

Заключение диссертационного совета 24.2.312.09, созданного на базе федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Казанский национальный исследовательский технологический университет», Министерство науки и высшего образования Российской Федерации по диссертации на соискание ученой степени кандидата наук

аттестационное дело № _____

решение диссертационного совета 18 июня 2025 г. № 16

Кириллову Александру Анатольевичу, гражданину Российской Федерации, ученой степени кандидата технических наук.

Диссертация «Лакокрасочные материалы на основе полиметилфенилсилоксановой смолы и силилуретановых олигомеров» 2.6.11. Технология и переработка синтетических и природных полимеров и композитов принята к защите 31.03.2025 (протокол заседания № 11) диссертационным советом 24.2.312.09, созданным на базе федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Казанский национальный исследовательский технологический университет» (ФГБОУ ВО «КНИТУ»), Министерство науки и высшего образования Российской Федерации (420015, Казань, ул. Карла Маркса, 68, приказ Минобрнауки России о создании совета №1351/нк от 24.10.2022).

Соискатель Кириллов Александр Анатольевич, 19 сентября 1984 года рождения, в 2007 году окончил федеральное государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Чувашский государственный университет имени И.Н. Ульянова» по направлению подготовки направлению «Охрана окружающей среды и рациональное использование природных ресурсов». В 2024 году окончил аспирантуру «Чувашского государственного университета имени И.Н. Ульянова». В настоящее время работает в должности младшего научного сотрудника на кафедре физической химии и высокомолекулярных

соединений химико-фармацевтического факультета Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Чувашского государственного университета имени И.Н. Ульянова», Минобрнауки России.

Диссертация выполнена в Федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Чувашский государственный университет имени И.Н. Ульянова», Минобрнауки России.

Научный руководитель – доктор химических наук, Кольцов Николай Иванович, ФГБОУ ВО «Чувашский государственный университет имени И.Н. Ульянова», кафедра физической химии и высокомолекулярных соединений, профессор.

Официальные оппоненты:

Чухланов Владимир Юрьевич, доктор технических наук, профессор, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Владимирский государственный университет имени Александра Григорьевича и Николая Григорьевича Столетовых», кафедра химии Института биологии и экологии, профессор.

Сеничев Валерий Юльевич, кандидат технических наук, «Институт технической химии Уральского отделения Российской академии наук – филиал Федерального государственного бюджетного учреждения науки Пермского федерального исследовательского центра», лаборатория полимерных материалов, заведующий лабораторией дали положительные отзывы на диссертацию.

Ведущая организация – Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования, «Казанский национальный исследовательский технический университет имени А.Н. Туполева – КАИ», г. Казань, в своем положительном отзыве, подписанном Галимовым Энгелем Рафиковичем, доктором технических наук, профессором, заведующим кафедрой материаловедения, сварки и производственной безопасности, указала, что диссертация Кириллова Александра Анатольевича является научно-квалификационной работой, в

которой содержится решение важной практической задачи по разработке термостойких лакокрасочных материалов на основе модифицированной полиметилфенилсилоксановой смолы и силилуретановых олигомеров с повышенными физико-механическими и адгезионными свойствами, имеющей существенное значение для развития страны, что соответствует требованиям п. 9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24.09.2013 г. № 842, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук, а её автор заслуживает присуждения учёной степени кандидата технических наук по специальности 2.6.11. Технология и переработка синтетических и природных полимеров и композитов.

Соискатель имеет 12 опубликованных работ, все по теме диссертации, общим объемом 4,85 печ. л. (личный вклад соискателя 78%), из них 3 статьи в рецензируемых отечественных научных изданиях из списка, рекомендованного Высшей аттестационной комиссией Российской Федерации для размещения материалов диссертаций, 1 патент Российской Федерации 8 тезисов докладов в сборниках материалов международных и всероссийских научных конференций.

В работах соискателя приведены результаты по синтезу кремнийуретансодержащих олигомеров на основе полиметилфенилсилоксановой смолы и изучено влияние акриловых пленкообразующих на свойства кремнийорганических лаковых покрытий.

Диссертация не содержит недостоверных сведений об опубликованных соискателем ученой степени работах. В диссертационной работе отсутствует заимствованный материал без ссылки на автора или источник заимствования, а также результаты научных работ, выполненных соискателем в соавторстве, без ссылок на соавторов.

Наиболее значимые работы по теме диссертации:

1. Кириллов, А.А. Влияние акриловых пленкообразующих на свойства кремнийорганических лаковых покрытий // А.А. Кириллов, М.В. Кузьмин, Н.И. Кольцов // Лакокрасочные материалы и их применение – 2023. – №

2. Кириллов, А.А. Синтез и характеристика кремнийуретансодержащих олигомеров на основе полиметилфенилсилоксановой смолы / А.А. Кириллов, А.Б. Васильев, М.С. Илларионова, М.В. Кузьмин, Н.И. Кольцов // Бутлеровские сообщения. – 2023. – Т. 76. – №12. – С. 159-166 (K2).

На диссертацию и автореферат поступили отзывы от: д.х.н. Митрасова Юрия Никитича, профессора кафедры естественнонаучного образования Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Чувашский государственный педагогический университет им . И. Я . Яковлева» (г. Чебоксары), к.т.н. Астапова Алексея Николаевича, доцента кафедры «Перспективные материалы и технологии аэрокосмического назначения», Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Московский авиационный институт (национальный исследовательский университет)», (г.Москва), к.т.н. Новоточиновой Екатерины Алексеевны старшего научного сотрудника расчётного отдела и старшего научного сотрудника отдела малотоннажной химии Малеева Антона Сергеевича АО «Научно-исследовательский институт полимерных материалов» (г. Пермь), к.т.н. Курбатова Алексея Сергеевича, старшего научного сотрудника отдела механики адаптивных композиционных материалов и систем, Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт прикладной механики Российской академии наук (г. Москва), к.т.н. Моронцева Александра Алексеевича, научного сотрудника Лаборатории 10 «Кремнийорганических и углеводородных циклических соединений» Федерального государственного бюджетного учреждения науки Ордена Трудового Красного Знамени Института нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева Российской академии наук (г. Москва).

Все отзывы положительные. В отзывах отмечено, что результаты работы Кириллова А.А. вносят существенный вклад в развитие химии кремнийорганических полимеров. Большое внимание в исследовании уделено созданию лакокрасочных материалов и покрытий с высокими

эксплуатационными характеристиками на основе модифицированных кремнийорганических полимеров.

В качестве основных вопросов и замечаний по содержанию автореферата отмечено:

1) Диссертанту желательно было бы сравнить свойства разработанных лакокрасочных материалов со свойствами других силилорганических лакокрасочных материалов, не ограничиваясь сравнением свойств с известным материалом КО-868. (Митрасов Ю.Н.);

1) В работе предлагается ограниченный перечень методов исследования синтезируемых продуктов. Так, помимо ^1H ЯМР для установления структуры кремнийорганических соединений целесообразно было бы использовать ЯМР на ядрах ^{29}Si . При исследовании термостойкости и жаростойкости рассматриваемых химических соединений и материалов целесообразно привлекать методы термогравиметрического анализа. 2) Для оптимизации процесса синтеза ПМФС стоило использовать гель-проникающую хроматографию с внутренним стандартом и/или калибровкой. Как вариант, провести измерение средневязкостной молекулярной массы ПМФС и продуктов ГТФК ПМФС с диизоцианатами. Ввиду того, что затруднительно сопоставить величину вязкости раствора разветвленного полимера с его молекулярной массой, сложно проанализировать и дать оценку экспериментальным данным, приведенным в табл. 1 и табл. 4. 3) Из результатов, приведенных в табл. 4, сложно сделать вывод о причинах различия в данных по времени отверждения (высыхания), а также о механизме отверждения СУО. (Астапов А.Н.);

1) Недостаточно экспериментальных данных по механизму и кинетике отверждения силилуретановых производных. 2) Затруднительно оценить влияние концентрации диспергатора на размер частиц наполнителя (рис. 25), так как микрофотографии представлены без линейной шкалы. 3) Отсутствует анализ конкурентных преимуществ полученных продуктов по сравнению с существующими зарубежными аналогами. (Курбатов А.С.);

1) Недостаточно подробно рассмотрены долговременные

эксплуатационные свойства покрытий в агрессивных средах. 2) Целесообразно было бы изучить влияние наноразмерных наполнителей на термостойкость и механические свойства покрытий на основе силилуретановых олигомеров, а также расширить испытания покрытий в реальных эксплуатационных условиях. (Моронцев А.А.);

1) Без замечаний. (Новоточинова Е.А., Малеев А.С.).

Выбор официальных оппонентов и ведущей организации обосновывается их высокой профессиональной квалификацией, компетенцией в вопросах, имеющих отношение к теме работы, а также способностью профессиональной оценки научно-практической значимости диссертационного исследования.

Ведущая организация известна своими достижениями в области лакокрасочных материалов, полимерных покрытий и перспективных материалов. Исследования в данной области отражены в публикациях ученых ведущей организации (Галимов Э.Р., Амирова Л.М., Хамидуллин О.Р., Ильинкова Т.А. и др.) в ведущих российских и международных изданиях (Журнал прикладной химии, Вестник Технологического университета, Вопросы материаловедения, Ползуновский вестник, Polymers and Polymer Composites, Results in Engineering, Polymer Science, Diamond and Related Materials). Ведущая организация и оппоненты не имеют совместных проектов и публикаций с соискателем.

Диссертационный совет отмечает, что наиболее существенные результаты, полученные лично соискателем, и их научная новизна заключаются в следующем:

доказано влияние мольного соотношения мономеров в смеси фенилтрихлорсилана с метилтрихлорсиланом и изобутанола с водой при синтезе ПМФС на образование высокосшитого кремнийгеля;

предложен метод синтеза силилуретановых олигомеров взаимодействием полиметилфенилсилоксановой смолы с диизоцианатами различного строения с установлением взаимосвязи свойств полученных олигомеров со строением диизоцианатов;

установлено, что функциональность и активность алкоксисиланов за счет реакционноспособных метокси- и этокси- групп ASi позволяют при отверждении полиметилфенилсилоксановой смолы в широких пределах варьировать технологическими и физико-механическими свойствами покрытий.

Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что:

выявлено, что повышение мольной доли изобутилового спирта приводит к образованию силанола с меньшим содержанием ОН-групп, что минимизирует протекание побочных реакций, а увеличение содержания фенилтрихлорсилана в смеси с метилтрихлорсиланом приводит к уменьшению реакционной способности образующихся эфиров с водой, тем самым уменьшая вероятность образования высокосшитого кремнийгеля при синтезе полиметилфенилсилоксановой смолы;

изучено влияние алкоксисиланов и акриловых сополимеров на свойства лакокрасочных материалов и лакокрасочных покрытий на основе полиметилфенилсилоксановой смолы.

Значение полученных соискателем результатов исследования для практики подтверждается тем, что:

синтезированы силилуретановые олигомеры (СУО-И, СУО-Г, СУО-Т) на основе полиметилфенилсилоксановой смолы и промышленных диизоцианатов, которые апробированы в качестве пленкообразующих в составе лакокрасочных материалов. Установлено, что лакокрасочные покрытия на основе СУО-И обладают повышенными физико-механическими и адгезионными свойствами;

показана эффективность применения ряда алкоксисиланов и акриловых сополимеров при формировании лакокрасочных покрытий на основе полиметилфенилсилоксановой смолы;

разработана технология изготовления СУО-И, которая внедрена на ПАО «Химпром» (г. Новочебоксарск) с получением опытно-промышленной партии смолы в количестве 600 кг;

получены лакокрасочные материалы с использованием в качестве

пленкообразующего СУО-И, которые апробированы на лакокрасочном предприятии НПФ «Эмаль» (г. Канаш).

Оценка достоверности результатов исследования выявила, что работа выполнена на высоком теоретическом и экспериментальном уровне, результаты основаны на экспериментальных данных, полученных с использованием современного оборудования и аналитических методов исследования и подтверждаются их хорошей воспроизводимостью и согласованностью.

Теория построена на известных фактах и базируется на установленных закономерностях по тематике исследования, согласуется с опубликованными экспериментальными данными по направлению диссертационной работы.

Идея базируется на анализе литературных данных, связанных с обоснованием актуальности решения проблемы улучшения эксплуатационных свойств лакокрасочных материалов путем модификации полиметилфенилсилоксановой смолы низкомолекулярными алкоксисиланами и высокомолекулярными акриловыми сополимерами, и получения новых высокомолекулярных силилуретановых олигомеров на основе полиметилфенилсилоксановой смолы и различных диизоцианатов.

Использованы современные методы анализа, такие как инфракрасная спектроскопия, гель-проникающая и газовая хроматографии, ^1H ЯМР – спектроскопия, стандартизированные методы анализа ЛКМ и ЛКП.

Выводы обоснованы и достоверны; полученные результаты являются воспроизводимыми, согласуются между собой и не противоречат литературным данным.

Личный вклад соискателя заключается в выборе направления научных исследований, постановке задач, анализе и систематизации литературных данных, проведении экспериментальных исследований, обсуждении, анализе и интерпретации полученных результатов, формулировании выводов по работе, подготовке публикаций.

Соискатель ответил на прозвучавшие в ходе заседания замечания и вопросы, привел собственную аргументацию. С рядом высказанных

замечаний соискатель согласился.

Рекомендации об использовании результатов диссертационного исследования. Результаты диссертационной работы могут быть использованы в профильных научно-исследовательских институтах, занимающихся разработкой кремнийорганических олигомеров, а также получением термостойких лакокрасочных материалов, например, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук», Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева», Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «МИРЭА – Российский технологический университет», Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов» Научно исследовательского центра «Курчатовский институт», а также на промышленных предприятиях, выпускающих термостойкие лакокрасочные материалы.

По своему содержанию диссертация отвечает паспорту специальности 2.6.11. Технология и переработка синтетических и природных полимеров и композитов: п.п. 1,2,3.

Диссертационным советом сделан вывод, что диссертация Кириллова А.А. соответствует п. 9 «Положения о присуждении ученых степеней» ВАК Минобрнауки России (постановление Правительства РФ № 842 от 24 сентября 2013 г. в действующей редакции), является научно-квалификационной работой, в которой решена важная научно-практическая задача разработки лакокрасочных материалов и термостойких лакокрасочных покрытий на основе полиметилфенилсилоксановой смолы, отверждением различными алкоксисиланами и модификацией акриловыми сополимерами, с использованием новых высокомолекулярных силилуретановых олигомеров в качестве пленкообразующих.

На заседании 18.06.2025 г. диссертационный совет принял решение

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 18 человек, из них 4 доктора наук по специальности, рассматриваемой диссертации, участвовавших в заседании, из 27 человек, входящих в состав совета, проголосовал: «за» – 18, «против» – нет, недействительных бюллетеней – нет.



Коринтов



Каримова Диана Катифьяновна

18 июня 2025 г.