

ОТЗЫВ

официального оппонента Владимирцевой Елены Львовны
на диссертационную работу Колесниковой Нины Николаевны
на тему: «Разработка средств огнезащиты на основе полимерных композиций для
целлюлозосодержащих текстильных материалов», представленную на соискание
ученой степени кандидата технических наук по специальности 2.10.1. Пожарная
безопасность

Актуальность темы исследования.

Обеспечение пожарной безопасности населения и объектов инфраструктуры является одной из основных стратегических задач настоящего времени. Известно, что при возникновении пожара наиболее опасным фактором риска являются текстильные материалы, изначально обладающие горючестью. Текстильные материалы имеют высокую удельную поверхность и фактически являются путем распространения пламени. Более того, при горении ткани выделяют колоссальное количество тепла и токсичных продуктов, что является причиной гибели людей из-за отравления задолго до достижения критических температур в помещении. Анализ существующих технологий придания текстилю огнезащитных свойств показывает их недостаточную эффективность. Традиционный метод придания огнестойкости путем пропитки полотен технологическими растворами имеет ряд значимых недостатков. Во-первых, большинство современных антипиренов не обладают перманентностью: огнезащитный состав быстро мигрирует на поверхность, вымывается при химчистке или стирке, требуя регулярного обновления. Во-вторых, глубокая пропитка часто негативно сказывается на физико-механических свойствах ткани, делая ее жесткой, ломкой или изменяя ее цвет и фактуру. В-третьих, пропитки не всегда способны обеспечить необходимое качество огнезащиты тканей с высокой плотностью или специфическим переплетением нитей.

В связи с этим, разработка новых подходов к созданию огнезащищенных текстильных материалов посредством объемного нанесения составов и формирования пленочных покрытий на основе ПВХ является **актуальной научно-технической задачей**, имеющей важное социально-экономическое значение.

Цель работы сформулирована четко и заключается в создании научного подхода к формированию полимерных композиций для огнезащиты целлюлозосодержащих текстильных материалов.

Для ее достижения соискателем поставлены и последовательно решены взаимосвязанные задачи, охватывающие как теоретическое обоснование, так и экспериментальную разработку составов: созданы полимерные композиции для поверхностного нанесения; теоретически и экспериментально обоснован выбор наиболее эффективных антипиренов и функциональных наполнителей для формирования пленочных покрытий.

Важным этапом работы стала адаптация стандартной методики определения огнестойкости применительно к двухслойным материалам с полимерным покрытием, а также разработка оригинальной методики оценки их интумесцентных свойств.

Научная новизна работы заключается в создании комплексного научно обоснованного подхода к защите текстиля как декоративного, так и технического назначения от огня. Теоретически и экспериментально доказана эффективность применения кремнийсодержащих добавок в пропиточных растворах для тканей декоративного назначения. Раскрыты механизмы огнезащитного действия наполнителей в ПВХ-композициях для тканей технического назначения, а также обоснован механизм вспучивающего (интумесцентного) действия разработанной ПВХ-композиции при воздействии открытого пламени.

Разработана оригинальная методика определения огнезащитных интумесцентных свойств двухслойных текстильных материалов с пленочным покрытием, не имеющая прямых аналогов в действующей нормативной базе.

Теоретическая значимость работы состоит в углублении фундаментальных представлений о механизмах действия антипирлирующих добавок в полимерных матрицах и целлюлозных волокнах.

Практическая значимость подтверждается разработкой конкретных рецептов пропиток и ПВХ-композиций. Полученные материалы востребованы для производства укрывных, тентовых и палаточных тканей, а также для ремонта покрытий. Результаты работы внедрены на предприятиях ООО «Ивановский меланжевый комбинат» и ООО «ХимТехник», а также интегрированы в учебный процесс Ивановской пожарно-спасательной академии ГПС МЧС России. Практическим подтверждением значимости является получение Патента РФ на изобретение № 2836432.

Достоверность результатов обеспечена применением современного поверенного оборудования, использованием аттестованных методик (синхронный термический анализ, масс-спектрометрия, рентгеновская спектроскопия) и корректной математической статистической обработкой данных. Полученные результаты находятся в хорошей согласованности с данными, представленными в научной литературе.

Основные положения диссертации доложены и получили положительную оценку на ведущих профильных форумах и научно-технических конференциях различного уровня.

Личный вклад соискателя является определяющим. Автор лично провел аналитический обзор, спланировал и выполнил экспериментальные исследования, осуществил интерпретацию полученных данных. Основные результаты научно-исследовательской работы изложены в 18 статьях (включая 9 статей в рецензируемых изданиях из перечня ВАК).

Диссертация имеет традиционную структуру, включает 206 страниц (50 рисунков, 26 таблиц, 176 источников), состоит из введения, четырех глав, заключения и приложений. Материал изложен последовательно и доступно для понимания.

Во **введении** автор обосновывает актуальность и научную новизну работы, определяет цели исследования и ставит задачи для их достижения.

В **первой главе** представлен обзор литературы, в котором проведен комплексный анализ научных данных по пожарной опасности целлюлозных и смесовых тканей, современным методам оценки их свойств и существующим способам огнезащиты. Колесниковой Н.Н. рассматривается ряд нерешенных проблем, огнезащиты текстиля к которым отнесены: недостаточное изучение механизмов действия антипиренов для различных типов тканей, особенно в части интумесцентных составов; отсутствие обоснованного подхода к контролю качества покрытий, прогнозированию пожарной опасности, четкой формализации параметров защиты. На основании представленной информации соискателем определяются основные направления исследований.

Во **второй главе** обоснован выбор объектов исследования, приведены основные характеристики огнезащитных препаратов и химических реагентов. Описаны методы экспериментальных исследований состава, структуры и свойств материалов, методики математической обработки результатов экспериментальных исследований.

В **третьей главе** изложены результаты экспериментальных исследований, направленных на разработку и оптимизацию составов огнезащитных растворов и покрытий для различных видов текстиля.

Для декоративных тканей созданы эффективные пропитки на основе азотно-фосфорсодержащих метилолированных производных продукта конденсации диметилфосфита с акриламидом (АФМП) и олигомерного фосфатного эфира (ОФЭ) с добавлением кремнийорганической смолы (КОС). Нанесенные на материал составы увеличивают время зажигания с 2 до 4 с и сокращают время самостоятельного горения с 7 до 5 с. Научно обоснован механизм действия кремнийсодержащих добавок.

Для тканей технического назначения («авизент», «саржа») снижена концентрация антипиренов, при этом кислородный индекс достиг 26,5% и 24,5%. Разработаны математические модели изменения теплофизических свойств материалов. Разработаны рецептуры пленочных покрытий на основе ПВХ. Созданы двухслойные материалы (тканевая основа + полимерная пленка). Применительно к ним адаптированы стандартные методики испытаний на огнестойкость и разработана новая методика оценки интумесцентных свойств.

С помощью термоанализа с масс-спектрометрией, а также сканирующей электронной микроскопии с энергодисперсионным анализом исследованы продукты термоллиза, морфология и элементный состав поверхности двухслойных материалов. Дано научное обоснование механизмов антипиряющего действия различных наполнителей и их влияния на сдерживание теплового потока.

Итогом проведенных комплексных исследований стала разработка оптимальной интумесцентной полимерной композиции, предназначенной для надежной огнезащиты целлюлозосодержащих тканей технического назначения, обладающей высокими защитными характеристиками и улучшенными эксплуатационными показателями. Разработанные подходы обеспечивают создание перспективных отечественных огнезащитных текстильных материалов.

Содержание диссертации полностью соответствует паспорту специальности 2.10.1 «Пожарная безопасность», в частности, п. 5 в части, касающейся «исследования проблем повышения устойчивости объектов защиты к воздействию опасных факторов пожаров», и п.10 в части, касающейся «разработки научных основ, моделей и методов, направленных на создание и применение средств огнезащиты».

Несмотря на значимые достоинства работы, имеется ряд **вопросов и замечаний**:

1. В работе изучены свойства композиционных материалов, в которых, в качестве наполнителя (одного из компонентов наполнителя) используется диоксид титана, однако отсутствуют его характеристики (размер частиц, кристаллическая модификация).
2. На рис. 3.11-3.15 представлены СЭМ-изображения и результаты элементного картирования материала «брезент» с разными покрытиями. Автор утверждает, что «визуальный анализ представленных на СЭМ-изображениях данных позволяет судить о равномерности распределения по поверхности частиц наполнителей, введенных в ПВХ-состав». Указанное утверждение требует пояснений.
3. С химической точки зрения свободные атомы хлора (радикалы) в газовой фазе при термодеструкции в воздушной среде существовать не будут - они мгновенно рекомбинируют в Cl_2 , или отщепят водород с образованием HCl . Масс-спектрометр может фиксировать фрагментные ионы при разрушении молекулы HCl или ПВХ в ионном источнике прибора, но называть это «выделением атомарного хлора» из образца некорректно. Рекомендуются переформулировать на «продукты деструкции, содержащие хлор».
4. Вызывает интерес вопрос о долговечности пленочного ПВХ-покрытия на тканях технического назначения (тентах, укрытиях) при многократных механических деформациях (изгибах, трении) и воздействии УФ-излучения в реальных условиях эксплуатации.
5. За счет какого механизма происходит фиксация на материале олигомерного фосфатного эфира (ОФЭ)? Проводились ли испытания тканей «саржа» и «авизент», обработанных пропитками (АФМП, ОФЭ), на устойчивость к многократным стиркам?
6. В разделе 3.4 автор справедливо критикует АФМП за выделение формальдегида и предлагает перейти к ПВХ-матрицам. Вместе с тем, известно, что при горении ПВХ выделяются токсичные вещества - хлороводород (HCl), а в присутствии некоторых катализаторов и ароматических структур - диоксины. В тексте (раздел 3.5.1, 3.5.2) наличие HCl подтверждается масс-спектрометрией. Однако не оценен индекс

- токсичности продуктов горения полученных ПВХ-композиций. Насколько рациональна с экологической точки зрения замена формальдегида на хлористый водород и диоксины?
7. Шунгит - это преимущественно углерод и силикаты, за счет какого химического процесса происходит интумесценция при его использовании? Шунгит выступает как термостойкий каркас, на котором удерживается пена, или он каталитически ускоряет коксообразование ПВХ?

Вопросы носят дискуссионный характер, не снижают общей высокой научной и практической ценности работы.

Заключение

Диссертационная работа Колесниковой Н.Н. полностью соответствует требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям, установленным пп. 9-11, 13-14 Положения о присуждении ученых степеней, утвержденного постановлением Правительства России № 842 от 24.09.2013 г. в действующей редакции. Диссертация представляет собой завершенную научно-квалификационную работу, в которой на основании самостоятельно проведенных автором теоретических и экспериментальных исследований изложены новые, научно обоснованные технические и технологические решения, направленные на решение актуальной задачи, имеющей важное значение для обеспечения пожарной безопасности объектов защиты, на которых используются текстильные материалы и изделия. Совокупность разработанных технологий и их успешное внедрение вносит значительный вклад в развитие отечественной текстильной промышленности, способствуя укреплению её научно-технологического потенциала и решению актуальных задач импортозамещения.

Учитывая высокий теоретический уровень выполненного исследования и его несомненную практическую ценность, Колесникова Нина Николаевна заслуживает присуждения учёной степени кандидата технических наук по специальности 2.10.1 – Пожарная безопасность.

Официальный оппонент, доктор
технических наук, доцент,
профессор кафедры химической
технологии волокнистых
материалов ФГБОУ ВО
«ИГХТУ»



Владимирцева Елена Львовна

25.08.2016

Елена Львовна Владимирцева, доктор технических наук (05.19.02 Технология и первичная обработка текстильных материалов и сырья), доцент, профессор кафедры химической технологии волокнистых материалов ФГБОУ ВО «Ивановский государственный химико-технологический университет»
153000 г. Иваново, Шереметевский проспект, д. 7,
тел.: 8 (4932) 41-78-55, e-mail: elvladimirtseva@mail.ru

Подпись Владимирцевой Елены Львовны заверяю

Ученый секретарь
Ученого совета



Хомякова
Анна Александровна