

## Відгук

офіційного опонента на дисертаційну роботу **Лавренюк Олени Іванівни** на тему: **“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 теми дисертації.

Розвиток та впровадження нових технологій неможливі без використання полімерних матеріалів. Вони є перспективним матеріалом для внутрішнього та зовнішнього оздоблення будівель, оскільки поєднують кращі експлуатаційні якості деревини, кольорових металів та кераміки. Полімерні матеріали використовують для виготовлення герметиків, тепло- та звукоізоляції, рулонних та облицювальних матеріалів, а також конструкційних виробів, в яких, крім міцності, необхідно забезпечити високу корозійну стійкість. Однак полімерні матеріали мають ряд суттєвих недоліків, що часто обмежує їх застосування у відповідних галузях. Це невисока теплостійкість, зниження міцності при впливі підвищених температур, горючість. Тому проблема зниження пожежної небезпеки матеріалів є давньою та постійно актуальною.

Останнім часом особлива увага приділяється різним способам модифікації полімерних матеріалів з метою зниження їх схильності до займання. Полімерні матеріали зі зниженою пожежною небезпекою можна отримати введенням до їх складу антипіренів та негорючих наповнювачів. Найбільш поширеними антипіренами є сполуки фосфору, оксид стибію та його органічні похідні, різні галогеновмісні речовини. Зазначені антипірени вводять як в індивідуальному вигляді, так і у вигляді синергічних сумішей з огляду на їх вплив на зміну комплексу механічних, діелектричних та інших властивостей.

№	Д У Б Ж Д
В. №	28
КІЛЬКІСТЬ АРКУШІВ:	10-10 2023р.
ОСЯ.ДОК.	8 ДОДАТ.

Істотними стримуючими факторами застосування зазначених антипіренів є недоступність на вітчизняному ринку, висока вартість, канцерогенність, мутагенність, токсичність як самих антипіренів, так і продуктів їх розкладання при горінні, а також негативний вплив на фізико-механічні властивості виробів на основі полімерів. Тому більш прогресивним методом є хімічна модифікація полімерів, застосування реакційноздатних антипіренів. Особливої уваги заслуговують комплексні сполуки металів.

**Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.** Дисертаційна робота виконана у рамках науково-дослідних робіт Львівського державного університету безпеки життєдіяльності: “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** отриманих в дисертаційній роботі результатів полягає у розробці нового підходу для вирішення важливої науково-технічної проблеми створення полімерних матеріалів на основі епоксидних смол зі зниженою пожежною небезпекою. При цьому вперше:

- запропоновано теоретично обґрунтований і експериментально підтверджений спосіб зниження пожежної небезпеки епоксиолімерних матеріалів, який полягає у використанні як антипіренів хімічно активних солей перехідних металів;
- виявлена участь використаних антипіренів в реакціях структурування металкоординованих епоксиамінних композицій, що позначається на підвищенні їх стійкості до термоокисної деструкції, займання, горіння та поширення полум’я;

- розкрито особливості впливу якісного та кількісного складу металкоординованих епоксіамінних композицій на основні показники пожежної безпеки полімерних матеріалів;
- завдяки проведеним квантово-хімічним обчисленням подано трактування антипіренового впливу солей перехідних металів на горючість епоксіамінних композицій, який полягає в утворенні міцних координаційних зв'язків Cu–N;
- створено математичну модель, яка відображає вплив процесів комплексоутворення на теплоту згоряння металкоординованих епоксіамінних композицій, на підставі якої можна спрогнозувати горючість полімерних матеріалів на основі епоксидних смол.

Удосконалено технологію синтезу антипіренів-затвердників у вигляді хелатних комплексів та металкоординованих епоксіамінних композицій, що дало змогу отримати на їх основі важкогорючі матеріали з ефектом самозгасання в умовах горіння.

Набуло подальшого розвитку трактування механізму дії реакційноздатних антипіренів, зокрема неорганічних сполук перехідних металів, на горючість нітрогенвмісних полімерів.

**Практичне значення роботи.** В роботі синтезовано низку біфункціональних сполук з властивостями антипіренів-затвердників, які можуть бути використані для зниження пожежної безпеки полімерних матеріалів на основі епоксидних смол; відомості про будову отриманих антипіренів-затвердників внесені до Кембриджського Банку Структурних Даних із застосуванням синтезованих антипіренів-затвердників отримано широкий асортимент металкоординованих епоксіамінних композицій, які виявилися ефективними для протипожежного захисту матеріалів на основі деревини.

Отримані в дисертаційній роботі результати апробовані та впроваджені в роботу ТЗОВ “Рубікон-інтер”, ТЗОВ “БУДІВЕЛЬНА КОМПАНІЯ СПЕЦБУДІЗОЛ” та в навчальний процес Львівського державного університету безпеки життєдіяльності.

**Обґрунтованість і достовірність наукових положень, висновків та рекомендацій** підтверджено великим масивом експериментальних даних, отриманих із використанням комплексу сучасних методів, які включають стандартні апробовані методики дослідження будови речовин і матеріалів та зміни властивостей отриманих композицій під впливом високих температур та під дією полум'я. Адекватність запропонованої математичної моделі підтверджується кореляцією з результатами проведених експериментальних досліджень.

### **Оцінка змісту дисертації та її завершеність.**

Подана на розгляд дисертаційна робота Лавренюк О.І. складається із вступу, шести розділів, загальних висновків, списку використаних літературних джерел із 335 найменувань; загалом містить 403 сторінки друкованого тексту, 79 рисунків, 73 таблиць, 13 схем та 11 додатків.

У **вступі** висвітлено стан та актуальність проблеми, сформульована мета і завдання досліджень, наукова новизна та практична цінність отриманих в роботі результатів, наведені дані щодо апробації та публікацій результатів дисертації.

У **першому розділі** розглянуто особливості поведінки епоксиполімерів в умовах термоокиснення та горіння. Представлений огляд наукових праць присвячених створенню полімерних матеріалів на основі епоксидних смол зі зниженою пожежною небезпекою. Детально висвітлено закономірності впливу галоген-, фосфор-, нітроген-, силіцій-, карбон- та борвмісних антипіренів на горючість епоксиполімерів. На підставі проведеного літературного огляду зроблено акцент на перспективність використання хімічно активних речовин, зокрема комплексних сполук перехідних металів, як нового, досі не вивченого класу антипіренів.

**Другий розділ** містить повну інформацію про властивості використаних в роботі речовин і матеріалів, технологічні особливості отримання антипіренів-затвердників та металкоординованих епоксіамінних композицій. Описані методики проведення експериментальних досліджень: вивчення будови антипіренів-затвердників та епоксіамінних композицій, їх поведінки в процесі

термоокисної деструкції, займання та самозаймання, а також дослідження впливу використаних антипіренів на показники пожежної безпеки епоксиполімерних матеріалів.

**Третій розділ** присвячено вивченню впливу процесів комплексоутворення на зниження пожежної безпеки епоксіамінних композицій. З цією метою було синтезовано ряд антипіренів-затвердників та встановлено їх будову. Отримані результати, а також дані проведених дериватографічних досліджень та значення вимірних температур займання і самозаймання дали змогу стверджувати, що процес утворення антипіренів-затвердників завжди супроводжується появою нових міцних координаційних зв'язків.

Шляхом додавання синтезованих антипіренів-затвердників до епоксидіанового олігомеру вперше було отримано зразки нового покоління полімерних матеріалів на основі металкоординованих епоксіамінних композицій. Методом ІЧ-спектроскопічних досліджень підтверджено участь антипіренів-затвердників у формуванні просторової сітки в процесі затверднення епоксіамінних композицій. Це позначилося на підвищенні стійкості металкоординованих епоксіамінних композицій до термоокиснення.

В **четвертому розділі** наведено результати оцінки основних показників пожежної безпеки металкоординованих епоксіамінних композицій. Експериментально підтверджено, що при використанні синтезованих в роботі антипіренів-затвердників займання металовмісних епоксіамінних композицій суттєво ускладнюється, що відображається в багаторазовому підвищенні їх температур займання та самозаймання.

Також було виявлено, що запропоновані антипірени-затвердники позитивно впливають на показники групи горючості епоксиполімерів, що проявляється у суттєвому зниженні максимальної температури газоподібних продуктів горіння, збільшенні часу досягнення максимальної температури газоподібних продуктів горіння та зменшенні втрати маси при горінні полімерних зразків на основі металкоординованих епоксіамінних композицій порівняно з епоксиполімерами, які не містять антипіренів. Отримано полімерні

матеріали на основі металкоординованих епоксіамінних композицій, які згідно з UL 94 відповідають вимогам найвищої категорії стійкості до горіння V-0, тобто не поширюють полум'я, а також характеризуються помірною димоутворювальною здатністю.

У **п'ятому розділі** обчислено енергію хімічних зв'язків у структурних елементах отриманих композицій та розраховано стандартну ентальпію утворення цих структурних елементів композицій. Оцінено параметри пожежної небезпеки епоксіамінних композицій за значенням теплоти згорання. Значення теплоти згорання, обчислені для модифікованих композицій значно нижчі аніж для немодифікованої композиції, що дає підстави стверджувати про зниження їх горючості. Цей факт свідчить про зниження горючості епоксіамінних композицій при додаванні антипіренів-затвердників, що добре узгоджуються з результатами експерименту.

В **шостому розділі** розглянуто можливість використання розроблених композицій в матеріалах на основі деревини. Покриття для деревини на основі розроблених металкоординованих епоксіамінних композицій належать до I групи вогнезахисної ефективності, що дало змогу практично застосувати їх з метою вогнезахисту деревини. Деревинностружкові матеріали, отримані з використанням розроблених металкоординованих епоксіамінних композицій, мають підвищену термічну стійкість, є важкогорючими та згідно з UL 94 відповідають вимогам найвищої категорії стійкості до горіння V-0.

**Повнота викладення основних результатів дисертації.** Основні наукові положення та результати дисертації висвітлені в 67 наукових працях, з яких 37 статей у наукових виданнях (в тому числі 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), 27 тез доповідей на міжнародних та вітчизняних наукових конференціях та 3 патенти України на винахід.

**Зауваження до дисертаційної роботи.**

1. У першому розділі доцільно було б більш детально проаналізувати вплив природи зв'язуючого та затвердника на пожежну небезпеку полімерних матеріалів на основі епоксидних смол.

2. З метою отримання полімерних матеріалів на основі епоксидних смол автором запропоновано використовувати як антипірени-затвердники комплексні сполуки на основі солей перехідних металів та затвердника епоксидних смол поліетиленполіаміну. В цьому аспекті цікаво було б з'ясувати, чи при використанні інших затвердників, наприклад, ароматичних амінів, ангідридів тощо, вдалося б досягнути аналогічного ефекту.

3. В роботі не достатньо обґрунтовано, на підставі яких міркувань зроблено висновок про те, що найефективнішим серед розглянутих антипіренів є купрум(II) гексафлуоросилікат.

4. На практиці розроблені металкоординовані епоксіамінні композиції можуть бути використані як вогнезахисні покриття для матеріалів на основі деревини, які окрім дії тепла та відкритого полум'я можуть піддаватися впливу води чи агресивних середовищ. Проте в роботі не досліджено як впливають запропоновані антипірени на водо- та хімістійкість покриття.

5. У п'ятому розділі слід було на конкретному прикладі порівняти результати математичного моделювання горючості металовмісних композицій з експериментальними даними.

### **Оформлення дисертаційної роботи та реферату.**

Структура і обсяг дисертаційної роботи відповідають всім вимогам, які висуваються до дисертацій, поданих на здобуття наукового ступеня доктора наук. Реферат і опубліковані праці в повній мірі відображають основні положення дисертації. Дисертація викладена послідовно, доступно та обґрунтовано. У роботі не були використані результати та висновки кандидатської дисертації.

### **Загальний висновок по дисертаційній роботі.**

Дисертаційна робота Лавренюк Олени Іванівни "Розвиток наукових основ створення металкоординованих епоксіамінних композицій зі зниженою пожежною небезпекою" за актуальністю теми, науковою новизною результатів

та практичною цінністю відповідає вимогам паспорту спеціальності 21.06.02 – пожежна безпека, а також п. 6-9 “Порядку присудження та позбавлення наукового ступеня доктора наук”, затвердженого Постановою Кабінету Міністрів України від 17.11.2021 року № 1197. Отримано нові науково обґрунтовані результати, які у підсумку дали змогу вирішити актуальну науково-практичну проблему – створення полімерних матеріалів на основі епоксидних смол зі зниженою пожежною небезпекою, що призведе до зниження пожежного навантаження та відповідно до зменшення ймовірності виникнення пожеж, зумовлених займанням виробів з полімерів.

Представлена дисертаційна робота повністю відповідає вимогам, які висуваються до докторських дисертацій, а її автор заслуговує присудження їй наукового ступеня доктора технічних наук за спеціальністю 21.06.02 – пожежна безпека.

Офіційний опонент

Професор кафедри

будівельних конструкцій та мостів

Національного технічного університету

«Львівська політехніка»

доктор технічних наук, професор

 Т.М.Шналь

Підпис професора Т.М. Шналя засвідчую

Вчений секретар Національного університету

«Львівська політехніка»

 Р.Б. Брилинський

09.10.2023