

Заключение диссертационного совета 24.2.312.09, созданного на базе федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Казанский национальный исследовательский технологический университет», Министерство науки и высшего образования Российской Федерации по диссертации на соискание ученой степени кандидата наук

аттестационное дело № _____

решение диссертационного совета 04 июня 2025 г. № 13

О присуждении Минеевой Татьяне Александровне, гражданину Российской Федерации, ученой степени кандидата технических наук.

Диссертация «Синтез и свойства полиуретанов, полученных с использованием в качестве удлинителя цепи 2,2'-[пропан-2,2-диилбис(N-фениленокси)]диэтанола» по специальности 2.6.11. Технология и переработка синтетических и природных полимеров и композитов принята к защите 28.03.2025 (протокол заседания № 8) диссертационным советом 24.2.312.09, созданным на базе федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Казанский национальный исследовательский технологический университет» (ФГБОУ ВО «КНИТУ»), Министерство науки и высшего образования Российской Федерации (420015, Казань, ул. Карла Маркса, 68, приказ Минобрнауки России о создании совета №1351/нк от 24.10.2022).

Соискатель Минеева Татьяна Александровна, 18 мая 1986 года рождения, в 2019 году окончила магистратуру очной формы обучения Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Казанский национальный исследовательский технологический университет» по направлению 18.04.01 «Химическая технология». В 2024 году окончила аспирантуру очной формы обучения ФГБОУ ВО «КНИТУ», Минобрнауки России.

Диссертация выполнена на кафедре технологии синтетического каучука федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Казанский национальный исследовательский технологический университет», Минобрнауки России.

Научный руководитель – доктор химических наук, Бакирова Индира Наилевна, федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Казанский национальный исследовательский технологический университет», кафедра технологии синтетического каучука, профессор.

Официальные оппоненты:

Галимов Энгель Рафикович, доктор технических наук, профессор, федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Казанский национальный исследовательский технический университет им. А.Н. Туполева-КАИ», кафедра материаловедения, сварки и производственной безопасности, заведующий кафедрой;

Гайдадин Алексей Николаевич, кандидат технических наук, доцент, федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Волгоградский государственный технический университет», кафедра «Химия и технология переработки эластомеров», доцент

дали положительные отзывы на диссертацию.

Ведущая организация – Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Чувашский государственный университет имени И.Н. Ульянова», г. Чебоксары, в своем положительном отзыве, подписанным Даниловым Владимиром Александровичем, кандидатом химических наук, доцентом кафедры физической химии и высокомолекулярных соединений, доцентом, и Кузьминым Михаилом Владимировичем, кандидатом химических наук, доцентом кафедры физической химии и высокомолекулярных соединений, доцентом, указали, что диссертация Минеевой Татьяны Александровны

«Синтез и свойства полиуретанов, полученных с использованием в качестве удлинителя цепи 2,2'-[пропан-2,2-диилбис(N-фениленокси)]диэтанола», является самостоятельным, законченным научно-квалификационным исследованием, посвященным решению научно-практической задачи по получению аморфных полиуретановых эластомеров на основе сложных олигоэфиров и ароматических диизоцианатов с использованием в качестве удлинителя цепиДФП-2, отличающихся повышенной термостойкостью, адгезионной прочностью, отсутствием остаточной деформации, полностью соответствует критериям, изложенным в п. 9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842, а ее автор, Минеева Татьяна Александровна, заслуживает присуждения ученой степени кандидата технических наук по специальности 2.6.11 «Технология и переработка синтетических и природных полимеров и композитов».

В работах соискателя приведены результаты по получению термопластичных полиуретанов конструкционного, клеевого назначения, а также литевых монолитных полиуретанов, исследованию влияния природы удлинителя цепи и величины жесткого блока на свойства получаемых продуктов.

Диссертация не содержит недостоверных сведений об опубликованных соискателем ученой степени работах. В диссертационной работе отсутствует заимствованный материал без ссылки на автора или источник заимствования, а также результаты научных работ, выполненных соискателем в соавторстве, без ссылок на соавторов.

Соискатель имеет 14 опубликованных работ, все по теме диссертации, общим объемом 4,05 печ. л. (личный вклад соискателя 80%), из них 4 статьи в рецензируемых отечественных научных изданиях из списка, рекомендованного Высшей аттестационной комиссией Российской Федерации для размещения материалов диссертаций (переводные версии вошли в базу данных Scopus и Web of Science; Q3 и Q4), 2 патента на

изобретение, 8 тезисов докладов в сборниках материалов международных и всероссийских научных конференций.

Наиболее значимые работы по теме диссертации:

1. Минеева, Т.А. Кинетические закономерности реакции уретанообразования с участием различных гидроксилсодержащих удлинителей цепи / Т.А. Минеева, Н.В. Галкина, И.Н. Бакирова // Бутлеровские сообщения. – 2023. – Т. 75. – № 9. – С. 90-96. (K2). DOI 10.37952/ROI-jbc-01/23-75-9-90.

2. Mineeva, T.A. Cast Molded Polyurethane Elastomer Prepared by Using Aromatic Diol as a Chain Extender / T.A. Mineeva, I.N. Bakirova, T.R. Safiullina // Russian Journal of General Chemistry. – 2024. – V. 94. – № 4. – P. 866-871. (Q4). DOI 10.1134/S1070363224040133.

3. Бакирова, И.Н. Синтез термопластичного полиуретана с использованием в качестве удлинителя цепи ароматического диола и разработка на его основе клеевых композиций / И.Н. Бакирова, Т.А. Минеева // Изв. вузов. Химия и хим. технология. – 2024. – Т. 67. – Вып. 11. – С. 106–113. (K1). DOI: 10.6060/ivkkt.20246711.7040. [Bakirova, I.N. Synthesis of thermoplastic polyurethane using aromatic diols as a chain extender and development of adhesive compositions based on it // I.N. Bakirova, T.A. Mineeva // ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]. – 2024. – V. 67. – N 11. – P. 106-113. (Q3). DOI: 10.6060/ivkkt.20246711.7040].

На диссертацию и автореферат поступили отзывы от: **Панова Ю.Т.** д.т.н., профессора, заведующего кафедрой «Химическая технология» Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования "Владимирский государственный университет имени Александра Григорьевича и Николая Григорьевича Столетовых"; **Федоровой А.Ф.**, к.т.н., ведущего научного сотрудника лаборатории материаловедения Института проблем нефти и газа Сибирского отделения Российской академии наук – обособленного подразделения Федерального государственного бюджетного научного учреждения Федеральный исследовательский центр

«Якутский научный центр Сибирского отделения Российской академии наук»; **Елчуевой А.Д.**, к.х.н., заведующего лабораторией кафедры химии и технологии переработки полимеров и полимерных композитов Института тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова ФГБОУ ВО «МИРЭА» - Российского технологического университета; **Джалмухановой А.С.**, к.х.н., научного сотрудника группы полиуретанов отдела полимеров и композиционных материалов Федерального исследовательского центра проблем химической физики и медицинской химии РАН; **Черепанова И.С.** к.х.н., доцента кафедры Фундаментальной и прикладной химии Института естественных наук ФГБОУ «Удмуртский государственный университет»; **Кобелева Д.А.**, к.т.н., директора научно-производственного департамента АО «Химтраст» и главного технолога АО «Химтраст» **Кобжева С.С.**; **Баженовой Л.Н.**, генерального директора ООО «НПФ Полипласт» и **Шариповой А.Г.**, заместителя генерального директора по научно-исследовательской работе ООО «НПФ Полипласт».

Все отзывы положительные. В отзывах отмечено, что результаты работы Минеевой Т.А. вносят существенный вклад в разработку способов получения и подходов по направленному регулированию свойств сложноэфирных полиуретанов, где в качестве удлинителя цепи был использован ароматический диол 2,2'-[пропан-2,2-диилбис(N-фениленокси)]диэтанол (ДФП-2). Отмечается высокая научная и практической ценность работы, что обусловлено созданием полиуретанов, отличающихся от аналогов повышенной термоустойчивостью, адгезионной прочностью, отсутствием кристаллизации и пластической деформаций, что открывает новые перспективы для их коммерческой реализации.

В качестве основных вопросов и замечаний по содержанию автореферата отмечено:

1. Отсутствие объяснения меньшей реакционной способности ароматического диола в реакции с изоцианатом в сравнении с алифатическим диолом. 2. При исследовании адгезионных свойств разработанного

полиуретанового клея бытового назначения следовало расширить ассортимент склеиваемых поверхностей, что повысило бы прикладную значимость работы (Панов Ю.Т.)

1) К сожалению, в автореферате диссертации не представлены результаты определения износостойкости полиуретановых термопластов конструкционного назначения, тогда как для конструкционных материалов, этот показатель является одним из основных. (Федорова А.Ф.)

1) Можно высказать пожелание продолжить исследования в направлении расширения спектра полиуретановых материалов (газонаполненных, герметизирующих, лакокрасочных), получаемых с использованием ароматического диола (Елчueva А.Д.)

1) Кинетические исследования реакции уретанобразования с участием различных гидроксилсодержащих удлинителей цепи, моделирующей процесс получения ПУ, проводился лишь при комнатной температуре. Целесообразно было оценить кинетику этой реакции при повышенных температурах, что позволило бы определить энергию активации превращений; 2) Неудачную фразу «по светостойкости, определяемой по йодометрической шкале ...» (с. 15) заменить на более корректную – «изменение цвета образцов при испытании на светостойкость оценивалось по йодометрической шкале» (Джалмуханова А. С.).

1. Колебательные спектры отражения ДФП-2 логично было бы привести (если уже информация в графической форме приводится и обсуждается) в сопоставлении со спектрами исходных компонентов; 2. Было бы полезно провести статобработку данных Таблицы 1, ибо последние являются ключевыми структурно-зависимыми характеристиками продуктов синтеза; 3. Раздел, описывающий фотоокисление полимерных структур, интересно было бы дополнить конкретными экспериментальными данными (Черепанов И.С.).

1. Необходимо отметить, что в работе при синтезе полиуретанов можно было бы расширить спектр применяемых сложных полиэфиров (Кобелев Д.А., Кобжев С.С.).

1. В качестве рекомендаций следует отметить целесообразность продолжения дальнейших работ по расширению спектра диизоцианатов и олигоэфирполиолов различной природы и молекулярной массы, изменение мольного соотношения исходных компонентов для разработки новых полиуретановых материалов; 2. Было бы уместно проведение дополнительных работ по определению морозостойкости полученных полиуретанов, поскольку низкомодульные материалы имеют широкое применение при пониженных температурах (Баженова Л.Н., Шарипова А.Г.)

Выбор официальных оппонентов и ведущей организации обосновывается их высокой профессиональной квалификацией, компетенцией в вопросах, имеющих отношение к теме работы, а также способностью профессиональной оценки научно-практической значимости диссертационного исследования.

Ведущая организация известна своими достижениями в области полиуретановых материалов. Исследования в данной области отражены в публикациях ученых ведущей организации (Н.И. Кольцова, Данилова В.А., Ю.Ю. Петрухина, П.М. Косьянова и др.) в российских и международных изданиях (Russian Journal of General Chemistry, Polymer Science, Series D, Лакокрасочные материалы и их применение, Бутлеровские сообщения, Промышленное производство и использование эластомеров, Вестник Технологического университета). Ведущая организация и оппоненты не имеют совместных проектов и публикаций с соискателем.

Диссертационный совет отмечает, что наиболее существенные результаты, полученные лично соискателем, и их научная новизна заключаются в следующем:

определены кинетические параметры реакции уретанобразования при участии удлинителей цепи различного типа и проведена оценка реакционной способности 2,2'-[пропан-2,2-диилбис(N-фениленокси)]диэтанола в сравнении с выбранными аналогами, на основе чего установлена более высокая эффективность оловоорганического катализатора в превращениях

ДФП-2 по сравнению с аминным;

выявлено влияние структуры жесткого блока, сформированного удлинителем цепи 2,2'-[пропан-2,2-диилбис(N-фениленокси)]диэтанола и ароматическим диизоцианатом, на свойства сегментированных полиуретанов сложноэфирного типа, заключающееся в том, что в жесткий блок вводятся гибкие простые эфирные связи, метильные боковые ответвления и ароматические ядра за счет использования 2,2'-[пропан-2,2-диилбис(N-фениленокси)]диэтанола, что снижает степень фазового разделения полиуретана, а также позволяет устранить кристаллизацию и пластическую деформацию полимера, повысить термостойкость и адгезионную прочность.

Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что:

показано влияние строения жесткого блока на степень фазового разделения сегментированного полимера, физико-механические и эксплуатационные свойства полиуретанов, синтезированных с участием 2,2'-[пропан-2,2-диилбис(N-фениленокси)]диэтанола;

выявлены закономерности, связывающие влияние строения жесткого блока полиуретана, образованного предлагаемым ароматическим диолом и ароматическим диизоцианатом, с его эксплуатационными свойствами, открывающие возможности для создания новых полиуретановых материалов, отличающиеся аморфной структурой, улучшенной способностью к упругому восстановлению и стойкостью к воздействию повышенных температур.

Значение полученных соискателем результатов исследования для практики подтверждается тем, что:

разработаны способы получения сложноэфирных термопластичных полиуретанов конструкционного и клеевого назначения, а также литьевого полиуретана, предусматривающие применение в качестве удлинителя цепи ДФП-2. Предлагаемые полиуретаны в отличие от промышленных аналогов характеризуются повышенной термоустойчивостью, адгезионной

прочностью, отсутствием кристаллизации и пластической деформаций, что открывает перспективы для их коммерческой реализации;

показана возможность использования как одностадийного, так и двухстадийного способа синтеза термопластичных полиуретанов без изменения свойств продукта.

Оценка достоверности результатов исследования выявила, что работа выполнена на высоком теоретическом и экспериментальном уровне, результаты основаны на экспериментальных данных, полученных с использованием современного оборудования и аналитических методов исследования.

Теория построена на известных фактах и базируется на установленных закономерностях по тематике исследования, согласуется с опубликованными экспериментальными данными по направлению диссертационной работы.

Идея основана на систематизации и анализе литературных данных, посвященных роли основных исходных соединений синтеза сегментированных полиуретанов в формировании гибких и жестких блоков, а также влиянию природы и соотношения этих реагентов на конечные свойства полимеров.

Использованы современные методы анализа, такие как ИК-спектроскопия, рентгеноструктурный анализ, термомеханический, динамический механический и термогравиметрический анализы, физико-механические, реологические и аналитические испытания.

Выводы обоснованы и достоверны; полученные результаты являются воспроизводимыми, согласуются между собой и не противоречат литературным данным.

Личный вклад соискателя состоит в постановке цели и задач исследования, анализе литературных данных по теме диссертации, проведении экспериментов, обработке и интерпретации полученных результатов, формулировке научных выводов, подготовке результатов

исследований к публикациям и обсуждению результатов исследований на международных и всероссийских конференциях.

Соискатель аргументированно ответил на прозвучавшие в ходе заседания замечания и вопросы, привел собственную аргументацию. С высказанными замечаниями соискатель согласился.

Рекомендации об использовании результатов диссертационного исследования.

Результаты диссертационной работы могут быть использованы в профильных научно-исследовательских институтах, занимающихся 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).

По своему содержанию диссертация отвечает паспорту специальности 2.6.11. Технология и переработка синтетических и природных полимеров и композитов, а именно пунктам: п.п. 2, 6.

Диссертационным советом сделан вывод, что диссертация Минеевой Т.А. соответствует п. 9 «Положения о присуждении ученых степеней» ВАК Минобрнауки России (постановление Правительства Российской Федерации № 842 от 24 сентября 2013 г. в действующей редакции), является научно-квалификационной работой, в которой решена важная научно-практическая задача по созданию аморфных низкомолекулярных полиуретановых

эластомеров, обладающих улучшенными эксплуатационными свойствами (повышенной термостойкостью, адгезионной прочностью, отсутствием остаточной деформации), за счет использования в структуре полиуретана удлинителя цепи 2,2'-[пропан-2,2-диилбис(N-фениленокси)]диэтанола, синтезированного из отечественного сырья.

На заседании 4.06.2025 г. диссертационный совет принял решение присудить Минеевой Татьяне Александровне ученую степень кандидата технических наук по специальности 2.6.11. Технология и переработка синтетических и природных полимеров и композитов за решение важной научно-практической задачи по созданию аморфных низкомолекулярных полиуретановых эластомеров, обладающих улучшенными эксплуатационными свойствами, за счет использования в структуре полиуретана удлинителя цепи 2,2'-[пропан-2,2-диилбис(N-фениленокси)]диэтанола.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 22 человек, из них 6 докторов наук по специальности, рассматриваемой диссертации, участвовавших в заседании, из 27 человек, входящих в состав совета, проголосовал: «за» – 22, «против» – нет, недействительных бюллетеней – нет.

Председатель диссертационного
совета 24.2.312.09

Вольфсон Светослав Исаакович

Ученый секретарь диссертационного
совета 24.2.312.09

Каримова Лиана Кати́фьяновна



4 июня 2025 г.