

## **ОТЗЫВ**

официального оппонента на диссертацию

**Власова Руслана Романовича**

на тему: «**Полиуретан-полиизоциануратные пенопласты с повышенной тепло- и огнестойкостью**», представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 2.6.11. Технология и переработка синтетических и природных полимеров и композитов

Диссертационная работа Власова Р.Р. представляет собой завершенное научное исследование, выполненное на актуальную тему и отличающееся внутренним единством и последовательностью изложения материала.

### **Актуальность темы диссертационной работы**

Возрастающие требования к безопасности и энергоэффективности в сфере строительства и иных отраслях промышленности обуславливают устойчивый спрос на высокоэффективные теплоизоляционные материалы. Среди обширного ассортимента полимерных теплоизоляторов особое место занимают жесткие полиуретан-полиизоциануратные пенопласты, главным конкурентным преимуществом которых является присутствие в структуре макромолекул термостабильных изоциануратных циклов, придающих материалу повышенную огнестойкость.

Однако, несмотря на успешный многолетний опыт промышленного выпуска и применения полиуретан-полиизоциануратных пенопластов, потенциал улучшения их эксплуатационных характеристик за счет целенаправленного регулирования химического строения полимерной матрицы реализован далеко не полностью. Ключевая проблема заключается в том, что формирование пространственно-сшитой структуры пен представляет собой сложный многостадийный процесс, в рамках которого помимо целевых реакций образования уретановых и изоциануратных групп, протекает ряд побочных взаимодействий. Образующиеся при этом аллофанатные и карбодиимидные фрагменты, а также остающиеся несвязанными изоцианатные группы, влияют на итоговые свойства материала; данный вопрос крайне поверхностно отражен в существующей на сегодняшний день научной литературе. Отсутствие надежных аналитических методик для мониторинга данных процессов сдерживало развитие научно обоснованных подходов к оптимизации составов данных полимеров.

Кроме того, недостаточно изученным остается вопрос о влиянии характеристик полиольной композиции на эффективность конверсии изоцианата в изоцианурат и, как следствие, на уровень тепло- и огнестойкости получаемых пенопластов. Данные параметры во многом определяют

мобильность реакционной среды на ранних стадиях вспенивания и могут служить эффективным рычагом управления структурой полимера.

Также нельзя не отметить перспективность получения композиционных полиуретан-полиизоциануратных пенопластов. Введение мелкодисперсных наполнителей, в особенности углеродных нанотрубок и наноглин, открывает дополнительные возможности для армирования тяжёлых ячеек, снижения среднего размера ячеек и, как результат, улучшения комплекса физико-механических и теплофизических свойств. Тем не менее, данные о совместном влиянии модифицированных углеродных нанотрубок и мелкодисперсных глин на характеристики полиуретан-полиизоциануратных пен в научной литературе практически не представлены.

С учетом изложенного, диссертационное исследование Власова Р.Р., направленное на разработку методов количественного контроля вторичных химических процессов в полиуретан-полиизоциануратных пенопластах, установление роли состава каталитических систем и полиольной композиции, а также на создание нанокomпозиционных пен с повышенными физико-механическими и теплофизическими показателями, является, несомненно, своевременным и **актуальным**. Результаты работы вносят существенный вклад в развитие физико-химических основ технологии пенополиуретанов и формируют базу для проектирования материалов с заданным уровнем эксплуатационной надежности.

### **Степень обоснованности и достоверности научных положений, выводов и рекомендаций, сформулированных в диссертации**

Высокий уровень обоснованности и достоверности научных положений, выводов и практических рекомендаций, представленных в диссертации Власова Р.Р., обеспечен качественно выстроенной методологией исследования, использованием взаимодополняющих физико-химических методов анализа и значительным объемом воспроизводимых экспериментальных данных. Достоверность полученных данных подтверждается использованием широкого перечня стандартизированных методик, применением современного оборудования, разработкой и тщательной валидацией авторских методик количественного анализа, хорошей воспроизводимостью результатов при неоднократном повторении экспериментов и их статистической обработкой.

Сделанные автором выводы являются логическим следствием полученных экспериментальных данных, внутренне непротиворечивы и согласуются с современными представлениями о химии и технологии полиуретановых материалов.

Дополнительным свидетельством достоверности работы служит ее всесторонняя апробация. Содержание работы в полной мере отражено в 8

статьях в журналах, рекомендованных ВАК, 5 статьях в журналах, индексируемых в международных базах данных Web of Science и Scopus, а также 20 тезисах докладов на конференциях различного уровня. Полученные результаты имплементированы в промышленности, что подтверждено актами о внедрении. Указанное подтверждает признание полученных результатов научной общественностью и их соответствии требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям.

### **Научная новизна исследования**

1. Количественно исследованы процессы образования аллофанатных, карбодиимидных и изоциануратных групп в ходе синтеза и эксплуатации полиуретан-полиизоциануратных пенопластов. Установлено, что доля изоцианатных групп аккумулируется в непрореагировавшем состоянии и в форме продуктов вторичных химических реакций. Впоследствии остаточный изоцианат расходуется в ходе процессов образования изоциануратных и мочевиновых групп. Выявленные закономерности легли в основу предложенных подходов к целенаправленному созданию полиуретан-полиизоциануратных пен с максимально увеличенным содержанием термически стабильных изоциануратных структур.
2. Определены количественные соотношения, описывающие влияние параметров рецептуры (величина изоцианатного индекса, состав катализатора и полиола) на степень превращения изоцианатных групп в изоцианурат. Фактически, данный эффект реализуется посредством регулирования глубины и скорости протекания процессов пространственного сшивания полимерной матрицы. Продемонстрировано, что возрастание концентрации изоциануратных циклов в изученных интервалах приводит к повышению прочности и огнестойкости получаемых пен.

### **Значимость для науки и практики полученных автором результатов**

**Теоретическая значимость** выполненного исследования состоит в углублении и систематизации научных представлений о химических процессах, сопровождающих формирование и термическое старение полиуретан-полиизоциануратных пенопластов. Полученные автором на основе применения оригинальных ИК-спектроскопических методик количественные данные о распределении изоцианатных групп между целевыми и побочными продуктами реакций, а также установленные закономерности влияния параметров рецептуры на данный баланс представляют существенный интерес и обладают высокой значимостью.

**Практическая значимость** диссертационной работы подтверждается актами о внедрении. Полученные данные были успешно использованы при создании

промышленных композиций, применяемых для выпуска теплоизоляционных материалов. Автором разработан нанокomпозиционный пенопласт, характеризующийся повышенными прочностными и теплоизоляционными свойствами.

### **Общая характеристика диссертации**

Структура диссертации традиционна и включает введение, 3 главы, заключение и библиографический список из 353 наименований. Общий объем работы составляет 224 страницы машинописного текста, содержит 83 рисунка, 47 таблиц и 3 приложения.

Во **введении** диссертантом дано развернутое обоснование актуальности выбранного направления, четко определены цель и исследовательские задачи, охарактеризованы элементы научной новизны, теоретическая и практическая значимость полученных результатов, а также приведены положения, выносимые на защиту.

**Первая глава** носит обзорно-аналитический характер. В ней всесторонне рассмотрены современные представления о химии полиуретанов, механизмах тримеризации изоцианата и сопутствующих вторичных превращениях, а также проанализирован опыт применения наноразмерных наполнителей для модификации полиуретановых материалов. Проведенный анализ литературных источников позволил автору выявить недостаточно исследованные аспекты и на этой основе сформулировать направления собственных экспериментальных изысканий.

**Вторая глава** содержит подробное описание исходных веществ, методик синтеза, а также используемого оборудования и процедур. Особого внимания заслуживает разработанный автором **оригинальный** комплекс методик количественного ИК-спектроскопического определения изоциануратных, аллофанатных, карбодиимидных и остаточных изоцианатных групп с использованием полосы  $1600\text{ см}^{-1}$  в качестве внутреннего стандарта. Тщательная проработка методической части обеспечивает надежность полученных данных.

**Третья глава** является ключевой и посвящена изложению и обсуждению экспериментальных результатов. В первом ее разделе представлены количественные данные о содержании продуктов первичных и вторичных химических реакций в составе полиуретан-полиизоциануратных пенопластов в зависимости от изоцианатного индекса, условий и времени выдержки материалов. Второй раздел освещает влияние природы катализаторов тримеризации на состав и прочностные характеристики пенопластов. В третьем разделе анализируется роль характеристик полиольной составляющей (функциональности, эквивалентной молекулярной

массы) в формировании структуры и свойств пен. Четвертый раздел посвящен исследованию поведения пенопластов в условиях длительного высокотемпературного воздействия, моделирующего экстремальный эксплуатационный режим. В пятом разделе представлены характеристики разработанных композиционных пенопластов, модифицированных малыми добавками углеродных нанотрубок, наноглин и их комбинациями; продемонстрировано улучшение прочностных, теплоизоляционных и огнезащитных свойств полученных материалов.

**Заключение** содержит итоговые выводы, которые логически вытекают из представленного экспериментального материала и полностью соответствуют сформулированным задачам исследования.

#### **Основные замечания и вопросы по работе:**

1. Автором предложена методика количественного определения вторичных продуктов в составе полиуретан-полиизоциануратных пенопластов. Насколько корректно использование данного подхода для композиционных пен, содержащих наноразмерные наполнители, которые могут вносить дополнительные искажения в спектральную картину?
2. В работе исследовано влияние функциональности и эквивалентной молекулярной массы полиольной композиции на конверсию изоцианата в изоцианурат. При этом все использованные полиолы являлись оксипропилированными производными. Сохранятся ли выявленные закономерности при переходе к полиэфирам на основе оксиэтилированных продуктов или к сложным полиэфирам?
3. При определении оптимальной концентрации нанонаполнителей автор установил, что максимальный прирост свойств достигается при содержании 0,05% масс. углеродных нанотрубок и 0,2% масс. наноглин. Проводилась ли оценка экономической целесообразности введения таких добавок с учетом их относительно высокой стоимости и достигаемого прироста эксплуатационных характеристик?
4. При получении нанокомпозиционных пенопластов автор использовал ультразвуковое диспергирование наполнителей в изоцианатном компоненте. Учитывая, что углеродные нанотрубки обладают высокой теплопроводностью, не наблюдалось ли локального перегрева реакционной смеси в процессе ультразвуковой обработке, способного инициировать протекание нежелательных побочных процессов?

Приведенные выше замечания и комментарии носят в большинстве случаев дискуссионный характер, не затрагивают сути и основных выводов работы и не отражаются на общей положительной оценке диссертации.

Автореферат полностью отражает содержание диссертации, которая является завершённым научным исследованием, обладающим всеми необходимыми элементами, в том числе включая актуальность, достоверность, новизну, научную и практическую значимость результатов.

**Заключение о соответствии диссертации критериям, установленным Положением о порядке присуждения ученых степеней**

Диссертационное исследование Власова Руслана Романовича на тему «Полиуретан-полиизоциануратные пенопласты с повышенной тепло- и огнестойкостью» является целостной научно-квалификационной работой, в рамках которой успешно решена актуальная задача, имеющая существенное значение для развития технологии полимерных пеноматериалов. Соискателем выполнен значительный объем изысканий, позволяющих не только количественно охарактеризовать баланс целевых и побочных химических процессов при синтезе полиуретан-полиизоциануратных пен, но и установить роль параметров полиольной композиции и природы катализаторов в формировании изоциануратных структур. Кроме того, автором предложены и обоснованы составы нанокomпозиционных пен, отличающихся улучшенными характеристиками.

Полученные результаты характеризуются научной новизной и практической востребованностью. Достоверность сформулированных положений и выводов обеспечена применением комплекса современных физико-химических методов, воспроизводимостью экспериментальных данных и их согласованностью с литературой. Материалы диссертации прошли широкую апробацию на конференциях различного уровня, в достаточной мере опубликованы в ведущих рецензируемых журналах и внедрены в промышленности, что документально подтверждено актами о внедрении.

Диссертационная работа Власова Р.Р. по своему содержанию соответствует паспорту специальности 2.6.11. Технология и переработка синтетических и природных полимеров и композитов (в пунктах 2, 4, 6). В целом диссертация является законченной научно-квалификационной работой, в которой решена актуальная задача, имеющая существенное значение для развития технологии полиуретановых материалов.

С учетом вышеизложенного, диссертация Власова Руслана Романовича по своей актуальности, степени научной новизны, глубине проработки материала, теоретической и практической значимости достигнутых результатов полностью удовлетворяет требованиям пункта 9 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. №842 (в

актуальной редакции), предъявляемым к работам на соискание ученой степени кандидата наук, а ее автор, Власов Р.Р., заслуживает присуждения искомой степени кандидата химических наук по специальности 2.6.11. Технология и переработка синтетических и природных полимеров и композитов.

Официальный оппонент, кандидат химических наук (05.17.06 – Технология переработки полимеров и композитов), доцент кафедры физической химии и высокомолекулярных соединений Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Чувашский государственный университет им. И.Н. Ульянова», доцент.

Адрес места работы: 428015, г. Чебоксары, Московский пр.-т, д. 19 (корпус "О"), Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Чувашский государственный университет им. И.Н. Ульянова».

Тел.: +7 (8352) 45-24-68, +7-917-657-59-63; E-mail: [6109109@mail.ru](mailto:6109109@mail.ru)

Я, Кузьмин Михаил Владимирович, даю согласие на обработку моих персональных данных, связанную с защитой диссертации и оформлением аттестационного дела Власова Руслана Романовича.



Михаил Владимирович Кузьмин

Подпись М.В. Кузьмина заверяю:

Подпись руки *Кузьмина М.В.*  
заверяю  
Начальник отдела делопроизводства  
ФГБОУ ВО «ЧГУ им. И.Н. Ульянова»  
*И.А. Гордеева*  
10 06 20 26

Вход. № 05-9037  
« 11 » 06 20 26 г.  
подпись *Гордеева*