

## ОТЗЫВ

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

Диссертационная работа Зыонг Тхи Май посвящена разработке антистатических материалов на основе металлкоординированных сегментированных полиуретанов (сокращенно - МСПУ), с возможностью целенаправленного регулирования электрофизических свойств и обеспечением высоких физико-механических характеристик, эластичности и технологичности переработки.

Модификация полимеров ионами металлов позволяет создавать материалы с новыми свойствами, однако для этого полимер должен содержать функциональные группы, способные вступать в координационное взаимодействие с металлом. В этом плане одними из наиболее удобных объектов для координации ионов металлов являются полиуретаны. Большинство синтезированных в настоящее время металлкоординированных полиуретанов являются диэлектриками. В связи с этим важным направлением является разработка антистатических материалов на основе металлкоординированных сегментированных полиуретанов, сочетающих высокие физико-механические характеристики, эластичность и технологичность переработки с возможностью направленного регулирования электрофизических свойств. Диссертационная работа Зыонг Тхи Май посвящена **актуальной теме** разработки сегментированных полиуретанов на основе 4,4'-дифенилметандиизоцианата (МДИ) и диолов, модифицированных металлокомплексной системой  $\text{CuCl}_2$  - N,N-диэтилгидроксиламин (сокращенно - ДЭГА), с улучшенными прочностными характеристиками и пониженным удельным объемным электрическим сопротивлением.

**Структура и содержание диссертации.** Диссертационная работа изложена на 125 страницах и имеет традиционное строение. Диссертация состоит из введения и трех глав, включающих в себя литературный обзор, экспериментальную часть и основные результаты с их обсуждением, заключение и список использованных литературных источников (156 наименований). Работа включает 48 рисунков и 5 таблиц.

### **Анализ содержания работы.**

**Первая глава** представляет собой аналитический обзор литературы, в начале которого приведены сведения о сегментированных полиуретанах, способах их синтеза, морфологии и свойствах. Рассмотрены основные методики синтеза металлкоординированных полиуретанов и различные свойства получаемых материалов. Особое внимание в литературном обзоре уделено электрофизическим свойствам металлкоординированных полиуретанов, показано, что большинство известных на сегодняшний день металлкоординированных полиуретанов являются диэлектриками из-за отсутствия необходимой подвижности ионов металлов в полимерной матрице или отсутствия возможности переноса электронов между ионами переходных металлов в разных степенях окисления.

**Вторая глава** посвящена описанию исходных веществ, методик синтеза металлокомплексной системы «хлорид меди(II) - ДЭГА», сегментированных полиуретанов

(сокращенно - СПУ), структурированных СПУ с использованием металлкомплексной системы. Описаны методы исследования, использованные для изучения характеристик СПУ и их металлокомплексов: ИК- и УФ-спектроскопия, метод динамического светорассеяния, методы ТМА, ДМА и ТГА, атомно-силовой микроскопии, механических испытаний, электрических и диэлектрических исследований.

*В третьей главе* представлены основные результаты, полученные автором. Обсуждение диссертационной работы разделено на 3 части. *В первом разделе* данной главы приведены основные закономерности формирования модифицирующей металлкомплексной системы, для чего исследованы состояние системы  $\text{CuCl}_2$ , взаимодействия с 2,4-толуилендиизоцианатом в среде ацетона, тетрагидрофурана и воды, а также взаимодействие  $\text{CuCl}_2$  с N,N-диэтилгидроксиламин. Показано, что в ходе окислительно-восстановительного взаимодействия с участием  $\text{CuCl}_2$  ДЭГА превращается в структуру, содержащую нитрон, а большая часть  $\text{Cu(II)}$  восстанавливается до  $\text{Cu(I)}$ . Установлено аддитивное уменьшение удельного объемного электрического сопротивления для системы  $\text{CuCl}_2$ -ДЭГА по мере увеличения мольной доли  $\text{CuCl}_2$  вплоть до их эквимольного соотношения.

*Во втором разделе* третьей главы исследовано координационное связывание сегментированных полиуретанов в процессе их синтеза, приведены различные свойства сегментированных полиуретанов, полученных в условиях структурирующего воздействия металлкомплексной системы  $\text{CuCl}_2$ -ДЭГА (МСПУ). Показано, что увеличение протяженности жесткого блока в МСПУ ведет к заметному повышению значений удельного объемного электрического сопротивления. Установлено, что введение в СПУ даже очень низкого содержания  $\text{CuCl}_2$  (0,1 масс.%) в составе  $\text{CuCl}_2$ -ДЭГА, приводит к повышению температуры начала вязкотекучего состояния на  $25^\circ\text{C}$  по сравнению с немодифицированным СПУ. На основании анализа зависимостей тангенса угла диэлектрических потерь от частоты сделан вывод о возникновении значительных ориентационных процессов в полимерной матрице МСПУ, индуцируемых координационными связями меди.

*В третьем разделе* третьей главы приводятся результаты исследований координационного связывания СПУ в среде тетрагидрофурана, а также характеристики сегментированных полиуретанов, полученных путем растворения СПУ в тетрагидрофуране и последующего введения в раствор СПУ металлкомплексной системы  $\text{CuCl}_2$ -ДЭГА (сокращенно - РМСПУ). Обнаружено скачкообразное укрупнение частиц СПУ при их модификации 0.1 масс.%  $\text{CuCl}_2$  в составе  $\text{CuCl}_2$ -ДЭГА. Показано, что происходит также скачкообразное уменьшение значений удельного объемного электрического сопротивления РМСПУ, рост прочности и деформации при разрыве, что интерпретируется возникновением значительных ориентационных процессов в полимерной матрице МСПУ и РМСПУ и кооперативным характером взаимодействия.

В заключении диссертации содержатся 6 выводов, которые являются обоснованными и достоверными, и полностью соответствуют поставленным задачам.

**Научная новизна** диссертационной работы заключается в установлении воздействия 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** состоит в установлении взаимосвязи надмолекулярной организации, физико-механических и электрофизических характеристик сегментированных полиуретанов с модификацией малыми количествами металлокомплексной системой, 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.

**Достоверность результатов**, полученных в диссертационной работе Зыонг Тхи Май, и обоснованность выводов исследований подтверждается многократным воспроизведением экспериментов, с использованием комплекса современных физико-химических, физико-механических и термомеханических методов испытаний.

Основные результаты по диссертационной работе обсуждались на всероссийских и международных конференциях. По результатам исследований было опубликовано 13 работ, из которых 3 статьи рекомендованы ВАК РФ для размещения материалов диссертаций, 2 статьи индексируются в системе WoS (обе Q3) и 8 тезисов докладов на научных конференциях.

Диссертация оформлена в соответствии с требованиями ВАК, предъявляемым к кандидатским диссертациям (ГОСТ Р 7.0.11-2011). Материал диссертации изложен последовательно и логично. Автореферат отражает содержание диссертации достаточно подробно.

Содержание диссертации соответствует следующим пунктам паспорта специальности 1.4.7. Высокомолекулярные 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.

В качестве замечаний и пожеланий можно отметить следующее:

1. Сегментированные полиуретаны являются важнейшими объектами исследования, однако синтез и характеристика их описаны недостаточно подробно, в результате чего не вполне ясно, например, сколько жестких и сколько мягких сегментов имеется в одной цепи, каково распределение макромолекул по размерам. Это необходимо для дальнейшего понимания процессов сегрегации сегментов и роли ионов меди в этом. В этой связи, например, вызывает вопрос правомерность использования термина «микрофазовое разделение», поскольку сами частицы СПУ или МСПУ не превышают 200-300 нм, а часто имеют размеры десятков нанометров.

2. В литературном обзоре следовало более подробно описать предшествующие работы по исследованию системы хлорид меди(II) – N,N-диэтилгидроксиламин (ДЭГА), проведенные в научной группе руководителя соискателя. Это сняло бы многие вопросы, возникающие при чтении раздела 3.1. Не указано, как проводилось измерение удельного объемного электрического сопротивления в системе медь(II)-ДЭГА. Если в растворе, то проще было провести кондуктометрическое измерение.

3. К сожалению, в отличие от предыдущих работ научной группы, в которой выполнена диссертация, автором не предложены хотя бы схемы, которые бы показывали

возможные способы координации атомов меди с функциональными группами полиуретанов на основе МДИ. Хочу при этом отметить, что для меди(I), которая составляет большинство ионов металла в полимере, координационное число обычно составляет 2, что ограничивает число возможных связей по сравнению с медью(II).

4. Теперь несколько вопросов и замечаний по «полимерной» части. Кривые ТМА и ДМА рассматриваются в высокотемпературной области, диэлектрические – в низкотемпературной, непонятно, почему в обоих случаях не рассматривается весь диапазон температур. Это не дает возможность качественно сравнивать механическую и диэлектрическую релаксацию. Такое сравнение кривых механической и диэлектрической релаксации позволило бы автору более доказательно говорить об  $\alpha$ -переходах, а расчеты по ТМА и ДМА-кривым дополнить количественными данными о структуре фаз.

5. В работе приводится большое количество ТМА и ДМА кривых, однако нет ни одного расчета структурных параметров полимера, что внесло бы значительный вклад в работу.

6. Сравнение физико-механического поведения материалов лучше было бы провести через сопоставление значений модуля и прочности, предельной деформации, характера разрушения.

7. Имеются также замечания по оформлению работы. Встречаются опечатки, неудачные выражения. Есть ошибка в химической структуре интермедиата на рис. 3.1 (отсутствует атом водорода при атоме азота). Ссылки 5 и 9 в списке литературы сделаны на одну и ту же статью. Есть замечание с точки зрения химической номенклатуры: N,N-диэтилгидроксиламин почему-то обозначается как N,N'-диэтилгидроксиламин, хотя в молекуле присутствует лишь один атом азота.

Следует отметить, что приведенные замечания не носят принципиального характера и не влияют на общую положительную оценку диссертационной работы.

Обоснованность и достоверность научных положений, выводов и рекомендаций, сформулированных в диссертации, не вызывает сомнений. Основные положения, выносимые на защиту, и выводы диссертационной работы Зыонг Тхи Май являются обоснованными результатами проведенного собственного исследования и соответствуют общепринятым закономерностям современной химии высокомолекулярных соединений.

Научная обоснованность и достоверность результатов, полученных автором, обеспечивается большой статистикой по количеству экспериментов, широтой и разносторонностью экспериментального исследования. Достоверность полученных результатов обусловлена использованием комплекса таких современных методов исследования как ИК-спектроскопия, динамическое светорассеяние, атомно-силовая микроскопия, методы диэлектрического, термогравиметрического, термомеханического и динамического механического анализа.

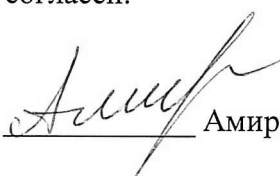
Диссертационная работа Зыонг Тхи Май соответствует требованиям п.9 Постановления Правительства РФ от 24.09.2013 №842 «Положение о присуждении ученых степеней» (с изменениями и дополнениями), так как в ней решена важная научная и практическая задача: разработка модифицированных металлокомплексной системой  $\text{CuCl}_2$ -ДЭГА сегментированных полиуретанов с улучшенными прочностными характеристиками и пониженным удельным объемным электрическим сопротивлением, что имеет существенное значение для развития полимерной химии, поскольку направлена на создание новых материалов с улучшенными эксплуатационными свойствами, что напрямую способствует развитию отечественной промышленности.

На основании вышеизложенного можно заключить, что по своей научной новизне, актуальности и достоверности полученных результатов, уровню их обсуждения и практической значимости диссертационная работа Зыонг Тхи Май «Модификация сегментированных полиуретанов координационными соединениями меди» представляет собой законченную научно-квалификационную работу в области высокомолекулярных соединений, которая полностью соответствует требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям, установленным в разделе II «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24.09.2013 № 842. Автор диссертационной работы, Зыонг Тхи Май, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.7. Высокомолекулярные соединения.

На обработку персональных данных согласен.

Официальный оппонент

доктор химических наук, профессор



Амиров Рустэм Рафаэльевич

26 мая 2026 г.

Амиров Рустэм Рафаэльевич, учёная степень: доктор химических наук,

специальность: 02.00.01 – неорганическая химия

Учёное звание: профессор по кафедре неорганической химии

должность: Заведующий кафедрой неорганической химии Химического института им.

А.М. Бутлерова ФГАОУ ВО «Казанский (Приволжский) федеральный университет»

Адрес: 420018 г. Казань, ул. Кремлевская, 18

телефон: +7 (905) 024-91-74

E-mail: ramirov@kpfu.ru



Вход. № 05-8961

« 28 » 05 2026 г.

подпись

