

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА 24.2.287.03,
СОЗДАННОГО НА БАЗЕ ФЕДЕРАЛЬНОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОГО УЧРЕЖДЕНИЯ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«ВОРОНЕЖСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
ИНЖЕНЕРНЫХ ТЕХНОЛОГИЙ»,
МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
ПО ДИССЕРТАЦИИ НА СОИСКАНИЕ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ КАНДИДАТА НАУК

аттестационное дело № _____

решение диссертационного совета от 19 июня 2024 г. № 3 __

О присуждении **Домниченко Раисе Григорьевне**, гражданину РФ, ученой степени кандидата технических наук.

Диссертация «Разработка полимерных покрытий на основе эпоксидно-акрилатного пленкообразователя с улучшенными эксплуатационными характеристиками» по специальности 2.6.11.Технология и переработка синтетических и природных полимеров и композитов принята к защите 18 апреля 2024 г., протокол № 2, диссертационным советом 24.2.287.03, созданным на базе федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Воронежский государственный университет инженерных технологий», 394036, г. Воронеж, проспект Революции, 19, приказ №76/нк от 26.01.2023 г.

Соискатель Домниченко Раиса Григорьевна 1968 года рождения. В 1992 г. окончила Донецкий коммерческий институт с присвоением квалификации товароведа высшей квалификации по специальности «Товароведение и организация торговли непродовольственными товарами». С 2022 г. по 2023г. была прикреплена для подготовки диссертации на кафедру «Технологии органических соединений, переработки полимеров и техносферной

безопасности» (с 20.10.2023 и по настоящее время кафедра технологии органических соединений и переработки полимеров) ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет инженерных технологий», научная специальность «Технология и переработка синтетических и природных полимеров и композитов» (договор № 2868-22/экс от 26.09.2022 г.).

Работает старшим преподавателем кафедры товароведения и эксперта-эксперты товаров федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Луганский государственный университет имени Владимира Даля».

Диссертация выполнена на кафедре технологии органических соединений и переработки полимеров ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет инженерных технологий, Министерство науки и высшего образования Российской Федерации.

Научный руководитель – доктор технических наук, профессор **Карманова Ольга Викторовна**, ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет инженерных технологий», кафедра технологии органических соединений и переработки полимеров, заведующий кафедрой.

Официальные оппоненты:

Меньшиков Владимир Викторович доктор технических наук, профессор, федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.М. Менделеева», профессор-консультант кафедры инновационных материалов и защиты от коррозии;

Папков Валерий Николаевич кандидат технических наук, Воронежский филиал Федерального государственного бюджетного учреждения «Ордена Ленина и ордена Трудового Красного Знамени Научно-исследовательский институт синтетического каучука имени академика С.В. Лебедева», заместитель директора по научной работе, заведующий ла-

бораторией эмульсионной полимеризации, дали положительные отзывы на диссертацию.

Ведущая организация – федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю.А.», г. Саратов, в своем положительном отзыве, подписанном Левкиной Натальей Леонидовной, кандидатом технических наук, доцентом, кафедра технологии и оборудования химических, нефтегазовых и пищевых производств; заведующий кафедрой; Бычковой Еленой Владимировной, доктором технических наук, профессором, кафедра технологии и оборудования химических, нефтегазовых и пищевых производств, профессор, указали, что диссертационная работа Домниченко Раисы Григорьевны представляет собой завершённое научное исследование, направленное на решение актуальной научно-практической задачи по разработке полимерных покрытий на основе эпоксиодно-акрилатного пленкообразователя с улучшенными эксплуатационными характеристиками.

Соискатель имеет 16 опубликованных работ по теме диссертации, из них в рецензируемых научных изданиях ВАК РФ опубликовано 3 статьи (общий объем 7,44 усл. п. л., авторский вклад соискателя составляет 5,5 усл. п. л.).

Наиболее значимые работы по теме диссертации:

1. Домниченко Р.Г. Получение совмещенной эпоксидианово-акриловой дисперсии / Р.Г. Домниченко, Г.Ю. Вострикова, С.С. Никулин // Вестник ВГУИТ. – 2021. – № 1. – С. 278-283.

2. Никулин С.С. Пленкообразующие основы на эпоксидианово-акриловой композиции / С.С. Никулин, Р.Г. Домниченко, Г.Ю. Вострикова // Промышленное производство и использование эластомеров 2021. – №4. – С.14-18.

3. Domnichenko R.G. Influence of filler type on performance properties of thin-layer polymer composites / R.G. Domnichenko, O.V. Karmanova // Journal of

advanced materials and technologies. – 2024. – №1. – С.37-43. 20 Публикации в рецензируемых журналах и сборниках трудов научных конференций

На диссертацию и автореферат поступили 6 отзывов, все отзывы положительные: **Ильин А.А.** – д.х.н., профессор, заведующий кафедрой химической технологии органических покрытий ФГБОУ ВО «Ярославский государственный технический университет»; **Каблов В.Ф.** – д.т.н., профессор кафедры «Химическая технология полимеров и промышленная экология» Волжский политехнический институт (филиал) ФГБОУ ВО «Волгоградский государственный технический университет»; **Прокончук Н.Р.** – д.х.н., профессор, член-корреспондент Национальной академии наук Беларуси, заслуженный деятель науки Республики Беларусь, профессор кафедры полимерных материалов УО «Белорусский государственный технологический университет»; **Веснин Р.Л.** – к.т.н., заведующий кафедрой химии и технологии переработки полимеров ФГБОУ ВО «Вятский государственный университет»; **Беляев П.С.** – д.т.н., профессор кафедры «Материалы и технология» ФГБОУ ВО «Тамбовский государственный технический университет»; **Панов Ю.Т.** – д.т.н., профессор, заведующий кафедрой «Химическая технология» ФГБОУ ВО «Владимирский государственный университет имени Александра Григорьевича и Николая Григорьевича Столетовых».

Содержание критических замечаний, содержащихся в отзывах, сводится к следующему: на с. 17 автор утверждает, что «Уменьшение адгезии на 0,3-1,2 %...». При этом в автореферате отсутствует упоминание метода, который может обеспечивать настолько высокую точность измерения этого параметра; при комбинировании процессов высыхания водных эмульсий сшивания эпоксидных полимеров важным параметром является скорость этих обоих процессов. Из автореферата не ясно, исследовалось ли соотношение этих скоростей; поскольку в работе рассматриваются водоэмульсионные материалы, одним из важнейших показателей которых является значение минималь-

ной температуры плёнообразования, её следовало бы указать в автореферате (например, в таблице 9); из автореферата неясно, как водные эмульсии совмещаются с обычными отвердителями для неводных систем, например, полиэтиленполиамином; автор приводит результаты анализа химического состава различных кальцитов методом рентгенофлуорисцентного анализа, но из текста автореферата не понятно как этот состав коррелирует с поверхностными свойствами материалов наполнителей; автор утверждает, что тип наполнителя является значимым фактором при формировании устойчивости полученных композиций к УФ излучению, однако, как известно, самыми уязвимыми компонентами полимерных композитов к этому фактору являются плёнообразователи; не во всех таблицах автореферата есть указание на степень точности, с которой измерены те или иные величины. Например, для значений угла смачивания, определенных методом сидячей капли обычное отклонение составляет 3 градуса, что делает различие этого параметра для систем 60-80-100 % об. латекса неочевидным (таблица 4); автор использует полный факторный эксперимент для оптимизации составов эмульсий и покрытий. В случае таких малокомпонентных систем более целесообразно использовать симплекс-решетчатые планы эксперимента, что снижает трудоемкость процесса получения модели и её оптимизации; В автореферате содержатся мелкие неточности, в частности на рис. 2 не указано являются ли приведенные спектры спектрами поглощения или пропускания.

Выбор официальных оппонентов и ведущей организации обосновывается их многолетним опытом, профессионализмом и компетентностью в научно-исследовательских направлениях, смежных с тематикой диссертации по защищаемой специальности, что подтверждается наличием публикаций в данной отрасли науки, способностью оценить научную новизну, теоретическую ценность и практическую значимость диссертации.

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:

разработана новая экспериментальная методика получения водной эмульсии эпоксидиановых смол в воде в три стадии с высокой стабильностью – более 240 суток: ступенчатое изменение температуры 60:80:60 (° C) и нарастающая продолжительность по времени 10:10:20 (мин); для оценки действия стабилизатора предложен критерий оценки стабильности эмульсии, основанный на времени ее расслоения;

предложено и обосновано с позиций современных представлений о совмещении полимеров использование смешанных эпоксидно-акрилатных пленкообразующих в соотношении 70:30 при наполнении 33 % масс. карбонатами и/или силикатами для регулирования физико-механических свойств полимерных покрытий;

доказана перспективность использования эпоксидно-акрилатного пленкообразователя, полученного смешением эмульсии эпоксидиановой смолы и стирол-акрилового полимера, в качестве полимерной основы отверждаемых ВД ЛКМ, исследован механизм его отверждения и показана взаимосвязь между степенью сшивания эпоксидного компонента и физико-химическими свойствами тонкопленочного покрытия;

Новые понятия не вводились.

Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что:

доказан механизм модификации поверхности наполнителей функциональными соединениями, протекающей в режиме *in situ* в процессе получения ВД ЛКМ, обеспечивающей увеличение взаимодействия между поверхностью наполнителя и полимерной компонентой покрытий, что обуславливает повышение их атмосферостойкости, влагостойкости, износостойкости и механической прочности покрытий;

применительно к проблематике диссертации результативно (эффективно, то есть с получением обладающих новизной результатов) ис-

пользован комплекс существующих базовых методов исследования, обеспечивающий получение результатов, позволяющих обосновать условия получения стабильных систем на основе смешанных стирол-эпоксидиановых эмульсий и лакокрасочных материалов на их основе. Последнее включает исследование взаимодействия в системе эпоксидная смола – акриловый пленкообразователь – поверхность наполнителя, которая определяет структурные особенности, а за счет них – физико-химические и эксплуатационные свойства системы.

изложены доказательства совместимости и физико-химического взаимодействия с учетом поверхности раздела фаз выбранных плёнкообразователей и природных наполнителей;

раскрыты проблемы, а также сформулированы критерии получения стабильных эпоксидно-диановых дисперсий в воде на примере эпоксидиановой смолы, а также их смесей со стирол-акрилатной эмульсией.

изучены факторы, оказывающие влияние на реологические свойства исходных плёнкообразователей, их водных дисперсий и совмещенных композиций, оценён вклад функциональных групп в развитие дифракционных процессов для систем «плёнкообразователь – вода», оценены вязкость и пределы текучести исследуемых систем;

проведена модернизация рецептуры эпоксидно-акрилатных ЛКМ и показана возможность улучшения эксплуатационных свойств на 30 % путем варьирования соотношения «плёнкообразователь : наполнитель : отвердитель» с осуществлением оптимизации состава с применением ПФЭ.

Значение полученных соискателем результатов исследования для практики подтверждается тем, что:

разработаны и внедрены рецептуры и параметры процесса в технологию производства водно-дисперсионных ЛКМ на основе смешанных пленкообразователей и минеральных наполнителей, физико-механическая модификация которых протекает *in situ*, с улучшенными физико-механическими

свойствами (устойчивостью к истиранию, твердостью, эластичностью, водостойкостью и др.) для различных условий эксплуатации. Разработанные ЛКМ прошли промышленную апробацию на ООО «НПК Декор» (г. Воронеж), ООО «ФерроПолимер» (г. Старый Оскол);

определены перспективы практического применения разработанных ВД ЛКМ на основе эпоксидно-акрилатных пленкообразователей и наполнителей карбонатного и силикатного типа, а также их смесей;

создан комплекс практических рекомендаций по прогнозированию свойств ВД ЛКМ на основе эпоксидно-акрилатных пленкообразователей с использованием наполнителей разных типов, а также их смесей с учетом внешних факторов на полученные покрытия;

представлены предложения по дальнейшему совершенствованию технологии получения ВД ЛКМ на основе эпоксидно-акрилатных пленкообразователей, обеспечивающие увеличение степени взаимодействия между поверхностью наполнителя и полимерной компонентой покрытий, что обуславливает повышение их атмосферостойкости, влагостойкости, износостойкости и механической прочности покрытий за счет модификации поверхности наполнителей функциональными соединениями, протекающей в режиме *in situ*.

Оценка достоверности результатов исследования выявила, что экспериментальные **результаты получены** на сертифицированном оборудовании с использованием современного комплекса методов исследования лакокрасочных покрытий: использованы современные инструментальные методы исследований: инфракрасная спектроскопия (спектроскоп Specord 75-IR дисперсионного типа), вискозиметрия (вискозиметр Brookfield VR 3000), оптическая и электронная микроскопия (REM Selmi 106-R), термогравиметрия (Derivatograph 1500) и стандартные физико-химические и механические методы анализа технических и эксплуатационных свойств покрытий;

теория построена на известных, воспроизводимых данных, согласуется с опубликованными экспериментальными результатами по теме диссертации;

идея базируется на анализе практики, известных литературных и собственных экспериментальных данных; обобщении передового опыта в области получения водно-дисперсионных лакокрасочных материалов;

использовано сравнение результатов эксперимента, полученных с использованием авторских методов, с результатами других авторов по исследуемой тематике;

установлено качественное соответствие авторских результатов и результатов, представленных в независимых источниках по исследуемой тематике;

использованы современные методы анализа, обработки информации и прогнозирования свойств полимерных композиций.

Личный вклад соискателя состоит в непосредственном участии во всех этапах диссертационного исследования: анализе и обобщении научно-технических данных последних лет, вошедших в литературный обзор; обосновании выбора объектов исследования; постановке цели и задач исследования; проведении научных экспериментов; обработке полученных экспериментальных данных; проведении расчетов; анализе и обсуждении полученных результатов и выводов; выдаче рекомендаций; представлении полученных результатов на конференциях и подготовке публикаций по выполненной работе.

В ходе защиты диссертации были высказаны следующие критические замечания:

1. Почему время стабильности (отстаивания) выбрано 190 суток?
2. Как протекает модификация поверхности наполнителей в процессе получения ВД ЛКМ? Какие связи образуются или происходит физическое взаимодействие?

3. Чем объяснить ухудшение влагостойкости при добавлении в пленкообразователь латекса, это ведь отвержденное покрытие?

4. Чем обусловлено положительное влияние смеси наполнителей на реологические свойства покрытий? Вязкость снизилась при использовании комбинации карбоната с силикатом с 776 до 135.

5. Почему выбраны пленкообразователи в соотношении 70 к 30, чем обоснован выбор?

6. Почему выбрана в качестве пигмента двуокись титана и в его технической характеристике указана массовая доля рутильной формы?

7. Вы представили зависимости скорости сдвига и вязкости системы от напряжения сдвига, это взаимодополняющие данные? В чем необходимость их представлять, достаточно ли одного параметра?

8. Что означает статическая и динамическая вязкость и предел текучести при исследовании реологических свойств?

Соискатель Домниченко Р.Г. ответила на задаваемые ей в ходе заседания вопросы и привела собственную аргументацию.

1. Для ВД ЛКМ из анализа литературы, патентов, нормативной документации время отстаивания должно составлять 6 месяцев, у нас – 190 суток. С применением полного факторного эксперимента выбраны те соотношения, которые обеспечивают стабильность даже более длительное время – 240 суток. В работе использованы эти соотношения.

2. Физическое взаимодействие есть: на поверхности наполнителя происходит адсорбция полимера, степень которой зависит от концентрации пленкообразователя и структуры наполнителя.

Химический аспект модификации: на поверхности каолина, мела присутствуют реакционноспособные группы, которые вступают во взаимодействие с пленкообразователем во время приготовления ЛКМ, что подтверждается данными ИКС (наблюдается смещение характерных полос поглощения).

3. Результаты этих опытов указывают на повышенное сродство латексной пленки к воздействию воды, что обусловлено как наличием в ней остатков большого количества поверхностно-активных веществ, используемых для стабилизации эмульсий подобного типа, так и большим сродством к воде стирол-акрилового полимера в сравнении с эпоксидным. Этот факт обусловил повышение влагопоглощения латексной пленки по сравнению с эпоксидной, но зависимость от концентрации при этом отличается от зависимости пористости (отсутствует характерный максимум), поскольку капиллярной конденсации воды в крупных порах покрытия не происходит.

4. При добавлении каолина с намного более развитой поверхностью, чем у карбонатов улучшается взаимодействие поверхности наполнителя с полимером и снижается вязкость системы в целом.

5. Предварительно проводили исследования и при помощи полного факторного эксперимента. Определено оптимальное соотношение эпоксидно-диановой эмульсии и акрилового латекса, которое составило 70 : 30.

6. Выбор обусловлен степенью белизны, данные представлены из ГОСТа.

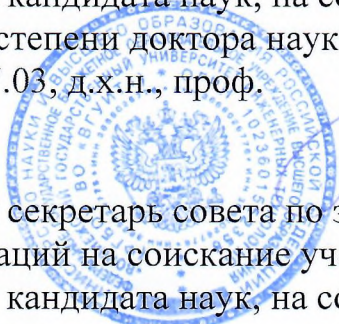
7. Представлены для наглядности, можно было обойтись одним показателем.

8. Статическая вязкость – вязкость на начальной стадии, установленная в статических условиях.

На заседании 19 июня 2024 г. диссертационный совет принял решение за научно-обоснованные технические и технологические решения по созданию конкурентноспособных ВД ЛКМ на основе эпоксидно-акрилатного пленкообразователя с улучшенными потребительскими свойствами, имеющие существенное значение для развития лакокрасочной отрасли химической промышленности РФ присудить Домниченко Раисе Григорьевне ученую степень кандидата технических наук по специальности 2.6.11. Технология и переработка синтетических и природных полимеров и композитов.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 14 человек, из них 6 докторов наук по специальности 2.6.11., участвовавших в заседании, из 14 человек, входящих в состав совета, проголосовали: за – 13, против – 0, недействительных бюллетеней – 1.

Председатель совета по защите диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук, на соискание ученой степени доктора наук
24.2.287.03, д.х.н., проф.



Суханов Павел Тихонович

Ученый секретарь совета по защите диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук, на соискание ученой степени доктора наук
24.2.287.03, к.т.н.

Власова Лариса Анатольевна

Заключение подписано 19.06.2024 г.