

## ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертацию Шамсутдинов Артем Шамилович «Закономерности создания супергидрофобного функционального наполнителя для улучшения реологических свойств огнетушащих порошковых составов» на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.17.01 – технология неорганических веществ

### **Актуальность темы исследования**

Мелкодисперсные порошки, используемые в пожаротушении, представляют собой композиции из минеральных солей на основе фосфатов аммония, а также улучшающих их функциональные свойства, добавок. Благодаря им обеспечивается устойчивость к слеживанию, комкованию, ингибированию процесса горения, а также текучесть. Технология производства огнетушащих порошковых составов ОПС включает стадии получения и введения в состав функционального наполнителя, который определяет основные технические и эксплуатационные характеристики композиций. В рамках выполняемой работы модернизация технологии функционального наполнителя заключалась в получении высокодисперсных гидрофобных частиц диоксида кремния и, далее с его использованием системы фосфат аммония–диоксид кремния–пропитка кремний органикой.

### **Новизна исследований и полученных результатов**

Научная новизна диссертационной работы заключается в том, что:

– установлено, что количество функционального наполнителя, обеспечивающего ОПС супергидрофобные свойства для частиц диоксида кремния с упорядоченной структурой пор (MCM-41, MCM-48, SBA-15) прямо пропорционально их удельной поверхности, а без развитой структуры пор (Aerosil 380, монодисперсные частицы) – обратно пропорционально величине удельной поверхности;

– экспериментально установлена количественная величина добавки монодисперсных частиц  $\text{SiO}_2$  (5 масс.%), обеспечивающая супергидрофобные свойства ОПС - краевой угол смачивания составляет  $168^\circ$  и позволяет снизить сопротивление течению (основная энергия течения 732 мДж, удельная энергия течения 7,87 мДж/г, когезия 0,395 кПа, коэффициент функции истечения 10,3);

– использование монодисперсных частиц диоксида кремния Aerosil 380 в составе функционального наполнителя в соотношении 2:98 масс. обеспечивает снижение сопротивления динамическому течению ОПС, составляющее не менее 30% (основная энергия течения 501 мДж, удельная энергия течения 6,35 мДж/г).

## **Степень обоснованности и достоверности научных положений, выводов, сформулированных в диссертации**

Структура диссертации характеризуется логичностью построения и включает анализ научно-технической и патентной литературы, обоснование задач исследования и результаты анализа выбранных объектов, на основании которых автором разработана технология супергидрофобного функционального наполнителя, обеспечивающего ОПС высокую эффективность пожаротушения.

Достоверность результатов и выводов диссертационной работы подтверждается применением стандартных методик анализа и современных физико-химических методов исследования, воспроизводимостью результатов экспериментов и актом их внедрения в технологии изготовления ОПС общего назначения на производственной линии ООО «ИВЦ Техномаш».

## **Значимость для науки и промышленности выводов и рекомендаций диссертанта**

Теоретическая значимость работы соискателя обоснована тем, что:

- установлено влияние удельной поверхности, размера и формы частиц диоксида кремния, а также длины алкильной цепи функциональной группы молекул гидрофобизатора на достижение супергидрофобного состояния частиц  $\text{SiO}_2$  в результате их поверхностной модификации. Полученные закономерности позволили снизить расход гидрофобизирующей жидкости в процессе поверхностной модификации частиц диоксида кремния, сохранив их высокую степень гидрофобности.

- использование реологических методов исследования ОПС на основе фосфатов аммония позволило изучить влияние свойств поверхности частиц функционального наполнителя, размера агломератов и их содержания в составе на поведение порошков при сдвиговых деформациях и динамическом течении. Показано, что избыточное введение модифицированных частиц диоксида кремния после достижения супергидрофобного состояния составов приводит к ухудшению гидрофобных и реологических характеристик. Причиной этого является рост размера агломератов наполнителя и ухудшение их распределения по поверхности частиц тушащего компонента.

- определены особенности влияния гранулометрического состава фосфатов аммония, являющегося основным тушащим компонентом, на реологические характеристики и гидрофобность ОПС.

- исследование течения огнетушащих порошков с разработанным функциональным наполнителем под действием давления движущего газа показало преимущество использования динамического теста перед сдвиговым в оценке реологических свойств ОПС. Показано, что динамический тест позволяет в

большой степени предсказать поведение порошковых составов в условиях высоких скоростей течения.

**Практическая значимость работы** заключается в разработке рецептуры и технологии получения функционального наполнителя с использованием модифицированных монодисперсных частиц диоксида кремния и Aerosil 380 для ОПС, обеспечивающей увеличение краевого угла смачивания свыше  $160^\circ$ ; снижение сопротивления динамическому течению соответственно не менее чем на 20%; превосходство удельной эффективности ОПС для тушения твердых и жидких горючих материалов известных отечественных и импортных аналогов в среднем на 25 и 50%, соответственно (патент РФ № 2723518).

Работа выполнялась в соответствии с планом НИР «Создание огнетушащего порошкового состава с повышенной текучестью, обеспечивающего подавление взрыва метана в шахтах горнодобывающей промышленности» (№ государственной регистрации 14.607.21.0160).

**Структура диссертации:** работа состоит из введения, 5 глав, заключения, списка литературы из 170 источников, приложений, изложена на 132 страницы, содержит 59 рисунков и 22 таблицы.

**Публикации:** Тема диссертационного исследования достаточно полно раскрыта в 3 опубликованных научных работах, в числе которых 2 статьи в рецензируемых журналах, рекомендованных ВАК РФ и 1 статья в журнале, индексируемом в международных базах Web of Science и Scopus.

#### **Основное содержание работы**

**Во введении** обоснована актуальность темы исследования, сформулированы её цель и основные задачи, представлена научная новизна и практическая значимость результатов работы.

**В первой главе** представлен анализ известных технологических решений получения огнетушащих порошков и их функциональных наполнителей, рассмотрены наиболее эффективные способы улучшения текучести и гидрофобности составов. Обобщены данные о технологических процессах и параметрах создания функционального наполнителя на основе высокодисперсных частиц диоксида кремния.

**Во второй главе** приведено описание лабораторного оборудования, установок, методик выполнения исследований: оценка сопротивления порошков сдвигу (когезия, коэффициент функции истечения (КФИ)) и динамическому течению (основная (ОЭТ) и удельная (УЭТ) энергия течения) для выявления закономерности изменения реологических свойств огнетушащих порошков в широком диапазоне технологических параметров и внешних напряжений.

**В третьей главе** приведены физико-химические закономерности и технологические режимы поверхностной модификации нано- и микрочастиц диоксида кремния и их структурно-текстурные особенности.

В качестве объектов исследования использовались частицы диоксида кремния различной формы и размера, который варьировался в диапазоне менее 100 нм - 2,5 мкм. SiO<sub>2</sub> марок: MCM-41, MCM-48, SBA-15 представляют собой частицы с упорядоченной структурой пор и размером от 100 нм до 2,5 мкм; Aerosil 380 - монодисперсные сферические частицы размером менее 100 нм. Традиционный метод Штобера позволяет получать сферические частицы размером 150 – 170 нм с соотношением компонентов синтеза: 1 TEOS : 100 H<sub>2</sub>O : 60 C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH : 0,75 NH<sub>3</sub>. Экспериментально определены: соотношения компонентов для получения частиц SiO<sub>2</sub> размером менее 100 нм: 1 TEOS : 30 H<sub>2</sub>O : 5 C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH : 0,75 NH<sub>3</sub>, оптимальная концентрация ПМГС, обеспечивающая получение функционального наполнителя с наибольшей плотностью прививки, соответствующей углу смачиваемости, выше 160° и минимальному влагопоглощению.

**В четвертой главе** приведены исследования технических характеристик функционального наполнителя и определены оптимальные технологические условия, позволяющие получить огнетушащий порошок, превосходящий аналоги по текучести и гидрофобности. На основе полученных данных утановлено, что:

- частицы фосфата аммония размером менее 50 мкм составляют не менее 40% от огнетушащих составов, однако, проявляют высокое сопротивление течению и легко слеживаются при хранении ( $d_{cp} = 28,9$  мкм, когезия 1,43 кПа, коэффициент функции истечения 3,12 («когезионный» порошок)). Следовательно, улучшение их текучести позволяет гарантировать высокую подвижность состава в целом.

- доля наполнителя, при которой состав приобретает супергидрофобные свойства, позволяет сформировать защитное покрытие на поверхности частиц фосфатов (рисунок 4). Выявлено, что требуемое количество наполнителя зависит от удельной поверхности гидрофобизированных частиц диоксида кремния.

**В пятой главе** представлена усовершенствованная последовательность технологических операций и условий получения ОПС, согласно которой основные технологические решения заключаются в обеспечении заданного гранулометрического состава фосфатов аммония и их массового соотношении с супергидрофобным функциональным наполнителем (рисунок 6).

Модернизации стадии создания функционального наполнителя позволила не менее чем в 2 раза снизить содержание гидрофобизирующей кремнеорганической жидкости и сократить расходы в процессе поверхностной модификации диоксида кремния. Улучшение технологии получения ОПС позволило исключить из состава сульфат аммония и сократить общее число технологических операций производства.

Согласно сравнительной оценке технических характеристик разработанного огнетушащего порошкообразного средства и его аналогов оригинальный ОПС обладает рядом преимуществ.

## **Заключение.**

1. Изучены физико-химические условия получения супергидрофобного состояния (краевой угол смачивания более  $160^\circ$ ) поверхности функционального наполнителя огнетушащего порошкового состава. Установлены оптимальные значения концентрации полиметилгидросилоксана для модификации поверхности частиц диоксида кремния: МСМ-41 ( $S_{уд} = 783 \text{ м}^2/\text{г}$ ), МСМ-41 ( $S_{уд} = 1418 \text{ м}^2/\text{г}$ ), МСМ-48 ( $S_{уд} = 1713 \text{ м}^2/\text{г}$ ), SBA-15 ( $S_{уд} = 852 \text{ м}^2/\text{г}$ ) – 20 масс.%; Aerosil 380 ( $S_{уд} = 321 \text{ м}^2/\text{г}$ ) – 13 масс.%; монодисперсные частицы ( $S_{уд} = 105 \text{ м}^2/\text{г}$ ) – 3,5 масс.%

2. Впервые определены оптимальные технологические условия, позволяющие получить ОПС с повышенной текучестью, супергидрофобностью (краевой угол смачивания  $168^\circ$ ) и низкой склонностью к влагопоглощению (1,5 масс.%). Установлено, что увеличение удельной поверхности диоксида кремния, не обладающего упорядоченной структурой пор, позволяет сократить его содержание в составе до 3,5 масс.% для  $244 \text{ м}^2/\text{г}$  (Aerosil 380) и 5 масс.% для  $96 \text{ м}^2/\text{г}$  (монодисперсные частицы). Показано, что наполнитель из частиц диоксида кремния сферической формы размером 55 нм позволяет получить порошковые составы, обладающие свободно текучими свойствами.

3. Определено влияние гранулометрического состава фосфатов аммония на реологические и гидрофобные свойства ОПС. Установлено определяющее влияние частиц тушащего компонента размером менее 50 мкм на технические характеристики огнетушащих порошков.

4. Впервые установлено, что использование двухкомпонентного функционального наполнителя на основе модифицированного диоксида кремния, состоящего из монодисперсных частиц/Aerosil 380 в массовом соотношении 98/2, позволяет значительно улучшить динамические характеристики ОПС (основная энергия течения 501 мДж, удельная энергия течения 6,35 мДж/г), сохранив его свободно текучие свойства (когезия 0,439 кПа, коэффициент функции истечения 9,17) и соответствие кажущейся плотности ( $\rho_{неупл.} = 735 \text{ кг/м}^3$ ,  $\rho_{упл.} = 1042 \text{ кг/м}^3$ ) требованиям регламентирующих документов.

5. Разработан огнетушащий порошковый состав с супергидрофобным функциональным наполнителем. Показано, что разработанная технология получения функционального наполнителя и оптимизация его содержания позволяют создать огнетушащий состав, который демонстрирует лучшие показатели пожаротушащей эффективности, текучести, влагостойкости среди существующих аналогов. Разработанная технология получения функционального наполнителя реализована в ООО «ИВЦ Техномаш» в составе производственной линии изготовления ОПС общего назначения.

## **Замечания и вопросы по теме диссертационного исследования**

В состав порошковых огнетушителей входят тонкодисперсный сыпучий порошок, легко распыляемый под давлением, выделяющий при нагревании газы, не способные поддерживать горение. Фосфат аммония, являясь легкоплавким веществом, при нагревании образует негорючую жидкую пленку, ингибирующую горение, водоотталкивающие свойства кремний органики известны. Соискатель выбрал композицию фосфат аммония–диоксид кремния–пропитка кремний органикой. Известны также другие порошковые составы, например, на основе гидрокарбоната натрия (сульфата аммония)–талька–гидрофобной пропитки.

Автору было бы целесообразно:

1. в литературном обзоре обобщить литературные данные о влиянии гидрофобного диоксида кремния на огнетушащую способность фосфатов аммония и ОПС, привести сравнительную характеристику существующих технологий ОПС, их достоинства и недостатки, а также обосновать замену известного огнетушащей способностью  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ;
2. подтвердить вывод о формировании защитного покрытия из агломератов наполнителей на поверхности фосфатов аммония с помощью методов инструментального анализа и оценить его устойчивость к истиранию;
3. для обоснования количества ПГМС (3,5% масс), обеспечивающего супергидрофобное состояние поверхности монодисперсного образца S6, состоящего из частиц сферической формы, представить график в координатах поверхностное натяжение – концентрация ПГМС, который представляется более информативным;
4. для оценки воспроизводимости результатов динамических и сдвиговых тестов целесообразно было бы привести результаты статистической обработки реологических измерений;
5. некоторые выводы автора, в частности по главе 3, очевидны: «...изменение ... текстурных характеристик  $\text{SiO}_2$ ... происходит в результате агломерации частиц в процессе модификации, изменения размера пор, а также их частичной закупорки» - стр.73, последний абзац. «Установлено, что концентрация гидрофобизатора, необходимая для достижения высокой плотности прививки, снижается с уменьшением удельной поверхности частиц диоксида кремния» - стр.73, абзац 3, «по данным ТГ анализа (таблица 3.1), показывает (несогласованное предложение), что наибольшее содержание реакционных силанольных групп наблюдается в образцах с развитой внутренней структурой и высокой удельной поверхностью» - стр. 63 абзац 1.
6. интерпретация результатов сорбционных измерений, представленных в табл. 3.2 стр. 68 отчасти противоречит ее содержанию и вызывает ряд вопросов: «...гидрофобизация поверхности частиц диоксида кремния с упорядоченной системой пор приводит к снижению значения удельной поверхности образцов.... Вероятно, поры покрываются тончайшим слоем гидрофобной пленки, углеводородные радикалы которой ориентированы в сторону, противоположную

поверхности материала. При этом диаметр пор гидрофобизированных образцов S1, S3 и S4 увеличивается ( $S1=3,2-3,4$ ,  $S3=2,7-2,8$ , и  $S4=6,3-6,3$ )?! ...

Вопрос: Чем это можно объяснить увеличение диаметра пор?

..., что связано, скорее всего, со снижением доступности силанольных групп при увеличении концентрации гидрофобизатора. Для гидрофобизированного образца S2 наблюдается небольшое уменьшение диаметра пор ( $S2=2,6-2,6$ )?!.

Вопрос: Возможно это опечатка?

Из таблицы видно, что модификация поверхности образцов частиц S5, S6 также приводит к снижению их удельной поверхности и увеличению среднего диаметра пор ( $S5 D_{пор}=10,0-28,5$ ;  $S6=24,4-15,4$ )?!».

Вопрос: Корректно ли при столь незначительном изменении размера пор (3,2-3,4; 2,7-2,8) говорить о их увеличении без указания ошибки измерения?

7. В соответствии с международной классификацией IUPAC микропоры имеют размер менее 2 нм, а объекты с диаметром свыше 2 нм – относятся к мезопористым. В приведенных автором результатах сорбционных измерений микропоры отсутствуют, для доказательства противного обработку изотерм сорбции следовало провести с использованием уравнение Дубинина-Радушкевича.

Тем не менее, диссертационная работа оставляет положительное впечатление, а указанные замечания не влияют на ее научную и практическую значимость, а также основные выводы.

#### **Соответствие работы требованиям, предъявляемым к диссертации**

Диссертационная работа Шамсутдинова Артема Шамилевича представляет собой законченную научно-квалификационную работу, о чем свидетельствуют комплексные экспериментальные исследования, единство положений, выносимых на защиту и выводы.

Содержание автореферата и диссертация находятся в полном соответствии и создают целостное представление о проведенных исследованиях, материал логично выстроен и изложен в научном стиле.

Работа соответствует паспорту научной специальности 05.17.01 – Технология неорганических веществ (п. 2 «Технологические процессы (химические, физические и механические) изменения состава, состояния, свойств, формы сырья, материала в производстве неорганических продуктов»).

Результаты исследования Шамсутдинова Артема Шамилевича следует квалифицировать как научно-квалификационную работу, в которой изложена оригинальная авторская рецептура получения гидрофобизированных частиц  $SiO_2$  для повышения технических характеристик ОПС: гидрофобности и подвижности. Преимущества ОПС в сравнении с аналогами заключаются в величине краевого угла смачивания (свыше  $160^\circ$ ) и снижении сопротивления течению (на 20%). указанные характеристики обеспечивают высокую эффективность тушения горючих материалов.

Представленная работа соответствует критериям, установленным в п.9-п.12 «Порядка присуждения ученых степеней в ПНИПУ», утвержденного ректором ПНИПУ от 09.01.2018г, предъявляемым к кандидатским диссертациям, а ее автор, Шамсутдинов Артем Шамилович, заслуживает присуждения ученой степени кандидат технических наук по специальности 05.17.01 – Технология неорганических веществ.

Официальный оппонент:

профессор кафедры «Технология неорганических веществ и электрохимических процессов»

ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический

университет имени Д.И. Менделеева),

доктор технических наук, доцент

Почиталкина Ирина Александровна

Диссертация защищена по специальности

05.17.01 – Технология неорганических веществ

« 30 » августа 2021 г

125047, г. Москва,

Миусская пл., 9

тел: 89169480477

e-mail: pochitalkina@list.ru

Подпись Почиталкиной И.А. заверяю:

*Ирина Александровна Почиталкина*

