

ОТЗЫВ

официального оппонента к.т.н. Гайдадина Алексея Николаевича
на диссертационную работу Минеевой Татьяны Александровны
«Синтез и свойства полиуретанов, полученных с использованием в
качестве удлинителя цепи 2,2'-[пропан-2,2-диилбис(N-
фениленокси)]диэтанола»,
представленную на соискание учёной степени кандидата технических
наук
по специальности 2.6.11. Технология и переработка синтетических и
природных полимеров и композитов.

Актуальность темы.

Привлекательность полиуретанов связана с универсальностью этого типа высокомолекулярных соединений. Полиуретаны находят применение при производстве клеев, пен, монолитных изделий и покрытий разнообразного назначения. Особое место среди них занимают термопластичные полиуретаны. По эксплуатационным свойствам эти полимеры следует отнести к синтетическим термоэластопластам, структура макромолекулы которых представлена чередованием эластичных и жестких блоков. Синтез полиуретанов часто представляют простой схемой взаимодействия полиолов и изоцианатов, формирующих структуру макромолекулы. Однако за внешней простотой скрываются сложные операции, требующие тонкого регулирования процесса и обеспечивающие высокий уровень эксплуатационных показателей полиуретанов. Отличия в реакционной способности и химическом строении исходных компонентов приводят к формированию различных структур макромолекул и оказывают влияние на показатели полимера. Необходимым участником процесса получения полиуретанов является удлинитель цепи, который оказывает существенное влияние на их свойства. Варьирование строения удлинителя цепи позволяет проектировать оптимальное соотношение эластичных и жестких блоков, обеспечивая синтез полимера с заранее заданными показателями. В результате крайне важным является формирование правил выбора удлинителя цепи с учётом его вклада в строение макромолекулы полиуретана.

В связи с этим, тематика диссертационной работы Минеевой Татьяны Александровны, связанная изучением влияния удлинителя цепи 2,2'-[пропан-

2,2-диилбис(N-фениленокси)]диэтанола (ДФП-2) на процессы синтеза и свойства полиуретанов, является, безусловно, актуальной

Анализ содержания, оформления работы и ее завершенность.

Диссертационная работа имеет классическую структуру. Она содержит введение; обзор литературных источников по теме диссертации; экспериментальную часть с описанием характеристик реагентов, методик синтеза полиуретанов и методов их исследования; обсуждение результатов с глубоким анализом полученных экспериментальных данных; заключение с основными выводами и перспективами применения полученных материалов; обширный список используемой литературы, включающий 205 наименований; акт испытаний предмета разработки, подтверждающий его высокие эксплуатационные показатели (приложение). Диссертация изложена на 135 страницах машинописного текста, включает 36 рисунков и 23 таблицы.

Во введении сформулированы цель и задачи работы, обосновывается её актуальность и степень проработанности тематики, приводится формулировки научной новизны, теоретической и практической значимости исследований, представлены основные положения, выносимые на защиту; использованные методы и методология исследования.

Первая глава (обзор литературных источников по теме диссертационной работы) посвящена анализу мирового и национального рынков полиуретанов и сырья для их производства, анализу строения полиуретанов, оценке влияния реагентов на структуру макромолекулы полимера и выявления способов регулирования свойств за счёт варьирования используемых реагентов. В главе приводится обширный анализ основных компонентов для проведения синтеза полиуретанов, рассматриваются типы полиолов и изоцианатов, уже нашедших применение в производстве полимеров, обобщаются закономерности влияния строения реагентов на свойства материалов. Особое внимание автор обращает на использование удлинителей цепи при синтезе полиуретанов, определяя вклад их природы и строения в структуру молекулы полимера и, как следствие, его эксплуатационные показатели. На основе анализа литературных данных предлагается использование ДФП-2 в качестве перспективного удлинителя цепи для получения полиуретанов различного назначения.

Во второй главе (экспериментальная часть диссертационной работы) приводятся характеристики реагентов, используемых в ходе дальнейших

исследований, методика синтеза ДФП-2 и проведения модельных реакций уретанообразования, а также методики получения полиуретанов с использованием ДФП-2 и известных удлинителей цепи, являющихся объектами сравнения. Автор работы рассматривает способы синтеза полиуретанов различного функционального назначения (термопластичные полиуретаны конструкционного назначения, клеи, литьевые монолитные полиуретаны). Далее следует описания методик оценки технических показателей полимеров, применяемые в диссертационной работе. Используемые методики соответствуют требованиям современного исследовательского уровня и обеспечивают получение устойчивых выборок экспериментальных данных.

Третья глава (обсуждение результатов диссертационной работы) содержит описание экспериментов и результаты их обсуждения. Материалы главы построены автором работы по этапам от стадии получения ДФП-2 до оценки его влияния на свойства синтезируемых полиуретанов. На первом этапе рассматривается процесс получения удлинителя цепи и проводится идентификация его строения с использованием ИК-спектроскопии. Содержание второго этапа (раздел 3.3) представлено рассмотрением кинетических закономерностей реакций уретанообразования с использованием предлагаемого удлинителя цепи и выбранных аналогов. В ходе обсуждения выявляются особенности синтеза, обосновывается влияние миграции зарядов молекулы на параметры процесса. Далее автором работы рассматривается влияние каталитических систем на регулирование скорости уретанообразования и обосновывается связь структуры удлинителя цепи с параметрами реакции и, как следствие, свойствами полимера. Интересными и полезными являются приведенные автором результаты, демонстрирующие корреляцию между способами синтеза полиуретанов и характеристиками получаемых материалов. Существенный объём третьей главы связан с получением, анализом и обсуждением характеристик полимеров, в состав которых входят удлинители цепи различной природы. В ходе исследований автор подтверждает возможность регулирования степени кристалличности, теплофизических и деформационно-прочностных параметров полиуретанов, содержащих в структуре макромолекулы различные эластичные и жесткие сегменты, в том числе за счёт варьирования вида удлинителей цепи. Наблюдаемые закономерности связываются с порядком чередования и количеством сегментов в макромолекуле, с чем следует согласиться.

В заключении приведены основные результаты, отражающие научную и практическую значимость работы. Результаты и выводы свидетельствуют о достижении поставленной автором цели и решении задач диссертационных исследований.

Диссертационная работа написана хорошим языком и подтверждает профессионализм автора в представлении и обсуждении результатов исследований. Материалы изложены технически грамотно и оформлены в соответствии с требованиями, предъявляемыми к диссертационным работам.

Соответствие паспорту научной специальности.

Диссертация соответствует паспорту специальности 2.6.11. Технология и переработка синтетических и природных полимеров и композитов в пунктах 2 «свойства синтетических и природных полимеров, фазовые взаимодействия; исследования в направлении прогнозирования состав-свойства» и 6 «Полимерное материаловедение. Разработка принципов и условий направленного и контролируемого регулирования состава и структуры синтетических и природных полимерных материалов для обеспечения заданных технологических и эксплуатационных свойств».

Аннотация полно отражает основные положения диссертационной работы, её научную новизну и практическую значимость. Текст аннотации изложен в объёме, достаточном для полного понимания проведённых исследований.

Достоверность и обоснованность полученных результатов основывается на использовании современных методик постановки задачи исследований, высокоточного испытательного оборудования, методов проведения и оценки параметров синтеза полимеров, а также определения их эксплуатационных характеристик.

Публикации.

Диссертационная работа прошла необходимую апробацию, обсуждалась, судя по тексту диссертации и аннотации, на ряде научных конференций. Результаты исследований изложены в 4 статьях, рекомендуемых ВАК РФ для размещения материалов диссертаций, 2 патентах РФ и 8 тезисах докладов.

Научная новизна диссертационных исследований заключается в следующем:

- разработан способ получения термопластичных и литевых монолитных полиуретанов на основе сложного полиэфира и ароматического

диизоцианата с использованием ароматического диола ДФП-2 в качестве удлинителя цепи;

- получены кинетические закономерности реакции уретанообразования при участии удлинителей цепи различного типа и проведена оценка реакционной способности ДФП-2 в сравнении с выбранными аналогами. Установлена большая эффективность влияния оловосодержащих катализаторов на процессы превращения с участием ДФП-2, по сравнению с аминными;

- показано, что ключевыми факторами, определяющими структуру и размер жестких блоков полиуретана, являются тип и строение удлинителя цепи и диизоцианата, а также их мольное соотношение. Систематизированы закономерности изменения физико-механических и эксплуатационных параметров в зависимости от структуры и величины жесткого блока;

- установлено снижение степени кристалличности полиуретана за счёт использования ДФП-2 в качестве удлинителя цепи. В результате одновременно повышаются высокоэластические свойства и термоустойчивость полимера.

Несомненная **практическая значимость** проведенных исследований заключается в установлении возможности создания полиуретанов с регулируемым уровнем эксплуатационных показателей за счёт варьирования содержания эластичных и жестких блоков в составе макромолекулы, включающей ДФП-2. Особого внимания заслуживает доказанная эффективность применения ароматического диола ДФП-2 в качестве удлинителя цепи при синтезе термопластичных полиуретанов конструкционного и клеевого назначения, технологические преимущества которых защищены двумя патентами РФ (№ 2771899, № 2790020). Дополнительным подтверждением прикладной ценности работы служит акт испытаний от промышленного партнёра АО "ХИМТРАСТ", свидетельствующий о практической заинтересованности в реализации полученных результатов.

Основные замечания по работе.

1. В обзоре литературных источников приводятся результаты пристального рассмотрения рынка полиуретанов и сырья для их производства. Подобная информация подтверждает глубокую погружённость автора в сферу исследований, но, с точки зрения тематики работы, выглядит избыточной.

2. Обзор литературных источников целесообразно заканчивать гипотезой, заложенной в цель работы. В данном случае может быть приведён анализ структурыДФП-2 и ожидаемых эффектов по его применению. Подобный анализ автор приводит в обсуждении результатов, однако он более целесообразен при постановке задачи на основе анализа литературных источников.

3. Фазовое разделение структуры полиуретана хорошо оценивается по результатам микроскопии. Автор об этом пишет в обзоре литературных источников, но метод анализа, например электронно-ионную микроскопию, не применяет.

4. Идентификация строенияДФП-2 только по ИК-спектрам выглядит недостаточной. Для большей убедительности следует совместно использовать ЯМР-спектроскопию и хромато-масс-спектрометрию.

5. Утверждения об водородных связях различной прочности следует подтвердить энергией связи и более подробно пояснить причину возникновения различий.

6. Понижение степени кристалличности, как правило, приводит к уменьшению температуры перехода полимера в стеклообразное состояние и снижению температуры плавления. Однако данные табл. 3.5, рис. 3.18 и 3.19 противоречат этой тенденции.

7. В тексте диссертации не следует использовать неустоявшиеся в рассматриваемой области исследований выражения. Например, «катализатор катализирует» (стр. 60) или «густота вулканизационной сетки» (стр. 26).

Указанные замечания не касаются ключевых моментов, изложенных в диссертации и автореферате, и не ставят под сомнения новизну и практическую ценность работы.

Заключение о соответствии диссертации критериям, установленным «Положением о порядке присуждения ученых степеней».

Диссертационная работа Минеевой Татьяны Александровны «Синтез и свойства полиуретанов, полученных с использованием в качестве удлинителя цепи 2,2'-[пропан-2,2-диилбис(N-фениленокси)]диэтанола» является завершённой научно-квалификационной работой, которая направлена на решение важной научно-практической задачи создания полиуретанов с регулируемыми потребительскими характеристиками за счёт использования удлинителя цепи в структуре макромолекулы конечного полимера.

По своей актуальности, научной новизне, уровню выполнения, объему, научной и практической значимости результатов диссертационная работа полностью отвечает требованиям п. 9 Постановления Правительства РФ от 24.09.2013 № 842 «О порядке присуждения ученых степеней» (в текущей редакции), предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук, 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.

Официальный оппонент, кандидат технических наук (специальность 02.00.06 – Высокомолекулярные соединения), доцент, доцент кафедры «Химия и технология переработки эластомеров» ФГБОУ ВО «Волгоградский государственный технический университет»



Гайдадин Алексей Николаевич

«28»_апреля_2025 г.

Адрес организации: Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Волгоградский государственный технический университет» (ФГБОУ ВО «ВолгГТУ»).

400005, Российская Федерация, г. Волгоград, пр. им. В.И. Ленина, 28

E-mail: rector@vstu.ru Тел. +7 (8442) 23-00-76

Я согласен на обработку моих персональных данных



Вход. № 05-8417
«15» 05 2025 г.
подпись

