

ОТЗЫВ

официального оппонента

на диссертационную работу Дулмаева Сергея Эдуардовича «**Полиуретаны на основе аминоэфиров борной кислоты для первапорационных мембран**», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.7. Высокомолекулярные соединения (химические науки)

Представленная диссертационная работа Дулмаева Сергея Эдуардовича посвящена разработке способов модификации химической и надмолекулярной структуры аминоэфиров борной кислоты с целью получения паропроницаемых и первапорационных полиуретановых мембран с необходимыми физико-механическими и транспортными характеристиками.

Актуальность темы. Пervaпорационные мембраны находят широкое применение и могут использоваться при решении различных задач по разделению смесей жидкостей, обезвоживанию жидких веществ и растворителей. В этом плане промышленное применение находят полимерные материалы, отличающиеся высоким комплексом свойств по разделительной способности, производительности и стабильности. Ограничения в использовании первапорационных мембран в промышленности связаны в основном с их низкими показателями по пропускной способности. Решение данной задачи требует разработки новых полимеров, обладающих высокими диффузионными характеристиками. Полиуретановые материалы, как класс полимеров, обращают на себя особый интерес в связи с широкими возможностями синтеза, методами модификации структур полимеров и технологичностью. Варьирование химического строения и состава синтезируемых полиуретанов, количества функциональных групп и их природы является эффективным способом управления процессами молекулярной сборки, диффузионных свойств, и влияет на качество первапорационного разделения.

Диссертационная работа Дулмаева С.Э. посвящена данной **актуальной теме**, а именно, синтезу полиуретанов на основе аминоэфиров борной кислоты (АЭБК) для их использования в качестве селективного слоя первапорационных мембран.

Структура и содержание диссертации. Диссертационная работа изложена на 122 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 52 рисунка и 17 таблиц.

Анализ содержания работы.

Первая глава представляет собой аналитический обзор литературы, в начале которого приведены сведения о борорганических соединениях и полиолах, которые благодаря своим уникальным свойствам нашли применение в нефтевытесняющих композициях, катализе, пористых и медицинских материалах, полимерных электролитах и в качестве основы для синтеза разветвленных материалов. Рассмотрены борорганические полиолы, содержащие в составе основной цепи фрагменты борной кислоты. Также приведены примеры более сложных соединений, в которой бор является структурным элементом полиолов для синтеза полиуретанов. В данной главе рассмотрены особенности диффузионных характеристик материалов и факторы, способствующие массопереносу через полимерные материалы. Приведены подробные сведения о процессе первапорации и

рассмотрены результаты первапорационного обезвоживания спиртов и некоторых других смесей с применением полимерных мембран различных классов.

Вторая глава посвящена описанию методик синтеза АЭБК и аддуктов, являющихся продуктами взаимодействия эпоксидной смолы ЭД-20 с диэтаноломином (ДЭА), моноэтаноломином (МЭА) и полиэдральным октаглицидилсилесквioxаном (Gl-POSS). Описаны методы использованных для изучения характеристик АЭБК и полиуретанов на их основе (АЭБК-ПУ) спектральных, физико-механических и термических исследований. Эксперименты по первапорационному обезвоживанию водных растворов спиртов проводилось на экспериментальной установке, принцип работы которой изложен в диссертации.

В третьей главе представлены основные результаты, полученные автором. Обсуждение диссертационной работы разделено на 3 части. *В первом разделе* данной главы приведены схемы синтеза аддуктов и их взаимодействия с АЭБК. Показано, что связи В-ОН, присутствующие в составе АЭБК, могут взаимодействовать с терминальными гидроксильными группами соседних АЭБК, образуя борат-анионы. Установлено необычное для реакции уретанообразования уменьшение активности ассоциированных гидроксильных групп в составе АЭБК при взаимодействии с изоцианатными группами. С использованием метода динамического светорассеяния и вискозиметрии изучены особенности межмолекулярного взаимодействия молекул АЭБК. Показано, что аддукты, встроенные в структуру АЭБК создают стерические затруднения, приводящие к частичному разрушению ассоциативных взаимодействий. В результате уменьшаются размеры кластеров и понижается вязкость образцов, а изменение строения АЭБК оказывает значительное влияние на физико-механические и физико-химические свойства модифицированных АЭБК-ПУ.

Во втором разделе третьей главы исследованы полиуретановые материалы на основе полиуретанов, полученных с использованием модифицированных аминокэфиров борной кислоты. Установлено, что введение даже малых количеств аддуктов в состав АЭБК приводит к существенному повышению коэффициента паропроницаемости синтезированных с их использованием полиуретанов. Установленный эффект объясняется разрыхлением макромолекулярной упаковки полиуретанов за счёт уменьшения вклада ассоциативных взаимодействий при формировании полимерной матрицы. Вследствие уменьшения роли ассоциативных взаимодействий изменяется также характер проявления кривых напряжение – деформация и снижается прочность полиуретанов. Методами ТМА и ДМА было изучено термомеханическое поведение полученных полиуретанов. В результате было показано отсутствие корреляции между температурой стеклования и коэффициентом паропроницаемости полиуретанов.

В третьем разделе третьей главы приводятся результаты исследований, связанных с обезвоживанием водных растворов этанола и изопропанола с применением первапорационных мембран, селективный слой которых изготовлен на основе разработанных полиуретановых материалов. Показано, что использование аддуктов в синтезе АЭБК является эффективным способом повышения пропускной способности мембраны и увеличения первапорационного сепарационного индекса.

В заключении диссертации содержатся 5 выводов, которые являются обоснованными и достоверными, и полностью соответствуют поставленным задачам.

Научная новизна диссертационной работы основана на модификации разветвленной структуры АЭБК бифункциональными и трехфункциональными

аддуктами, полученными с использованием диглицидилового эфира 4,4'-дигидрокси-2,2-дифенилпропана, моноэтаноламина, диэтаноламина и полиэдрального олигомерного октаглицидилсилсесквиоксана. Установлено, что молекулы АЭБК существуют в виде кластеров, а внедрение в структуру АЭБК объёмных заместителей приводит к частичному разрушению ассоциативных взаимодействий, уменьшению размеров кластеров и разрыхлению плотной упаковки соответствующих АЭБК-ПУ. В результате ассоциативных взаимодействий гидроксильных групп в объёме АЭБК-ПУ формируются водопроницаемые каналы, приводя к росту паропроницаемости и первапорационных характеристик полиуретановых мембранных материалов. **Теоретическая значимость работы** состоит в направленном влиянии на надмолекулярную организацию АЭБК и полиуретанов на их основе путем создания стерических затруднений объёмными заместителями в разветвленной структуре. **Практическая значимость работы** заключается в получении высокопроизводительных полиуретановых первапорационных мембран с высоким комплексом свойств.

Достоверность результатов, полученных в диссертационной работе Дулмаева С.Э., и обоснованность выводов исследований подтверждается многократным воспроизведением экспериментов по синтезу АЭБК и их модификаций, 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 работы было опубликовано 18 научных статей, из которых 5 статей рекомендованы ВАК РФ для размещения материалов диссертаций, 2 статьи индексируются в системе WoS (обе из них Q1), получен 1 патент РФ.

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 Синтез олигомеров, в том числе специальных мономеров, связь их строения и реакционной способности. Разработка новых и усовершенствование существующих методов синтеза полимеров и полимерных форм.

п. 3. В части Основные признаки и физические свойства линейных, разветвленных, в том числе сверхразветвленных, и сетчатых полимеров, их конфигурация (на уровнях: звена, цепи, присоединения звеньев, присоединения блоков) и конформация. Роль межфазных границ. Надмолекулярная структура и структурная модификация полимеров.

В качестве замечаний и пожеланий можно отметить следующее:

1. В качестве полиольной составляющей в реакции уретанообразования используется АЭБК, а в качестве изоцианатной составляющей выбран ароматический полиизоцианат, являющийся разветвлённым производным дифенилметандиизоцианата. Однако, в экспериментальной части нет обоснования выбора соотношения этих компонентов, использованного для синтеза полиуретанов.

2. Автору следовало бы проводить сравнение первапорационных характеристик полиуретановых мембран, синтезируемых с использованием АЭБК с

мембранами, в которых селективный слой по своей природе также является полиуретановым.

3. Не указана концентрация систем при измерении размеров частиц с использованием динамического светорассеяния и индекс полидисперсности (рис. 3.14-3.16). Отсюда не понятно, влияет ли концентрация систем на их распределение по размерам и агрегацию.

4. В заключении работы сделан вывод о гидролитической устойчивости мембран. Известно, что гидролитическая устойчивость боратов зависит от pH, и при pH более 8-9 они гидролизуются. Какая pH использованной разделяемой среды?

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

6. ТГА кривые недостаточно хорошо описаны, следовало бы привести температуры потери 5% и 10% массы.

7. Как доказывалось несимметричное строение синтезированного аддукта ЭМД (стр.64), не было ли при этом зафиксировано образование симметричных аддуктов ЭД-20 с двумя МЭА (ЭМ) или с двумя ДЭА (ЭД)?

8. Имеются также замечания по оформлению работы. Так, схемы химических реакций и формулы химических соединений написаны разными шрифтами и размерами. Аббревиатуры, приведенные в таблицах 1.1–1.7 не приведены в списке принятых сокращений. Частично дублируются данные, приведённые в таблицах 3.8 и 1.2. В подписях к рисункам 3.33 и 3.34 допущена ошибка так как подписи совпадают. Кроме того встречаются стилистические ошибки и опечатки.

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 Дулмаева С.Э. 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 ^{11}B ЯМР и ИК-спектроскопия, динамическое светорассеяние, вискозиметрия, методы термогравиметрического, термомеханического и динамического механического анализа.

На основании вышеизложенного можно заключить, что по своей научной новизне, актуальности и достоверности полученных результатов, уровню их обсуждения и практической значимости диссертационная работа Дулмаева Сергея Эдуардовича «Полиуретаны на основе аминоэфиров борной кислоты для первапорационных мембран» 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, Дулмаев Сергей Эдуардович, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.7. Высокомолекулярные соединения.

На обработку персональных данных согласна.

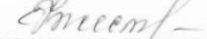
Официальный оппонент

доктор химических наук, профессор  Амирова Лилия Минахмедовна
25 марта 2024 г.

Амирова Лилия Минахмедовна, учёная степень: доктор химических наук,
специальность: 05.17.06 - технология и переработка полимеров и композитов
Учёное звание: профессор по кафедре материаловедения и технологии материалов
должность: ведущий научный сотрудник научно-исследовательской лаборатории № 6
Научно-образовательного центра «Центр композиционных технологий» федерального
государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования
«Казанский национальный исследовательский технический университет им. А.Н.
Туполева - КАИ»
Адрес: 420111 г. Казань, ул. Карла Маркса, 10
телефон: +7 (906) 111-32-29
E-mail: amirovaliliyam@mail.ru

Подпись Л.М. Амировой заверяю

Учёный секретарь КНИТУ им. А.Н. Туполева – КАИ

кандидат исторических наук  Жестовская Фарида Ахатовна

Подпись Жестовской Ф.А.
заверяю. Документовед ФФ
25.03.2024г.



Вход. № 05-79 24
«27» 03 2024
подпись 