

УТВЕРЖДАЮ

Проректор по научной работе
ФГБОУ ВО «ЧГУ им. И.Н.
Ульянова»,

доктор экономических наук,
профессор

Кадышев Е.Н.



30 » 04 2025 г.

ОТЗЫВ

ведущей организации

федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Чувашский государственный университет имени И.Н. Ульянова» на диссертационную работу Минеевой Татьяны Александровны на тему «Синтез и свойства полиуретанов, полученных с использованием в качестве удлинителя цепи 2,2'-[пропан-2,2-диилбис(п-фениленокси)]диэтанола», представленную на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 2.6.11. Технология и переработка синтетических и природных полимеров и композитов

1. Актуальность диссертационной работы.

Термопластичные и литые полиуретаны (ПУ) относятся к числу сегментированных эластомеров, характеризующихся уникальным комплексом свойств. Они отличаются от других подобных материалов непревзойденной износостойкостью, прочностью на разрыв и раздир, широким диапазоном твердости и эластичности, способностью к самозалечиванию трещин, адгезией, стойкостью к действию различных химических сред. Перечисленные свойства обуславливают широкий перечень продукции из этих материалов. Их используют для изготовления всевозможных уплотнителей, облицовки прижимных валов, абразивоустойчивых лент транспортеров, вибростойких деталей, наружной защиты топливных баков от действия высокоскоростных ударных нагрузок, клеев, подошв обуви и других изделий. Разнообразие и

расширение сфер применения требует постоянного совершенствования этих материалов, поиска путей повышения их качества.

К одной из особенностей синтеза полиуретановых эластомеров относится зависимость комплекса их свойств от химической природы удлинителя цепи. В настоящее время в качестве последних используют органические соединения из класса диаминов и алифатических диолов. С этих позиций тема диссертационной работа Минеевой Т.А., направленная на разработку полиуретановых эластомеров, превосходящих по эксплуатационным свойствам промышленные аналоги, путем использования в качестве удлинителя цепи ароматического диола 2,2'-[пропан-2,2-диилбис(п-фениленокси)]диэтанола (ДФП-2) является, несомненно, **актуальной**, как в научном, так и в практическом отношении.

2. Новизна исследования и полученных результатов заключается в следующем:

– определены кинетические параметры реакции уретанобразования с участием различных удлинителей цепи, согласно которым превращение ДФП-2 протекает медленнее, чем аналогичная реакция с участием 1,4-бутандиолом, но быстрее в сравнении с дифенилолпропаном; в превращениях ДФП-2 оловоорганический катализатор проявляет большую активность по сравнению с аминным;

– установлено, что жесткий блок сложноэфирных ПУ, сформированный ароматическим диизоцианатом и ДФП-2, нарушая упорядоченность упаковки макромолекул, предотвращает кристаллизацию полимера и его склонность к накоплению остаточных деформаций;

– показано, что введение в структуру жесткого блока дополнительного количества ароматических ядер за счет ДФП-2 приводит к росту стойкости полимера к воздействию повышенных температур.

3. Значимость для науки и практики полученных автором диссертации результатов.

Диссертационная работа является цельным систематическим исследованием, расширяющим существующие представления о влиянии структуры жесткого блока полиуретана на его свойства. Установленные закономерности изменения свойств сложноэфирных полиуретанов в зависимости от структуры жесткого блока, образованного предлагаемым ароматическим диолом, создают предпосылки для разработки новых материалов подобной природы с отсутствием склонности к кристаллизации, улучшенной способностью к упругому восстановлению и повышенной термоустойчивостью.

Термопластичные полиуретаны конструкционного и клеевого назначения, а также литьевой полиуретан, полученный с использованием в качестве удлинителя цепи ароматического диолаДФП-2, выгодно отличаются от промышленных аналогов на основе кристаллизующихся олигоэфиров аморфной структурой, стойкостью к действию повышенных температур, повышенной адгезионной прочностью, отсутствием остаточных деформаций после снятия нагрузки.

Разработанные полиуретаны могут быть использованы в автомобильной, машиностроительной, нефтедобывающей и нефтеперерабатывающей, легкой промышленности для изготовления изделий конструкционного назначения, а также в качестве клея бытового назначения.

С материалами диссертации целесообразно ознакомить научные коллективы, занимающиеся исследованиями в области химии, физико-химии и технологии полиуретановых материалов: Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН, ФГУП «Научно-исследовательский институт синтетического каучука» (г. Санкт-Петербург), ГУП «НИИШП», ОАО «НИИЭМИ» (г. Москва), Институт технической химии УрО РАН, НИИ полимерных материалов (г. Пермь).

Выводы и рекомендации практического характера могут быть использованы на предприятиях, связанных с производством полиуретановых изделий: ООО НПФ «ВИТУР» (г. Владимир), ООО «РТ-Эпафлекс» (г. Азов),

ООО «Сурел» (г. Санкт-Петербург), ОАО «КЗСК» (г. Казань), ФГУП «Пермский завод им. С.М.Кирова» (г. Пермь), ОАО «Ижевский завод пластмасс», НПФ «Полипласт» (г. Ижевск), АО «Химтраст» (г. Нижнекамск).

4. Оценка содержания диссертации.

Диссертация состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, результатов и их обсуждения, заключения, списка сокращений и условных обозначений, списка цитированной литературы (205 наименования). Материалы диссертации изложены на 135 страницах машинописного текста, включают 36 рисунков, 23 таблицы.

Во *введении* показана актуальность и степень разработанности выбранной темы диссертации; сформулированы цель и задачи работы; обозначены объекты, методы исследования; отмечены соответствие представленной работы паспорту специальности 2.6.11; достоверность полученных результатов; представлены научная новизна и практическая значимость проведенных исследований, а также основные положения, выносимые на защиту; охарактеризован личный вклад автора и его публикационная активность.

В *главе 1* автором проанализировано около ста пятидесяти источников. Это позволило дать обстоятельную оценку современного состояния мирового, в том числе российского, рынка полиуретановых материалов, а также сырья, необходимого для их производства. Здесь же рассмотрено влияние исходных соединений на свойства синтезируемых полиуретанов, в особенности роль удлинителей цепи в формировании жесткого блока полимеров. Проведенный информационный анализ позволил автору обосновать актуальность исследования ДФП-2 в качестве удлинителя цепи при синтезе полиуретанов, содержащих жесткие блоки.

Глава 2 посвящена характеристикам исходных соединений, методикам синтеза ДФП-2, исследования кинетики модельных реакций, структуры и свойств полученных полиуретанов. Следует отметить удачно составленную обобщенную таблицу методов исследования полиуретанов, включающую и

нормативные документы, и соответствующие приборы. В ходе проведения исследований автором использованы современные методы исследования, такие как методы ИК-спектроскопии (ИК-Фурье спектрометр Nicolet iS10) и химического анализа. Структурный анализ ПУ проводился с помощью многофункционального рентгеновского дифрактометра Bruker D2 Phaser при широких углах рассеяния. Деформационно-прочностные свойства ПУ определялись в соответствии с ГОСТ на разрывной машине Testometric AT/CT. Термоустойчивость ПУ оценивалась методами термомеханического анализа (термомеханический анализатор NETZSCH TMA 402 F1 Hyperion), термогравиметрического анализа (синхронный термоанализатор «STA 6000»/Perkin-Elmer), а также динамического механического анализа (термоанализатор DMA 242C/NETZSCH). Применены стандартные методы определения и ГОСТированные методики изучения физико-механических характеристик исследованных материалов.

В *3 главе* представлены результаты работы и их обсуждение. Ее условно можно разделить на три части. В первой части дается четкое обоснование выбора ДФП-2 в качестве удлинителя цепи для полиуретанов. Описаны преимущества синтеза ДФП-2 по реакции дифенилолпропана с этиленкарбонатом с точки зрения взрывопожаробезопасности и чистоты конечного продукта по сравнению со способом, предусматривающим прямое оксиэтилирование дифенилолпропана. Это дает основание рекомендовать организацию производства ДФП-2 в России по вышеназванной реакции, оба реагента которой – этиленкарбонат и дифенилолпропан выпускаются на ПАО «Казаньоргсинтез». Вторая часть посвящена исследованию кинетики реакции изоцианата с удлинителями цепи различной природы. Установлено, что активность гидроксилсодержащих соединений в реакции уретанобразования возрастает в ряду: БД > ДФП-2 > ДФП. Убедительно показано, что взаимодействие ароматического диола с изоцианатом катализируется дибутилдилауратом олова в большей степени, чем триэтиламин. В третьей части представлены и обсуждены результаты исследования структуры и

свойств полиуретановых эластомеров в зависимости от способа синтеза, природы удлинителя цепи идиизоцианата, размера жесткого блока и мольного соотношения исходных реагентов. Описаны преимущества разработанных полиуретанов в сравнении с аналогами.

Следует отметить, что синтез всех предлагаемых полиуретановых эластомеров в работе представлен в виде технологических блок схем, которые помогают визуализировать последовательность стадий процесса получения полимера.

Важной частью диссертационной работы являются исследования, направленные на изучение морфологической структуры полиуретанов методом рентгеноструктурного анализа, согласно которым у эластомеров, жестких блок которых образован с участием ДФП-2, отсутствует кристаллическая фаза, в то время как у промышленных аналогов, синтезированных с использованием бутандиола, выявлены на фоне аморфного гало узкие интерференционные пики, отвечающие за кристаллизацию олигоэфирного блока. Эти данные подтверждены и дополнены результатами термомеханического и динамического механического анализов.

В результате проведенных исследований, направленных на устранения кристаллизации и остаточной деформации с одновременным повышением термостабильности и адгезионной прочности термопластичных и литьевых сложноэфирных полиуретанов, разработан способ получения указанных эластомеров с низкой степенью фазового разделения, предусматривающий использования в качестве удлинителя цепи ароматического диола ДФП-2.

Особого внимания заслуживают разработанный двухкомпонентный клей, представляющий раствор предлагаемого термопластичного полиуретана с концевыми гидроксильными группами и полиизоцианата. По прочности склеивания состав превосходит коммерческий клей бытового назначения, в котором полиуретановый термопласт синтезирован с использованием алифатического диола.

В *Заключении* диссертации сформулированы основные выводы, обобщающие результаты проведенного исследования. Указаны перспективы развития данного направления исследования.

Таким образом, анализ содержания диссертации дает основание заключить, что автором решены все задачи и достигнута поставленная цель.

5. Обоснованность и достоверность научных положений, выводов и рекомендаций, сформулированных в диссертации, не вызывает сомнений. Достоверность полученных результатов подтверждается большим объемом экспериментальных данных, полученных с использованием широкого арсенала физико-механических и физико-химических методов исследования (ИК-спектроскопия, рентгеноструктурный, термомеханический, динамический механический и термогравиметрический анализы) с привлечением современного оборудования и приборов, а также положительными результатами испытаний полиуретанов в условиях компании АО «Химтраст» - крупного производителя полиуретанов и сырья для их производства.

6. Замечания и вопросы по диссертационной работе.

1. В литературном обзоре в таблице 1.3 (с. 27) с названием «диольные удлинители цепи» приведены наиболее распространенные двухатомные спирты. Однако в их числе приведены триметилпропан и триэтанолламин. Последние не могут быть отнесены к диолам, поскольку их функциональность по ОН-группам равна трем, скорее их следовало отнести к сшивающим агентам.

2. Текст литературного обзора перенасыщен аббревиатурами, что затрудняет его понимание.

3. Обоснование выбора удлинителя цепи – ДФП-2 – целесообразнее было включить после литературного обзора перед формулированием цели работы, а не в главе 3 – обсуждение результатов (раздел 3.1).

4. Динамические механические кривые полиуретанов сняты лишь в диапазоне положительных температур (рис. 3.20, 3.21). Отсутствует их регистрация в области пониженных температур. Между тем эти результаты

позволили бы автору определить температуру стеклования исследуемых образцов и сопоставить ее с данными термомеханического анализа.

5. Желательно, чтобы предлагаемые способы получения ароматического диола ДФП-2 по реакции дифенилолпропана с этиленкарбонатом и полиуретановых эластомеров с использованием в качестве удлинителя цепи ДФП-2 были бы не только научно-обоснованными, но и экономически подтвержденными.

6. Подписи к рисункам (рис. 3.2-3.5, 3.13-3.15, 3.21) и таблицам (3.2, 3.4, 3.7) являются излишне громоздкими, порою занимающих несколько строк, что усложняет их восприятие. Формулировка их должна быть более краткой и лаконичной с приведением всех уточняющих данных под таблицей или в скобках под рисунком.

Указанные выше замечания не снижают общего положительного впечатления от работы. Диссертация написана хорошим языком и оформлена в соответствии с принятыми стандартами.

7. **Автореферат** и научные публикации достаточно полно отражают содержание диссертационной работы.

8. **Полученные в диссертации новые экспериментальные данные представлены в 14 научных публикациях**, в том числе 4 статьях, входящих в перечень рецензируемых научных журналов и изданий, рекомендованных ВАК РФ для размещения материалов диссертаций, 2 статьи, индексируемых в международных системах Scopus и WoS, 2 патентах, 8 тезисах докладов международных, всероссийских конференций.

9. **Заключение о соответствии диссертации критериям, установленным в Положении о порядке присуждении ученых степеней.**

Выполненная диссертационная работа соответствует паспорту специальности 2.6.11. Технология и переработка синтетических и природных полимеров и композитов по пунктам 2 и 6.

Диссертационная работа Минеевой Т.А. представляет собой законченное исследование, в котором **решена важная научно-практическая задача**

по получению аморфных полиуретановых эластомеров на основе кристаллизующихся сложных олигоэфиров и ароматических изоцианатов с использованием в качестве удлинителя цепи 2,2'-[пропан-2,2-диилбис(п-фениленокси)]диэтанола, отличающихся повышенной термостойкостью, адгезионной прочностью, отсутствием остаточной деформации. По своей актуальности, уровню выполнения, объему, научной и практической значимости полученных результатов диссертационная работа **полностью соответствует требованиям** п. 9 «Положения о присуждении учёных степеней», утвержденного Постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24 сентября 2013 г. (в текущей редакции), а её автор, Минеева Татьяна Александровна, заслуживает присуждения учёной степени кандидата технических наук по специальности 2.6.11. Технология и переработка синтетических и природных полимеров и композитов.

Отзыв обсужден и одобрен на заседании кафедры физической химии и высокомолекулярных соединений (протокол № 12 от «08» апреля 2025 года).

Отзыв составили:

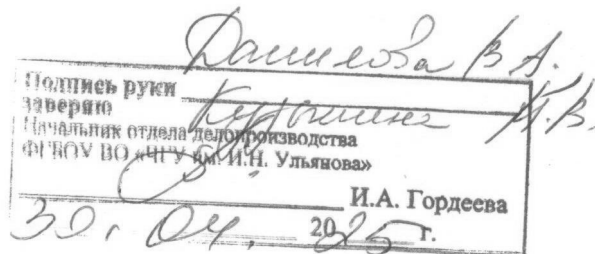
Доцент кафедры физической химии и высокомолекулярных соединений, кандидат химических наук (02.00.06 Высокомолекулярные соединения), доцент

Доцент кафедры физической химии и высокомолекулярных соединений, кандидат химических наук (05.17.06 – Технология переработки полимеров и композитов), доцент




Данилов Владимир Александрович


Кузьмин Михаил Владимирович



Сведения о ведущей организации:

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Чувашский государственный университет имени И.Н. Ульянова», 428015, Чувашская Республика, г. Чебоксары, Московский пр-т, д. 15. Тел.: +7 (8352) 58-30-36, факс: +7 (8352) 45-02-79, e-mail: office@chuvsu.ru; Web-сайт: www.chuvsu.ru

Вход. № 05-8400
« 6 » 05 / 2025 г.
подпись 