

## ВІДГУК

офіційного опонента на дисертаційну роботу **Пархоменка Володимира-Петра Олеговича** за темою “Підвищення пожежної безпеки матеріалів на основі епоксіамінних композицій модифікованих купрум(II) гексафлуорсилікатом”, яка представлена на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю 21.06.02 – пожежна безпека

**Актуальність теми.** Актуальність та доцільність проблеми дослідження, не викликає сумнівів. В умовах стрімкого технологічного прогресу різко зростає попит на полімерні композиційні матеріали. Проте широке застосування полімерних матеріалів в будівництві, виробництві транспортних засобів та в побуті призвело до того, що за останні роки різко збільшилась кількість пожеж, викликаних займанням виробів з полімерів.

Особливим класом полімерних матеріалів з надзвичайно широкими можливостями застосування в різних галузях промисловості та будівництва є композиційні матеріали на основі епоксидних смол. В зв'язку з цим вимоги до горючості, схильності до займання, димоутворювальної здатності та токсичності продуктів горіння полімерних матеріалів на основі епоксидних смол постійно зростають. Це спричинило зменшення попиту на світовому ринку тих епоксиполімерів, що містять у своєму складі традиційні антипірени. Тому проблема пошуку нових шляхів зниження схильності до займання та горючості епоксиполімерів, створення пожежобезпечних матеріалів на їх основі є вкрай важливою та потребує нагального вирішення.

Перспективним напрямком вирішення цього питання є модифікування епоксидних композицій солями різних *d*-металів, зокрема, солями купруму. Висока схильність акцепторних атомів перехідних металів неорганічних солей до хімічного зв'язування з різними донорними гетероатомами органічних речовин обумовлює можливість їх застосування в якості антипіренів реакційноздатного типу. Виявлення особливостей впливу модифікувальних добавок на процеси займання та горіння епоксидних композицій дасть змогу обрати найефективніші способи зниження їх пожежної небезпеки.

**Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.** Дисертаційна робота виконана на кафедрі процесів горіння та загальної хімії Львівського державного університету безпеки життєдіяльності відповідно до “Концепції Державної цільової соціальної програми забезпечення пожежної безпеки на 2012-2015 роки”, затвердженої розпорядженням Кабінету Міністрів України від 29 грудня 2010 р. № 2348-р, та “Державної цільової соціальної програми забезпечення пожежної безпеки на 2012-2015 роки”, затвердженої постановою Кабінету Міністрів України від 27 червня 2012 р. № 590, у рамках виконання науково-дослідної роботи кафедри та університету “Композиційні матеріали на основі епоксидних смол з пониженою горючістю” (номер державної реєстрації 0116U005258), в якій здобувач був виконавцем.

**Наукова новизна одержаних результатів** полягає в розкритті особливостей керованого модифікування епоксіамінних композицій купрум(II) гексафлуорсилікатом з метою підвищення їх пожежної безпеки, при цьому:

– вперше розроблено та отримано новий антипірен-затвердник епоксіамінних композицій на основі поліетиленполіаміну та купрум(II) гексафлуорсилікату у вигляді хелатного комплексу  $[Cu(eta)(deta)]SiF_6$ ;

– встановлено, що ефективне хімічне зв'язування (комплексоутворення) між купрум(II) гексафлуорсилікатом та поліетиленполіаміном, амінім затвердником епоксидних смол, яке супроводжується утворенням міцних координаційних зв'язків, відіграє вирішальну роль у формуванні важкогорючих самозгасаючих епоксіамінних композицій;

– удосконалено технологію виготовлення матеріалів на основі епоксіамінних композицій з підвищеною пожежною безпекою.

**Обґрунтованість наукових положень і висновків, достовірність отриманих результатів.** Викладені в дисертаційній роботі наукові положення, висновки та рекомендації є достатньо обґрунтованими та достовірними. Достовірність підтверджується кількістю порівняльних експериментальних даних, використанням сучасних методів досліджень – рентгеноструктурного, диференційно-термічного та термогравіметричного аналізів, методу ІЧ-спектроскопії та квантово-хімічних розрахунків. Температуру займання та самозаймання, горючість, коефіцієнт димоутворення, швидкість поширення полум'я визначено за стандартними методиками із застосуванням метрологічно атестованого обладнання та повірених засобів вимірювання. Результати експериментальних досліджень обробляли з використанням комп'ютерної техніки та прикладних програмних пакетів (CSD, HyperChem Pro 6, Diamond 2.1b, CorelDraw X4, Chem Sketch). Вірогідність отриманих результатів підтверджено статистичною обробкою з використанням комп'ютерного програмного забезпечення MathCAD.

**Практичне значення одержаних результатів** полягає в тому, що на основі проведених досліджень розроблено принципово нові епоксіамінні композиції з підвищеною пожежною безпекою. Встановлено, що модифіковані купрум(II) гексафлуорсилікатом епоксіамінні композиції порівняно з традиційними характеризуються підвищеними температурами займання та самозаймання, зниженим коефіцієнтом димоутворення, належать до важкогорючих, що не поширюють полум'я. Такі композиції на практиці можна використовувати в якості клею для виготовлення деревно-стружкових плит, в якості вогнезахисних покриттів для деревини, для монтажу підвісних стель вестибюлів, сходових кліток, ліфтових холів, а також в якості наливних підлог в промислових та адміністративних будівлях. Це забезпечить зниження пожежного навантаження та ймовірності виникнення пожеж.

Результати роботи впроваджені в роботу ТзОВ "Будівельна компанія "Гідростоп-Буд" та в освітній процес Львівського державного університету безпеки життєдіяльності при викладанні дисциплін: "Теорія розвитку та

припинення горіння”, “Теорія горіння та вибуху”, “Теоретичні основи пожежовибухонебезпечності”.

**Аналіз змісту дисертаційної роботи.** Дисертація Пархоменка В-П. О. складається зі вступу, п’яти розділів, висновків, переліку використаних в роботі літературних джерел і додатків. Матеріали дисертаційної роботи викладені на 185 сторінках друкованого тексту, що містить: 25 рисунків, 35 таблиць.

**У вступі** обґрунтовано актуальність дисертаційної роботи, сформульовано мету та задачі дослідження, відображено наукову новизну роботи та практичне значення отриманих результатів. Описано структуру та короткий зміст дисертації. Наведено відомості щодо апробації та опублікування основних результатів досліджень.

**У першому розділі** зазначено основні переваги та недоліки матеріалів на основі епоксидних смол. Висвітлено взаємозв’язок між структурою та пожежною безпекою епоксидних композицій. Окреслено перспективи керованої зміни хімічної будови і структури епоксиполімерів з метою оптимізації їх властивостей та, зокрема, параметрів пожежної безпеки.

Проаналізовано фізико-хімічні закономірності та механізми зниження пожежної безпеки епоксидних композицій за участі антипіренів. Обґрунтовано переваги хімічної модифікації епоксиполімерів та застосування антипіренів реакційноздатного типу. Розкрито нові можливості зниження пожежної безпеки епоксіамінних композицій за допомогою металовмісних сполук. Особлива увага приділена комплексним сполукам металів – як новому, досі не вивченому та не впровадженому класу антипіренів.

На основі наведених даних зроблено висновки та сформульовано основні задачі досліджень.

**У другому розділі** обґрунтовано вибір матеріалів для досліджень, наведено їх основні характеристики. Для отримання нового антипірену-затвердника в роботі використовували традиційний затвердник епоксидних смол – поліетиленполіамін (*пера*) та неорганічну сіль – купрум(II) гексафлуорсилікат. Як зв’язуюче епоксіамінних композицій застосовували епоксидіановий олігомер марки ЕД-20.

Для встановлення точної просторової будови антипірену-затвердника, виявлення взаємозв’язку між його структурними характеристиками та фізико-хімічними властивостями і, зокрема, здатністю до горіння використовували рентгено-структурний аналіз.

Можливість хімічної взаємодії між компонентами антипірену-затвердника та епоксіамінних композицій вивчали методом ІЧ-спектроскопії.

Числове моделювання електронної й атомної структури систем здійснювали за допомогою квантово-хімічного аналізу.

Стійкість до термоокисної деструкції досліджуваних речовин оцінювали використовуючи диференційно-термічний (ДТ), термогравіметричний (ТГ) та диференційно-термогравіметричний (ДТГ) аналізи.

Параметри пожежної безпеки оцінювали за тепловмістом речовин і їх теплотворною спроможністю та визначали за стандартними методиками: групу

горючості – методом керамічної труби, швидкість поширення полум'я – з використанням пальника Бунзена, температуру займання та самозаймання – на приладі ОТП, а коефіцієнт димоутворення – в камері згоряння.

У третьому розділі описано результати синтезу антипірену-затвердника епоксіамінних композицій, вивчення його будови та властивостей.

В результаті прямої взаємодії безводного купрум(II) гексафлуорсилікату та *пера* отримували кристалічний комплекс, який надалі використовували в якості антипірену-затвердника епоксіамінних композицій. Методами рентгенофазового аналізу та ІЧ-спектроскопії виявлено, що отриманий полікристалічний зразок виявився хелатним комплексом  $[Cu(eda)(deta)]SiF_6$ .

Проведені квантово-хімічні та термохімічні обчислення процесу комплексоутворення засвідчили, що внаслідок формування в системі  $H_2N[-C_2H_4NH-]_nH - CuSiF_6$  хелатного комплексу  $[Cu(eda)(deta)]SiF_6$  змінюється енергетичний стан хімічно зв'язаного етилендіаміну і діетилентриаміну стосовно їх вільних молекул. Окрім того, результати дериватографічних досліджень та помірні температури займання і самозаймання для *пера* і комплексної сполуки чітко показали, що процес зв'язування негорючої неорганічної солі з горючою органічною речовиною в міцний комплекс забезпечує пониження горючості нітрогенумісного вуглеводню.

Тому сполуки купруму, і зокрема купрум(II) гексафлуорсилікат, з успіхом можна використовувати як антипіренову добавку, спроможну ефективно знижувати пожежну небезпеку синтетичних полімерів на основі епоксіамінних композицій.

В четвертому розділі відображено результати розробки важкогорючих самозгасаючих епоксіамінних композицій, модифікованих купрум(II) гексафлуорсилікатом, та дослідження параметрів пожежної безпеки.

Можливість інкорпорування синтезованого антипірену-затвердника в епоксидну композицію вивчено методом ІЧ-спектроскопії. Згідно з отриманими результатами, в процесі структурування модифікованої епоксіамінної композиції відбувається зв'язування купрум(II) гексафлуорсилікату з *пера* в хелатний комплекс завдяки утворенню міцних координаційних зв'язків.

Термохімічний аналіз реакцій горіння епоксіамінних композицій показав, що процеси комплексоутворення в системі  $ED-pera-CuSiF_6$ , які супроводжуються вивільненням енергії завдяки появі додаткових координаційних зв'язків  $Cu(II)-N$ , призводять до зниження теплотворної спроможності модифікованої епоксіамінної композиції стосовно вихідної майже у півтора раза. Очевидно, що саме координаційні зв'язки є відповідальними за пониження горючості металкоординованих епоксіамінних полімерів.

Було встановлено, що зразок модифікованої купрум(II) гексафлуорсилікатом епоксіамінної композиції вирізняється вищою термостійкістю порівняно з вихідною композицією. Температура завершення процесу згоряння композиції при введенні антипірена суттєво знижується, що свідчить про самозгасаючий характер процесу горіння модифікованої композиції.

Кероване модифікування епоксіамінних композицій купрум(II) гексафлуорсилікатом призводить до стрімкого зниження показників групи горючості, підвищення температур займання та самозаймання та переводить їх з групи горючих матеріалів середньої займистості в групу важкогорючих. Результати вивчення закономірностей поширення полум'я по поверхні зразків епоксиолімерних матеріалів засвідчили, що композиції з вмістом купрум(II) гексафлуорсилікату 44 та 66 мас. ч. не поширюють полум'я і належать до найвищої категорії стійкості до горіння ПВ-0.

Введення антипірену в епоксіамінну композицію призводить до зниження коефіцієнта димоутворення в режимі горіння та тління та забезпечує переведення модифікованих композицій із групи матеріалів з високою димоутворювальною здатністю в групу матеріалів з помірною димоутворювальною здатністю.

**В п'ятому розділі** за результатами експериментальних досліджень обґрунтовано оптимальний склад епоксіамінних композицій з підвищеною пожежною безпекою та розглянуто перспективи їх використання для протипожежного захисту деревини.

Зокрема, переваги та доцільність використання купрум(II) гексафлуорсилікату в якості антипірену епоксидних клейових композицій при виготовленні деревостружкових плит було експериментально підтверджено на підставі дериватографічних досліджень, визначення групи горючості та швидкості поширення полум'я.

За результатами досліджень тривалості горіння і тління деревостружкові зразки, отримані з використанням епоксидних клейових композицій з антипіреном можна віднести до категорії стійкості матеріалу до горіння ПВ-0.

Підтверджено високу ефективність використання важкогорючих самозгасаючих епоксіамінних композицій модифікованих купрум(II) гексафлуорсилікатом в якості вогнезахисних покриттів дерев'яних конструкцій. Запропоноване покриття на основі модифікованої купрум(II) гексафлуорсилікатом епоксіамінної композиції належить до I групи вогнезахисної ефективності, що дозволяє отримати важкогорючу деревину.

Розроблена принципова технологічна схема одержання модифікованих епоксіамінних композицій. Обґрунтовані технологічні параметри переробки та розроблено технологічні рекомендації щодо створення епоксиолімерних матеріалів з підвищеною пожежною безпекою.

**В додатках** представлені акти впровадження та протоколи випробувань з визначення групи горючості, коефіцієнта димоутворення, температур займання та самозаймання епоксіамінних композицій з різним вмістом антипірена-затвердника.

Варто відзначити структурованість та якісне оформлення роботи, логічність викладу та застосування наукового апарату при проведенні досліджень. Дисертація є завершеною науковою кваліфікаційною роботою.

**Повнота викладу матеріалів в опублікованих працях та авторефераті.** Основний зміст роботи висвітлено у 14 друкованих працях, з

яких 6 статей у фахових виданнях (з них 1 стаття у закордонному виданні та 1 стаття у виданні, яке входить до міжнародної наукометричної бази Scopus) та 8 тез доповідей на науково-технічних конференціях. За результатами роботи оформлено заявку на отримання патенту України на винахід. Основні положення та результати дисертаційного дослідження обговорено на науково-практичних конференціях різних рівнів.

#### **Відповідність змісту автореферату основним положенням дисертації**

Автореферат за структурою та змістом відповідає основним положенням дисертації. У тексті автореферату відображено основні положення, зміст, результати і висновки дисертаційного дослідження. Зміст автореферату та основні положення дисертації є ідентичними.

#### **До змісту дисертації є такі зауваження:**

1. На стор. 129-130 наведено техніко-економічний розрахунок запропонованої композиції та зазначено про порівняння з існуючими аналогами, проте відсутні дані порівняльного аналізу.
2. В дисертації було б доцільно навести дані порівняння показників пожежної небезпеки розробленої епоксидної композиції з існуючими композиціями.
3. В роботі залишається недослідженим питання токсикології летючих продуктів термоокислювальної деструкції та полум'яного горіння розробленої епоксидної композиції.
4. В висновках зазначено, що розроблені композиції мають перспективу застосування в будівництві, тому в роботі не враховано випробування на пожежну небезпеку за показниками, які визначені згідно ДБН В.1.1-7:2016 для об'єктів будівництва.
5. В таблиці 5.2 стор. 125 епоксидна композиція визначена як важкогорюча, проте максимальний приріст температури становить 65 °С, що суперечить вимогам ГОСТу 12.1.044-89.

Вказані недоліки та зауваження не впливають на загальну позитивну оцінку дисертаційної роботи. Зміст автореферату ідентичний до основних положень дисертації. Дисертація відповідає паспорту спеціальності 21.06.02 – пожежна безпека.

**Висновок.** Аналіз дисертаційної роботи Пархоменка В.-П.О. "Підвищення пожежної безпеки матеріалів на основі епоксидних композицій модифікованих купрум(II) гексафлуорсилікатом" показав, що дисертаційна робота є завершеною науково-дослідною працею, мету і завдання, поставлені перед автором, реалізовано. Основні наукові положення і висновки, задекларовані в роботі обґрунтовано і підтверджено результатами експериментальних досліджень.

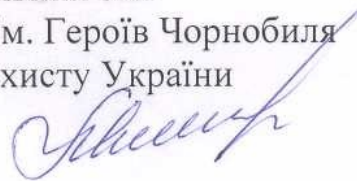
Враховуючи актуальність, обсяг проведених досліджень, наукову новизну одержаних результатів, їх практичну цінність можна стверджувати, що

дисертаційна робота є суттєвим внеском в розвиток пожежної безпеки стосовно створення полімерних матеріалів зі зниженою горючістю.

Представлена дисертаційна робота відповідає вимогам п.п. 9, 11, 12, 13 “Порядку присудження наукових ступенів і присвоєння вченого звання старшого наукового співробітника”, затвердженого постановою Кабінету Міністрів України від 24.07.2013 р. № 567 та чинним вимогам МОН України щодо кандидатських дисертацій, а її автор, Пархоменко Володимир-Петро Олегович, заслуговує присудження наукового ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю 21.06.02 – пожежна безпека.

**Офіційний опонент:**

Начальник факультету оперативно-рятувальних сил  
Черкаського інституту пожежної безпеки ім. Героїв Чорнобиля  
Національного університету цивільного захисту України  
кандидат технічних наук, доцент



І. Г. Маладика

**Підпис Маладики І. Г. засвідчую**  
Вчений секретар  
Черкаського інституту пожежної безпеки  
імені Героїв Чорнобиля Національного  
університету цивільного захисту України



С. М. Биченко