

ОТЗЫВ

официального оппонента 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 ученой степени кандидата технических наук по специальности 2.6.11. Технология и переработка синтетических и природных полимеров и композитов

Актуальность исследования. Возрастающие объемы производства и применения полимерных композиционных материалов на основе полиуретанов, обусловлены чрезвычайно широким разнообразием исходного сырья и химических реакций для их получения, а также способностью подвергаться различным видам химической и физико-химической модификации. Материалы на основе полиуретанов в виде композитов, эластомеров, термоэластопластов, клеев, герметиков, покрытий, волокон, газонаполненных пластиков находят широкое применение в различных отраслях промышленности. Среди названных материалов особое место занимают монолитные термопластичные и литьевые эластомеры, характеризующиеся исключительно высокой стойкостью к истиранию, прочностью, эластичностью в сочетании с твердостью, вибропоглощающей способностью, химической и коррозионной стойкостью, адгезией к различным по природе материалам. Однако склонность к кристаллизации сложноэфирных полиуретанов, ведущая к потере эластичности, остаточная деформация после снятия нагрузки и недостаточная термостойкость ограничивают области применения этих материалов. В этой связи диссертационная работа Минеевой Т.А., направленная на разработку способа получения термопластичных и литьевых полиуретанов, лишенных указанных недостатков, является актуальной.

Научную новизну работы определяют следующие положения:

— предложен и экспериментально обоснован способ получения сложноэфирных термопластичных и литьевых полиуретанов, предусматривающий использование в качестве удлинителя цепи ароматического диола - 2,2'-[пропан-2,2-диилбис(*n*-фениленокси)]диэтанола (ДФП-2);

— показано, что реакция изоцианата с ароматическим диолом ДФП-2 протекает медленнее, чем аналогичная реакция с участием алифатического 1,4-бутандиола, но быстрее в сравнении с дифенилолпропаном; в превращениях ДФП-2 оловоорганический катализатор проявляет большую активность по сравнению с аминным;

– исследованы и обобщены закономерности изменения физико-химических, физико-механических и эксплуатационных свойств сложноэфирных полиуретанов в зависимости от природы удлинителя цепи, диизоцианата и размера жесткого блока;

– выявлено, что жесткий блок сложноэфирных полиуретанов, сформированный ароматическим диизоцианатом и удлинителем цепиДФП-2, благодаря наличию в структуре диола ароматических ядер и гибких простых эфирных связей, нарушает упорядоченность упаковки макромолекул, что позволяет устранить кристаллизацию полимера и остаточную деформацию, а также повысить термоустойчивость полимера.

Практическая значимость работы также не вызывает сомнений. Разработанные сложноэфирные низкомолекулярные термопластичные полиуретаны конструкционного и клеевого назначения, а также литьевой полиуретан выгодно отличаются от промышленных аналогов стойкостью к действию повышенных температур, повышенной адгезионной прочностью, отсутствием склонности к кристаллизации и остаточной деформации. Указанные полиуретаны могут быть использованы в обувной промышленности, автомобилестроении и машиностроении для изготовления изделий конструкционного назначения, а также склеивания элементов обуви. Предлагаемый термопластичный полиуретан прошел успешные испытания в условиях компании АО «ХИМТРАСТ». Предприятие выразило заинтересованность в организации производства ароматического диолаДФП-2 и разработке на его основе различных полиуретановых материалов, включая термопласты, лаки и герметики.

Для достижения указанных результатов Минеевой Т.А. проведена большая теоретическая и исследовательская работа, изложенная в трех главах диссертации.

В первой главе (литературный обзор) дана оценка современного состояния мирового и российского рынка ПУ материалов и сырья для их производства. Рассмотрены исходные соединения и их влияние на свойства ПУ. Особое внимание уделено удлинителям цепи диольной природы и их роли в формировании жесткого блока ПУ. Заслуживают внимания сводные таблицы, в которых представлен широкий ассортимент изоцианатов, олигоэфирполиолов и удлинителей с указанием их структурных формул. Такая информация удобна в плане выбора соответствующего реагента для синтеза полиуретана с требуемым строением и свойствами. В конце литературного обзора сформулирован вывод, который определил цель собственного исследования. Во второй главе (экспериментальная часть) приведены характеристики исходных компонентов, методики: синтезаДФП-2

и полиуретанов на его основе, исследования кинетики модельных реакций, исследования структуры и свойств используемых реагентов, а также полученных термопластичных и литевых полиуретанов. Достоверность и надежность полученных экспериментальных данных обеспечивалась применением современных физико-химических методов исследования, включающих ИК-спектроскопию, рентгеноструктурный, термомеханический, термогравиметрический и динамический механический анализы. Технологические и физико-механические свойства полиуретанов определялись в соответствии с ГОСТ с применением современных приборов и оборудования.

В главе 3 представлены результаты исследования и их обсуждение. В первой части дана аргументация выбора ДФП-2 в качестве удлинителя цепи для полиуретанов. Поскольку в России отсутствует производство указанного ароматического диола, вполне оправдан раздел, посвященный синтезу ДФП-2 путем каталитического взаимодействия дифенилолпропана с избытком этиленкарбоната. Обоснованы преимущества этого способа в плане качества целевого продукта и меньшей безопасности его производства по сравнению со способом, предусматривающим прямое оксиэтилирование бисфенола. Сравнение ДФП-2 с коммерческим с аналогом Sinopol BA2, получаемым по реакции дифенилолпропана с окисью этилена, подтвердило, что по физико-химическим свойствам ДФП-2 в большей степени соответствует справочным данным.

В следующих разделах данной главы представлены результаты кинетических исследований реакции уретанобразования с участием удлинителей цепи различной природы, рассмотрено влияние способа синтеза, структуры удлинителя цепи, размера жесткого блока, мольного соотношения $[NCO]/[OH]$ и природы диизоцианата на морфологическую структуру, физико-механические и эксплуатационные свойства сложноэфирных ТПУ и литевых ПУ.

Важным представляется вывод об особенностях катализа реакции уретанобразования с участием ДФП-2, моделирующий синтез полиуретана, согласно которому оловоорганический катализатор проявляет больший каталитический эффект в сравнении с аминным. Результаты моделирования позволяют интенсифицировать процесс получения полиуретанов с использованием в качестве удлинителя цепи ароматического диола. Несомненной заслугой автора является разработанный способ получения термопластичных и литевых полиуретанов на основе сложных олигоэфирдиолов, жесткий блок которых сформирован ароматическим диизоцианатом и ароматическим диолом ДФП-2. Такие материалы характеризуются повышенной термостойкостью, адгезией, аморфной

структурой и отсутствием пластической деформации. Разработанные технологии получения полиуретанов отличаются оригинальностью и новизной, что подтверждено наличием патентов РФ на изобретение. Следует особо отметить, что сравнение свойств полиуретанов, полученных с применением ДФП-2, проводилось с промышленными аналогами, в которых в качестве удлинителя цепи использовался 1,4-бутандиол.

Таким образом, последовательным и обстоятельным решением поставленных задач достигнута цель работы по созданию конкурентоспособных полиуретанов с применением ДФП-2. Все приведенные выше данные имеют высокую степень достоверности и получены диссертантом впервые, что определяет научную новизну работы. Диссертация соответствует паспорту специальности 2.6.11. Технология и переработка синтетических и природных полимеров и композитов по пунктам 2 и 6.

Вместе с тем, по диссертационной работе Минеевой Т.А. имеется ряд замечаний и вопросов:

1. В экспериментальной части не было необходимости приводить методики определения и формулы расчета гидроксильных и изоцианатных групп. Достаточно ссылки на соответствующий ГОСТ.

2. В диссертации отсутствуют исследования зависимости свойств полиуретанов, полученных с использованием в качестве удлинителя цепи предлагаемого ароматического диола от температурно-временных факторов, которые позволили бы ориентировочно оценить сроки эксплуатации изделий на их основе.

3. На широкоуголовых рентгеновских дифрактограммах не указаны значения интенсивности рентгеновского излучения (рисунки 3.13, 3.14 и 3.28).

4. На термогравиметрических кривых потерю массы правильно обозначить как « $\Delta m/m_0$ », а не «масса, %». Это относится к рисункам 3.22, 3.23, 3.25 и 3.29.

5. Представляется нецелесообразным изложение материала по синтезу, структуре и свойствам термопластичных полиуретанов конструкционного и клеевого назначения в разных разделах. Скорее всего было бы целесообразно рассматривать их в едином блоке. Такой способ представления материала позволил бы автору избежать некоторых повторов в обобщении результатов исследований.

6. В текстах диссертации и автореферата имеются ошибки редакционного характера.

Следует отметить, что сделанные замечания не носят принципиального характера и не могут повлиять на общую положительную оценку проведенного исследования. В целом диссертационная работа Минеевой Т.А.

Основные результаты диссертационной работы опубликованы в центральной печати, в том числе в изданиях, рекомендованных ВАК для публикации материалов диссертаций, и обсуждены на международных и всероссийских конференциях. По теме диссертации опубликовано 14 печатных трудов, из которых 4 статьи, опубликованные в журналах, рекомендованных ВАК и 2 патента РФ на изобретение. Опубликованные работы и автореферат отражают основное содержание диссертационной работы.

5 мая 2025 г.

 Э.Р. Галимов

Подпись Галимова Э.Р. удостоверяю
Ученый секретарь

Вход. № 05-8416
« 15 » 05 2025 г.
подпись А.А.

