

Відгук

офіційного опонента на дисертаційну роботу

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

1. Актуальність теми.

Однією з вагомих причин щорічного збільшення кількості та масштабів пожеж є широке використання полімерів в якості конструкційних, захисних та оздоблювальних матеріалів. Здебільшого, такі пожежі виникають внаслідок займання легкозаймистих виробів з полімерів під дією джерел запалювання малої потужності. Тому підвищення стійкості полімерів широкого вжитку до займання та поширення полум'я, зниження інтенсивності димоутворення під час їхнього горіння є запорукою зменшення ймовірності виникнення, стрімкого поширення та негативних наслідків пожежі.

До найбільш відомих сучасних способів створення полімерних матеріалів зі зниженою пожежною небезпекою належить керований синтез важкогорючих полімерів, хімічна модифікація полімерів, нанесення вогнезахисних покриттів, введення наповнювачів, застосування антипіренів. Проте в світовій практиці найчастіше застосовують адитивні антипірени, які не завжди гарантують отримання очікуваного результату, адже проявляють негативний вплив на експлуатаційні характеристики полімерного матеріалу.

Перспективними з наукової та практичної точки зору є нові методи зниження пожежної небезпеки полімерів шляхом використання металовмісних сполук, схильних до комплексоутворення. Тому актуальним завданням сьогодення є розвиток вказаного напрямку, спрямованого на створення нових технологій отримання полімерних матеріалів з метою зниження їх пожежної небезпеки.

В.л.м.	Л Д У Б Ж Д
	29
	10.10. 2023р.
	КІЛЬКІСТЬ АРКУШІВ:
ОСН.ДОК.	10 ДОДАТ.

Актуальність дисертаційної роботи підтверджується також виконанням її в рамках науково-дослідних робіт: “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.).

2. Ступінь обґрунтованості та достовірності наукових положень, висновків і рекомендацій, сформульованих у дисертації.

Наукові положення, висновки та рекомендації, які наведені в дисертаційній роботі достовірні та науково обґрунтовані. Обґрунтованість наукових положень, висновків і рекомендацій, їх достовірність та новизна підтверджена значним за обсягом експериментальним матеріалом, який було отримано з використанням сучасних фізико-хімічних методів дослідження, стандартизованих методик та національних стандартів. Представлені в дослідженні численні експериментальні результати, положення та висновки узгоджуються з відомими роботами іноземних та вітчизняних вчених.

3. Наукова новизна отриманих результатів.

Вперше:

- розроблено технологію отримання металовмісних епоксіамінних композицій, які застосовано для протипожежного захисту матеріалів на основі деревини та створення важкогорючих полімерних матеріалів;
- шляхом взаємодії органічних амінів з неорганічними солями купруму отримано стійкі до займання та самозаймання хелатні комплекси з

біфункціональною спроможністю одночасно виконувати роль антипіренів та затвердників епоксидних смол;

– розкрито особливості впливу синтезованих антипіренів-затвердників на показники групи горючості, температуру займання та самозаймання, стійкість до дії полум'я, коефіцієнт димоутворення металкоординованих епоксіамінних композицій, як наукового підґрунтя зниження їх пожежної небезпеки;

– виявлено вплив процесу хелатування, який завжди супроводжує утворення антипіренів-затвердників, на зниження пожежної небезпеки металкоординованих епоксіамінних композицій;

– на основі експериментально встановленого взаємозв'язку між комплексоутворенням, що реалізується в антипіренах-затвердниках, і термохімічних параметрів реакцій горіння здійснено математичне моделювання антипіренової дії неорганічних солей купруму(II) на горіння органічних поліамінів та металкоординованих епоксіамінних композицій.

Удосконалено:

– технологію отримання нових реакційноздатних антипіренів-затвердників епоксидних смол, які спроможні ефективно знижувати пожежну небезпеку полімерних матеріалів на основі епоксидних смол;

– технологічних процес створення полімерних матеріалів на основі металовмісних епоксіамінних композицій зі зниженою пожежною небезпекою, який полягає у синтезі антипіренів-затвердників з подальшим введенням їх в епоксидну композицію.

Набуло подальшого розвитку:

– трактування механізму дії хімічно активних антипіренів, а саме комплексних сполук перехідних металів, в аспекті зниження пожежної небезпеки полімерних матеріалів.

4. Практичне значення отриманих результатів.

Розроблена, апробована та впроваджена технологія створення епоксидних композицій зі зниженою пожежною небезпекою, ефективних для отримання важкогорючих деревинностружкових матеріалів та вогнезахисних покриттів для деревини, які задовольняють вимогам І групи вогнезахисної ефективності. Отримано низку нових антипіренів-затвердників, які можуть використовуватися з метою зниження горючості нітрогеновмісних полімерів. Встановлено будову синтезованих антипіренів-затвердників, отримані результати внесені до Кембриджського Банку Структурних Даних.

Розкрито механізм дії нових металовмісних антипіренів на процеси займання та горіння епоксіамінних композицій, що є запорукою ефективного зниження пожежної небезпеки полімерних матеріалів на їх основі.

Результати дисертаційної роботи апробовано та впроваджено у роботу ТзОВ “Рубікон-інтер”, ТзОВ “БУДІВЕЛЬНА КОМПАНІЯ СПЕЦБУДІЗОЛ” та в навчальний процес Львівського державного університету безпеки життєдіяльності.

5. Оцінка змісту дисертаційної роботи.

Дисертація складається з анотації, змісту, переліку умовних позначень, вступу, шести розділів і загальних висновків, списку використаних літературних джерел із 335 найменувань і 11 додатків Загальний обсяг дисертації становить 403 сторінки друкованого тексту, робота містить 79 рисунків, 73 таблиці, 13 схем.

У вступі обґрунтовано актуальність теми дисертаційної роботи, висвітлено її зв'язок з науковими програмами, планами та темами, сформульовано мету, завдання, об'єкт та предмет дослідження, відображено наукову новизну та практичне значення отриманих результатів, представлено дані щодо апробації результатів дисертації.

Перший розділ дисертації присвячено критичному аналізу літературних джерел щодо сучасних способів зниження горючості полімерних матеріалів на основі епоксидних смол. Здійснено систематизацію основних класів антипіренів, розглянуто механізм їх дії та вплив на показники пожежної небезпеки епоксиолімерів. При цьому доволі переконливо обґрунтовано переваги хімічної модифікації та перспективність застосування хімічно активних антипіренів.

Висвітлено можливості керованої зміни рівня пожежної небезпеки епоксиолімерних матеріалів завдяки застосуванню металовмісних антипіренів. На основі проведеного аналізу зроблено висновок про доцільність використання нового, досі не вивченого та не впровадженого класу антипіренів, а саме комплексних сполук на основі солей перехідних металів.

У другому розділі обґрунтовано вибір антипіренів для проведення досліджень, висвітлено основні характеристики вихідних речовин і матеріалів. Детально описана вперше розроблена технологія отримання металкоординованих епоксиамінних композицій, основна суть якої полягає у введенні в епоксидний олігомер попередньо синтезованого хелатного комплексу, який одночасно виконує роль антипірена і затвердника.

Будову антипіренів-затвердників та епоксиамінних композицій вивчали за допомогою рентгеноструктурного та рентгенофазового аналізів, методу ІЧ-спектроскопії, а особливості перебігу термоокисної деструкції з використанням дериватографічного аналізу. Описані методики визначення групи горючості, температур займання та самозаймання, стійкості до поширення полум'я, коефіцієнта димоутворення.

В третьому розділі наведено результати, які висвітлюють особливості синтезу антипіренів-затвердників, вивчення їх будови і властивостей. Зокрема показано, що процес утворення усіх антипіренів-затвердників

супроводжується появою нових хімічних зв'язків. Це, без сумніву, позначається на підвищенні стійкості до термоокиснення, займання та самозаймання синтезованих сполук, що додатково обґрунтовує доцільність їх використання для зниження пожежної небезпеки епоксіамінних композицій.

Окрім того, вивчено закономірності формування епоксіамінних композицій за участі антипіренів-затвердників. На підставі експериментальних досліджень показано, що завдяки інкорпуванню структурних фрагментів неорганічних солей купруму в просторову сітку епоксиполімеру термоокисна стійкість модифікованих полімерів є вищою, ніж немодифікованого. Додатковим проявом антипіренів-затвердників є виявлений ефект самозгасання металкоординованих епоксіамінних композицій.

В четвертому розділі представлені результати комплексних досліджень впливу антипіренів-затвердників на показники пожежної небезпеки епоксіамінних композицій. Зокрема, встановлено, що поява нових міцних координаційних зв'язків при введенні антипіренів-затвердників в епоксіамінні композиції зумовлює підвищення їх температури займання та самозаймання.

Показано, що завдяки підбору якісного та кількісного складу композицій, відпрацювання технології було отримано важкогорючі епоксиполімерні матеріали, які спроможні підтримувати горіння лише в умовах розвинутої пожежі. На основі розроблених металкоординованих епоксіамінних композицій отримано матеріали, які згідно з UL 94 належать до найвищої категорії стійкості до горіння V-0, тобто не поширюють полум'я ані в горизонтальному, ані у вертикальному положенні. Застосування антипіренів-затвердників призводить до пригнічення димовиділення при горінні та тлінні модифікованих композицій.

В п'ятому розділі висвітлено результати математичного моделювання термічної поведінки антипіренів-затвердників та металкоординованих епоксіамінних композицій під час горіння. На підставі квантово-хімічних обчислень доведено, що стандартна ентальпія утворення антипіренів-затвердників є значно нижчою, аніж традиційних амінних затвердників епоксидних смол. Це призводить до зменшення значення теплоти згорання усіх антипіренів-затвердників у 2–3 рази порівняно з відповідними амінами у незв'язаному стані.

Процеси комплексоутворення, які відбуваються під час структурування епоксіамінних композицій за участі антипіренів-затвердників, сприяють стрімкого зниження стандартної ентальпії утворення модифікованих композицій. У підсумку теплота згорання металкоординованих епоксіамінних композицій 1,2–1,5 рази нижча, ніж немодифікованої композиції. Проведені обчислення додатково підтвердили ефективність застосування запропонованих антипіренів-затвердників з метою зниження горючості епоксіамінних композицій.

У шостому розділі експериментально підтверджено доцільність практичного застосування розроблених металкоординованих епоксіамінних композицій з метою вогнезахисту матеріалів на основі деревини. Зокрема, деревинностружкові матеріали, отримані з використанням модифікованих композицій, характеризуються підвищеною термостійкістю, належать до важкогорючих матеріалів та стійкі до поширення полум'я по поверхні. Покриття для деревини на основі розроблених композицій відповідають вимогам I групи вогнезахисної ефективності, що свідчить про високу перспективність їх використання для протипожежного захисту деревини.

Для гарантування високої якості кінцевого продукту розроблено технологічні схеми отримання металкоординованих епоксіамінних композицій та подано рекомендації щодо їх практичного застосування.

В додатках наведені вибіркові результати експериментальних даних, акти впровадження та протоколи деяких випробувань.

В дисертаційній роботі відсутній академічний плагіат, фабрикації чи фальсифікації.

6. Повнота викладу наукових положень, висновків та рекомендацій в опублікованих працях.

Основні наукові результати дисертаційного дослідження повністю відображено в 37 статтях у наукових виданнях, з них 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, у виданнях, які включені до міжнародних наукометричних баз даних Scopus та Web of Science, 27 тезах доповідей на міжнародних та вітчизняних наукових конференціях та 3 патентах України на винахід. Кількість та науковий рівень опублікованих наукових праць повністю відповідає вимогам до докторських дисертацій.

7. Дискусійні моменти та зауваження до роботи.

- у третьому абзаці анотації зазначено, що «Дисертація присвячена ... розробці принципово нової технології та оцінювання пожежної небезпеки металкоординованих ...», що є некоректним з точки зору принципово нових технологій оцінювання пожежної небезпеки, оскільки в роботі автор використовує стандартизовані методи оцінювання пожежної небезпеки та не досліджує їх;

- у роботі не достатня увага приділена обґрунтуванню вибору металкоординованих епоксіамінних композицій з точки зору властивостей реагентів щодо реакції на вогонь, а не з точки зору «комерційно доступних реагентів»;

- із розділу 2 роботи не зрозуміло чим зумовлені наведені фізико-хімічні показники епоксидіанового олігомера ЕД-20 та рера та як зазначені властивості впливають на предмет дослідження;

- не зрозуміло яким чином здійснювався підбір найоптимальніших варіантів попередньої підготовки інгредієнтів композиції, послідовності їх введення в систему, температурних та часових параметрів затвердження;

- в роботі приведені фактори розбіжності (формули 2.1-2.8). При цьому, не наведені відповідні результати досліджень;

- в роботі недостатньо приділена увага показникам речовин та матеріалів щодо реакції на вогонь, зокрема щодо токсичності, поширення полум'я поверхнею згідно з ДСТУ Б В.2.7-70, займистості згідно з ДСТУ Б В.1.1-2;

- в основу математичної моделі параметрів пожежонебезпечності металкоординованих епоксіамінних композицій покладено визначення теплового ефекту реакції. Не зрозуміло, яким чином цей показник пов'язується із параметрами пожежонебезпечності, які досліджувалися під час експериментальних досліджень? Яким чином підтверджується достовірність обраної математичної моделі?

Зазначені зауваження не мають принципового характеру і не зменшують науково-практичне значення роботи.

8. Загальний висновок та оцінка дисертації.

Дисертаційна робота ЛАВРЕНЮК Олени Іванівни на тему "Розвиток наукових основ створення металкоординованих епоксіамінних композицій зі зниженою пожежною небезпекою" є завершеною самостійною науковою працею, яка містить наукову новизну та практичну цінність отриманих результатів. Дисертація за змістом, структурою та оформленням відповідає паспорту спеціальності 21.06.02 – пожежна безпека та 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 на присудження наукового ступеня доктора технічних наук за спеціальністю 21.06.02 – пожежна безпека.

Офіційний опонент:

начальник науково-дослідного центру

протипожежного захисту

Інституту державного управління

та наукових досліджень з цивільного захисту

доктор технічних наук, професор

Вадим НІЖНИК

Підпис Ніжника В.В. засвідчую:

заступник начальника Інституту

з наукової роботи, кандидат технічних наук

старший науковий співробітник



Віталій КОВАЛЕНКО

09.10.2023р.