено дослідженню впливу солей перехідних металів на основні показники пожежної небезпеки епоксиполімерних матеріалів. Зокрема, в ході проведених досліджень встановлено, що використання запропонованих антипіренів-затвердників в епоксіамінних композиціях призводить до підвищення температур займання та самозаймання, до значної зміни показників групи горючості: зниження максимальної температури газоподібних продуктів горіння, збільшення тривалості її досягнення та зменшенням втрати маси зразків в результаті горіння та дає змогу отримати важкогорючі матеріали. Експериментально підтверджено, що матеріали на основі деяких металкоординованих епоксіамінних композицій взагалі не спроможні поширювати полум'я. Запропоновані в роботі антипірени-затвердники епоксіамінних композицій сприяють зниженню коефіцієнту димоутворення до 62% під час горіння та до 63% під час тління композицій.

У п'ятому розділі здійснене квантово-хімічне моделювання процесів, які протікають під час формування металкоординованих епоксіамінних композицій. Завдяки проведеному математичному моделюванню термохімічних перетворень металкоординованих епоксіамінних композицій в умовах горіння встановлено, що причиною антипіренового впливу солей купруму(II) є утворення додаткових хімічних зв'язків між амінним затвердником епоксидних смол та антипіреном. Це відображається на горючих властивостях досліджуваних полімерних композицій, а саме було обчислено,

що теплота згоряння металовмісних епоксіамінних композицій порівняно з немодифікованою композицією знижується приблизно в 1,2–1,5 рази.

У шостому розділі наведено результати практичного використання розроблених металкоординованих епоксіамінних композицій зі зниженою пожежною небезпекою для протипожежного захисту матеріалів на основі деревини; розроблено принципові технологічні схеми отримання металкоординованих епоксіамінних композицій з ефектом самозгасання в умовах горіння; подано рекомендації щодо використання композицій. Встановлено, що покриття на основі металкоординованих композицій забезпечують ефективний вогнезахист деревини. Використання розроблених металкоординованих епоксіамінних композицій при отриманні деревинностружкових матеріалів сприяє підвищенню їх термічної стійкості, зменшенню максимальної температури газоподібних продуктів горіння, втрати маси зразка в результаті горіння, підвищенню стійкості до поширення полум'я.

Дисертаційна робота та реферат оформлені відповідно до встановлених вимог. Реферат повністю відображає основний зміст дисертації. Матеріал дисертації представлений послідовно, чітко та лаконічно, усі результати мають доказовий характер. Висновки до кожного розділу і дисертації в цілому тісно пов'язані з їхнім змістом і відображають суть виконаних досліджень. В дисертаційній роботі не виявлено академічного плагіату, фабрикації чи фальсифікації. В роботі не використовувалися результати та висновки кандидатської дисертації.

Повнота викладу основних результатів дисертації в опублікованих працях. Основні положення і наукові результати дисертаційної роботи повністю висвітлено в 67 наукових працях, з яких 37 статей у наукових виданнях, а, зокрема, 13 статей у виданнях, які включені до міжнародних наукометричних баз даних Scopus та Web of Science, 2 статті в міжнародних наукових виданнях, 18 статей у наукових фахових виданнях України, 4 статті, які додатково відображають наукові результати дисертації теж включені до міжнародних наукометричних баз даних Scopus та Web of Science; 27 тез доповідей на міжнародних та вітчизняних наукових конференціях та 3 патенти України на винахід.

Зауваження:

1. В першому розділі дисертаційної роботи наведено широкий асортимент хімічних речовин, які використовують як антипірени в епоксиолімерних матеріалах. В роботі ж запропоновано використовувати в якості антипіренів солі перехідних металів. Тому доцільно було б навести конкретні пояснення причини такого вибору.

2. В роботі не достатньо обґрунтовано вибір кількісного вмісту антипіренів в епоксіамінних композиціях.

3. Який зміст вкладає автор у поняття “новітні металкоординовані епоксіамінні композиції”? В чому полягає відмінність розробленої в роботі технології отримання металкоординованих епоксіамінних композицій зі зниженою пожежною небезпекою від відомих технологій?

4. В таблицях, в яких відображені результати експериментального визначення показників групи горючості є зайвим дублювання значення початкової температури випробувань 200°C, оскільки про це згадано в розділі 2.8 дисертації.

5. Додаткового пояснення потребує проведення дослідження стійкості до поширення полум'я у вертикальному напрямку лише для вибіркових зразків.

6. Наведення порівняльної оцінки основних показників пожежної небезпеки отриманих в роботі металкоординованих епоксіамінних композицій та представлених на вітчизняному ринку епоксиполімерних композицій значно б підсилили четвертий розділ дисертації.

Наведені зауваження не впливають на загальну позитивну оцінку роботи.

Висновок:

За актуальністю теми, науковою новизною результатів, їх практичною цінністю і повнотою опублікування результатів дисертаційна робота ЛАВРЕНЮК Олени Іванівни "Розвиток наукових основ створення металкоординованих епоксіамінних композицій зі зниженою пожежною небезпекою" відповідає вимогам Порядку присудження та позбавлення наукового ступеня доктора наук, затвердженого постановою Кабінету Міністрів України від 17 листопада 2021 року № 1197, а її автор, ЛАВРЕНЮК Олена Іванівна, заслуговує присудження їй наукового ступеня доктора технічних наук за спеціальністю 21.06.02 – пожежна безпека.

Офіційний опонент:
завідувач кафедри пожежно-
профілактичної роботи
Черкаського інституту пожежної
безпеки імені Героїв Чорнобиля
Національного університету
цивільного захисту України,
д.т.н., професор

Оксана КИРИЧЕНКО

