

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу
«РАЗРАБОТКА ЭКОЛОГИЧЕСКИ ЭФФЕКТИВНОЙ ПОЛИУРЕТАНОВОЙ
ДИСПЕРСИИ ДЛЯ ВОДОСТОЙКИХ ПОКРЫТИЙ»

Мищенко Алексея Александровича на соискание ученой степени кандидата
технических наук по специальности 05.17.06 - Технология и переработка
полимеров и композитов.

Областью исследований, представленной в диссертационной работе Мищенко А.А., является разработка физико-химических основ процессов получения водных полиуретановых дисперсий для изготовления разнообразных по назначению водостойких покрытий. При этом целью исследования является достижение их экологической безопасности за счет отказа от использования вредных органических растворителей, используемых в настоящее время в подобных технологиях. Нельзя не согласиться с диссертантом в том, что эта задача является очень важной и актуальной. Так, законодательство ЕС (директива по эмиссии растворителей 1999/13/EC-SED по промышленным лакокрасочным материалам (ЛКМ), а также директива по декоративным ЛКМ 2004/42/EC-DPD) требует отказа от вредных растворных технологий в этой области. В данной работе эта задача решается использованием в водных дисперсиях линейных эластичных полиуретанов, синтезированных автором с использованием новых отечественных *DMC*-полиэфиров (технология *Double Metal Cyanide Complex Catalysts*) с различной молекулярной массой. Эта технология является новой для российской промышленности, что обуславливает новизну исследований.

Диссертация Мищенко А.А. состоит из введения, литературного обзора, характеристик объектов и методов исследования, экспериментальной части, выводов, библиографического списка из 112 наименования и приложений. Работа изложена на 144 страницах, содержит 70 рисунков и 31 таблицу.

Во введении формулируются цель и задачи работы, ее научная новизна и практическая значимость, достоверность, реализация и апробация результатов. Обоснован выбор цели диссертационной работы.

В литературном обзоре достаточно полно на основе современных источников представлена информация, касающаяся различных методов синтеза водных полиуретановых дисперсий (ПУД), стадий процессов, влияния химического состава исходных материалов и параметров процессов на структуру и свойства полиуретановых эластомеров и их дисперсий.

Далее описываются объекты и методы исследований. Разнообразие современных методов исследований: спектрофотометрических, реологических, физико-механических, динамического светорассеяния, гель-проникающей хроматографии, ИК-спектроскопии и других, а также технологические испытания обеспечили достоверность результатов и позволили автору решить поставленные задачи.

Третья и четвертая главы диссертации посвящена обсуждению результатов исследований синтеза полиуретановых предполимеров и эластомеров. Особое внимание уделено влиянию условий синтеза на молекулярные характеристики продукта на основе толуилендиизоцианат (ТДИ-80) и изофорондиизоцианат (ИФДИ) и различных полипропиленгликолей. Представляют интерес данные по оптимизации параметров процессов синтеза. Важен вывод о преимуществах новых полиуретанов (ПУ), синтезированных с использованием *DMC*-полиэфиров в сравнении с «традиционными». Далее обсуждаются результаты сравнительных исследований образцов синтезированных ПУ на основе новых *DMC*-полиэфиров с молекулярными массами от 2000 до 18000, что не достижимо для «традиционных» технологий. Для объяснения влияния химической структуры на механические свойства этих ПУ проведена оценка равновесного модуля, что позволило автору связать полученные результаты с густотой сетки поперечных связей (уравнение Муни – Ривлина), однако этот анализ не доведен до конца: не рассчитаны величины N_C .

Непонятным для меня остался сожный экстремальный характер изменения этой величины с ростом ММ полиэфира с максимумом при ММ =4000.

В пятой главе автор представляет результаты исследования технологии получения водных дисперсий полиуретановых эластомеров на основе новых отечественных *DMC*-полиэфиров, включая стадии синтеза гидрофилизированных полиуретановых предполимеров и синтеза водных полиуретановых дисперсий, формирование пленок ПУ. В первой части главы анализируются временные зависимости изменения структуры и свойств предполимера, гидрофилизированного диметилпропионовой кислотой (ДМПК). Установлено ее оптимальное содержание в системе. Представляют интерес результаты исследования и анализ формирования коллоидной структуры водных ПУД, а также данные о взаимном влиянии ее изменения и изменения структуры ПУ под действием удлинителей цепи (1,4-бутандиола и диаминов).

В заключении подробно анализируются результаты практического использования результатов диссертационной работы и разработанной автором водной экологически безопасной полиуретановой дисперсии. Использование результатов этих исследований позволило реализовать предложенную технологию в промышленных условиях при изготовлении опытной партии ПУД и ее использовании, что подтверждается соответствующими техническими актами.

Следует отметить, что выбранные автором объекты и методики достаточно полно характеризуют исследуемые полимерные системы, поэтому данная диссертационная работа является законченной научной работой, в которой содержится решение задач в области технологии переработки полимеров и полимерных композиций. В ней содержатся конкретные рекомендации по внедрению результатов исследований в производство, что очень важно для технологической диссертационной работы.

Однако, по моему мнению, следует отметить некоторые недостатки изложения:

- изложение научной новизны требует более глубокого раскрытия научных достижений автора;
- недостаточно раскрыты причины сильного различия молекулярных масс и механических свойств ПУЭ с одинаковыми по длине «традиционными» и *DMC* полиэфирными сегментами;
- непонятным осталось резкое экстремальное изменение плотности сетки в ПУЭ с различной молекулярной массой полиэфирной части, полученное с использованием уравнения Муни-Ривлина, при том, что содержание жестких изоцианатных сегментов поддерживалось постоянным во всех образцах;
- отсутствуют сведения об адгезионных характеристиках ПУ покрытий, в то же время прочность при растяжении и относительное удлинение при разрыве, недостаточно характеризуют свойства покрытий;

Хотя выводы, сделанные диссертантом на основании проведенных исследований, обоснованы и аргументированы, к некоторым выводам есть замечания:

- вывод 1 лишь констатирует достижение цели работы, без раскрытия сущности результатов, полученных автором;
- вывод 2 скорее имеет отношения к полиуретановым эластомерам, полученным по растворной технологии, а не к водным полиуретановым дисперсиям. Это касается также вывода о влиянии молекулярной массы полиола на механический гистерезис в полиуретановых эластомерах.
- в выводах не освещены интересные результаты исследования кинетики протекания химических процессов синтеза и постотверждения, формирования коллоидной структуры ПУД и ряд других.

Можно отметить некоторые неточности в изложении материала, например: «уширение пика ММР на хроматограмме» (с. 67); «среднечисловая ММ была выше 30-32 000» (с. 68); «Лапрол-200Д» (с. 79); «увеличение междоменного пространства вследствие роста ММ мягких сегментов» (с. 79); « $\lambda=0,6$ » (с. 82); «на хроматограмме представлена смесь предполимеров,

состоящая из четырех пиков» (с. 92); «выделение мелких кристаллов при достаточно долгом и медленном охлаждении нейтрализованного предполимера» (с. 102). К недостаткам можно отнести отсутствие на графиках указания интервалов отклонений экспериментальных результатов (особенно это важно для результатов прочностных измерений), не указаны номера ГОСТ всех стандартных испытаний. Подписи под рисунками не всегда полностью раскрывают условия проведения эксперимента (например, рис. 3.9, 4.5, 5.3, 5.4, 5.7), хроматограммы трудно сравнивать, так как отсутствуют оси на графиках.

Однако указанные выше недостатки не являются по нашему мнению принципиальными и подвергающимися сомнению новизну, достоверность и практическое значение полученных автором результатов. Разработанные автором рецептуры водных ПУД, синтезированных на основе новых отечественных *DMC*-полиэфиров, и его технологические решения имеют не только большое практическое значение, но и успешно реализованы при участии автора в производстве водозащитного покрытия тканей, текстильных перчаток, в качестве связующего для печатных пигментных красок и клея для упаковки. Подана заявка на патент.

Диссертация насыщена иллюстративным материалом и соответствует требованиям, предъявляемым к диссертационным работам на соискание степени кандидата технических наук. Автореферата и публикации (3 статьи, 5 тезисов докладов) достаточно полно раскрывают содержание диссертации.

Диссертация Мищенко А.А. соответствует паспорту специальности 05.17.06 – Технология и переработка полимеров и композитов по формуле специальности, так как в ней исследуются синтетические гетероцепные полимеры (линейные полиуретаны), физико-химических свойства материалов, молекулярно-массовых характеристик, коллоидных свойств в зависимости от состава композиций, а также по области исследований, которые включают технологические процессы синтеза синтетических полимеров в растворе и суспензии для покрытий и экологические проблемы технологии синтеза полимеров и изготовления изделий из них.

Таким образом, несмотря на указанные замечания, диссертационная работа Мищенко А.А. соответствует требованиям к диссертациям на соискание ученой степени кандидата технических наук п. 9 «Положения о присуждении ученых степеней» (Постановление Правительства РФ от 24 сентября 2013 года № 842), так как она является научной квалификационной работой, в которой изложены новые научно обоснованные технологические разработки и решения по реализации процессов полиуретановых технологий, а также решены научные и практические задачи, имеющие существенное значение для развития полимерного материаловедения и технологии экологически безопасных лакокрасочных полимерных материалов, а автор рассмотренной диссертации Мищенко Алексей Александровича заслуживает присвоения ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.17.06 – Технология и переработка полимеров и композитов.

Официальный оппонент,

Профессор кафедры химии и технологии переработки пластмасс и полимерных композитов Московского государственного университета тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова (МИТХТ),

профессор, доктор технических наук,

тел.499-246-46-60, E-mail: markovan@bk.ru

МИТХТ: 119571, Москва, пр. Вернадского, 86

Марков А.В.

Подпись Маркова А.В. заверяю.

Ученый секретарь МИТХТ, доцент



Ефимова Ю.А.