

## ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу Зыонг Тхи Май «Модификация сегментированных полиуретанов координационными соединениями меди», представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.7. Высокомолекулярные соединения (химические науки)

Статическое электричество является одной из значимых проблем современной промышленности, строительства и гражданской инженерии, поскольку электростатические разряды способны вызывать повреждение элементов оборудования, нарушение технологических процессов, а также создавать предпосылки для возникновения пожаро- и взрывоопасных ситуаций, представляющих угрозу для технических систем и персонала. В связи с этим разработка полимерных материалов с антистатическими свойствами представляет собой актуальное и практически значимое направление исследований. Одним из перспективных подходов к созданию таких материалов является синтез и исследование металлкоординированных макромолекулярных систем. Особый интерес в этом отношении представляют полиуретаны, поскольку их структура позволяет целенаправленно варьировать состав, морфологию и комплекс эксплуатационных свойств. На основе полиуретанов могут быть получены материалы, характеризующиеся повышенной твердостью, высоким модулем упругости, значительной эластичностью, стойкостью к истиранию, воздействию растворителей и масел, а также высокой прочностью.

Несмотря на значительное число исследований, посвященных синтезу металлкоординированных полиуретанов (МКПУ), известные на сегодняшний день материалы данного класса, как правило, сохраняют выраженные диэлектрические свойства. Основной причиной отсутствия существенного повышения электропроводности при введении ионов переходных металлов в макромолекулярную структуру полиуретанов является ограниченная подвижность ионов металлов в полимерной матрице. Следовательно, исследование специфических структурных и электрофизических эффектов, возникающих при взаимодействии ионов металлов с полиуретановой матрицей, представляет собой актуальную научную задачу, решение которой может существенно расширить области практического применения металлкоординированных полиуретановых материалов.

В этой связи диссертационная работа Зыонг Тхи Май, направленная на модификацию сегментированных полиуретанов координационными соединениями меди с целью получения материалов с пониженным удельным объёмным электрическим сопротивлением и улучшенными прочностными характеристиками, представляет собой **актуальное, научно обоснованное и практически значимое исследование.**

**Содержание и структура** диссертации построены традиционно и отвечают современным требованиям. В работе присутствуют следующие главы: введение, литературный обзор, экспериментальная часть, обсуждение результатов, основные результаты и выводы, а также список литературных источников.

**В первой главе** приведен литературный обзор. В нем проведен обзор структурных характеристик, методов синтеза, морфологии и свойств сегментированных полиуретанов (СПУ). Автор рассматривает факторы, влияющие на микрофазовое разделение полиуретанов, такие как структурные характеристики и молярная масса мягких и жестких сегментов, а также удлинители цепи; молярное соотношение полиола к диизоцианату и время отжига. Далее автор переходит к детальному анализу металлокоординированных полиуретанов (МКПУ); представлены различные методы присоединения ионов металлов к полиуретановой матрице, приводящие к получению различных типов металлокоординированных полиуретановых материалов с различными структурами и эксплуатационными характеристиками. В этом разделе освещаются многочисленные исследования, демонстрирующие замечательный потенциал МКПУ. В следующем разделе представлены электрофизические свойства МКПУ. Отмечается, что ранее электрофизическим свойствам таких систем уделялось недостаточное внимание; как правило, известные МКПУ проявляют диэлектрические свойства. На основе литературного обзора автором сформирован необходимый теоретический фундамент исследования, подчеркнуты перспективы развития металлокоординированных сегментированных полиуретанов (МСПУ) и необходимость изучения их электрофизических характеристик.

**Вторая глава** «Экспериментальная часть» содержит описание объектов исследования и характеристик исходных материалов, методы синтеза металлокомплексной системы  $\text{CuCl}_2$ -ДЭГА (МК), сегментированных полиуретанов и их металлокомплексного структурирования; подробно рассмотрены современные методы исследования, использованные в работе.

**В третьей главе** представлены результаты диссертационного исследования. В работе проведено исследование состояния  $\text{CuCl}_2$  в

различных средах и его взаимодействие с N,N'-диэтилгидроксиламином. Изучено влияние мольного соотношения  $[\text{CuCl}_2]:[\text{ДЭГА}]$  на полноту взаимодействия между хлоридом меди и ДЭГА, а также на электрофизические свойства полученной металлокомплексной системы. Показано, что  $\text{CuCl}_2$  взаимодействует с ДЭГА в эквимольном соотношении.

Синтезированы сегментированные полиуретаны с увеличивающимся размером жёсткого блока путём варьирования мольного соотношения  $[\text{ПФ}]:[\text{МДИ}]:[\text{БД}]$  как 1:2:1, 1:3:2 и 1:4:3. Металлокомплексная система вводилась в условиях отсутствия свободных изоцианатных групп. Согласно проведённым измерениям, для модифицированных полиуретанов наблюдается скачкообразное снижение значений удельного объёмного электрического сопротивления ( $\rho_v$ ). Увеличение протяжённости жёсткого блока ведёт к повышению значений  $\rho_v$  практически в десять раз, наиболее низкие значения  $\rho_v$  достигаются для МСПУ, полученных при  $[\text{ПФ}]:[\text{МДИ}]:[\text{БД}]=1:2:1$ . Следует отметить, наименьшие значения  $\rho_v$  достигаются при низком содержании в составе блочного МСПУ хлорида меди, введённого в составе системы  $\text{CuCl}_2$ -ДЭГА.

Было изучено координационное связывание сегментированных полиуретанов путём взаимодействия системы  $\text{CuCl}_2$ -ДЭГА с СПУ, предварительно растворёнными в среде тетрагидрофурана (PMSPU). Результаты динамического светорассеяния позволяют сделать вывод о том, что система  $\text{CuCl}_2$ -ДЭГА выступает в роли связующего звена между макроцепями СПУ, что приводит к значительному увеличению их размеров. Показано, что использование металлокомплексов при их низком содержании приводит к резкому увеличению размера частиц, усиливая микрофазовое разделение в полиуретане, что, в свою очередь, приводит к значительному улучшению физико-механических свойств и повышению температуры текучести.

Для дальнейшего исследования электрофизических свойств полученных полиуретановых материалов были измерены частотные зависимости тангенса угла диэлектрических потерь ( $\text{tg}\delta$ ) и диэлектрической проницаемости ( $\epsilon'$ ). Установлено, что координационный узел связи, образованный системой  $\text{CuCl}_2$ -ДЭГА, создает центр притяжения и приводит к ориентации взаимодействующих диполей. Взаимодействия в результате кооперативного эффекта приводят к ориентации и самоорганизации макромолекул относительно друг друга, усилению когезионного взаимодействия и улучшению процессов сегрегации жестких блочных доменов и микрофазного разделения в МПУ, исследованных в данной работе.

**Достоверность полученных результатов** в диссертационной работе Зыонг Тхи Май обеспечивалась использованием современного оборудования, согласованностью полученных экспериментально результатов и многократной воспроизводимостью результатов исследований.

Анализ содержания диссертации выявляет следующую **научную новизну исследования**: Установлено, что воздействие малых количеств МК как на электрофизические, так и на физико-механические свойства сегментированных полиуретанов обусловлено возникновением значительных ориентационных процессов в полимерной матрице МСПУ и РМСПУ, индуцируемых кооперативным характером взаимодействий. Начало таким взаимодействиям даёт координационное связывание уретановых групп, входящих в структуру жёстких блоков сегментированных полиуретанов.

**Теоретическая значимость работы** заключается в возможности направленного влияния на надмолекулярную организацию, физико-механические и электрофизические характеристики сегментированных полиуретанов путём их модификации малыми количествами металлокомплексной системы, полученной с использованием хлорида меди и восстановителя N,N'-диэтилгидроксиламина.

**Практическая значимость работы** заключается в том, что способные эффективно отводить статическое электричество СПУ востребованы в составе дорожек скольжения надувных трапов самолетов и покрытий для компонентов спасательного эвакуационного оборудования в связи с трением материалов по рабочей поверхности.

**Основные результаты диссертационной работы** опубликованы в 13 научных публикациях, в том числе: 3 статьях, рекомендованных ВАК РФ (K2) для размещения материалов диссертаций, 2 статьях, индексируемых в системе WoS (Q3) и 8 тезисах докладов на научных конференциях.

**Автореферат и научные публикации** достаточно полно отражают содержание диссертации.

Содержание диссертации **соответствует паспорту специальности 1.4.7. Высокмолекулярные соединения**: п. 2, в части: Разработка новых и усовершенствование существующих методов синтеза полимеров и полимерных форм; п. 3, в части: Структурная модификация полимеров; п. 9, в части: Целенаправленная разработка полимерных материалов с новыми функциями и интеллектуальных структур с их применением, обладающих характеристиками, определяющими области их использования в заинтересованных отраслях науки и техники.

### **Замечания по диссертационной работе:**

1. В экспериментальной части имеются недочёты в оформлении перечня исходных веществ. Так, после пункта «7. Ацетон» снова следует пункт «7. Хлорида меди (II) дигидрат», то есть нумерация нарушена. В том же фрагменте встречается и явная опечатка: «составляющейц 120 °С»

2. В работе имеется внутренняя смысловая нестыковка при описании изменения удельного объёмного электрического сопротивления МСПУ. С одной стороны, автор пишет, что достигаются «наименьшие значения  $\rho_v$ », с другой — указывает, что значения  $\rho_v$  «увеличиваются в 1000–5000 раз». По смыслу и общей логике работы здесь, вероятно, требуется уточнение формулировки.

3. Следует отметить, что на рисунке 3.11 отсутствие реперных полос несколько затрудняет наглядное восприятие и сопоставление полученных результатов.

4. В диссертационной работе показано одновременное изменение электрофизических и физико-механических характеристик полиуретанов при введении металлокомплексной системы. Можно ли считать, что улучшение прочностных характеристик и снижение электрического сопротивления имеют общий структурный источник, связанный с координационным упорядочением макромолекул, или эти эффекты реализуются по разным механизмам?

5. В работе показано снижение удельного объёмного электрического сопротивления полиуретановых материалов, что позволяет рассматривать их как перспективные антистатические материалы. Как автор оценивает устойчивость достигнутого антистатического эффекта во времени? Можно ли ожидать сохранения электрофизических характеристик при длительном хранении?

Высказанные замечания не являются принципиальными и не влияют на общую положительную оценку диссертации.

В результате выполненных автором исследований решена важная **научная и практическая задача**: разработка модифицированных металлокомплексной системой  $\text{CuCl}_2$ -ДЭГА сегментированных полиуретанов с улучшенными прочностными характеристиками и пониженным удельным объёмным электрическим сопротивлением, имеющая существенное значение для отечественной промышленности и отрасли знаний, связанной с разработкой полимерных материалов со специальными свойствами.

По актуальности темы, научной новизне, достоверности полученных экспериментальных результатов, обоснованности выводов и практической

ценности диссертационная работа Зыонг Тхи Май на тему «Модификация сегментированных полиуретанов координационными соединениями меди» представляет законченную научно-квалификационную работу, соответствующую требованиям, предъявляемым к диссертационным работам на соискание ученой степени кандидата химических наук, п. 9 Положения о порядке присуждения ученых степеней, утвержденного постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. № 842 в действующей редакции, а ее автор Зыонг Тхи Май заслуживает присуждения учёной степени кандидата химических наук по специальности 1.4.7. Высокомолекулярные соединения.

Официальный оппонент, кандидат химических наук (02.00.06 – Высокомолекулярные соединения), доцент, доцент кафедры физической химии и высокомолекулярных соединений Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Чувашский государственный университет имени И.Н. Ульянова», г. Чебоксары  
Данилов Владимир Александрович

Почтовый адрес: Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Чувашский государственный университет имени И.Н. Ульянова» (ФГБОУ ВО «ЧГУ им. И.Н. Ульянова»), 428015, Чувашская Республика, г. Чебоксары, Московский проспект, д. 15.

Я, Данилов Владимир Александрович, даю согласие на обработку моих персональных данных, связанную с защитой диссертации и оформлением аттестационного дела Зыонг Тхи Май.

тел. +7(909)-304-01-20, e-mail: dva1976@yandex.ru

«21» мая



Данилов Владимир Александрович

Подпись руки	<i>Данилов В.А.</i>
заверяю	
Начальник отдела делопроизводства ФГБОУ ВО «ЧГУ им. И.Н. Ульянова»	
	<i>И.А. Гордеева</i>
<i>21</i>	<i>25</i> 20 <i>26</i> г.

Вход. № 05-8965  
«29» 05 2026 г.  
подпись *Гордеева*