# ОТЗЫВ

# ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

Доктора химических наук Ильина Александра Алексеевича на диссертационную работу Акара Каунга Мьинта на тему: «**Пленкообразующие вещества на основе блокированных изоцианатов для материалов наносимых методом катодного электроосаждения**», представленную на соискание учёной степени кандидата технических наук по специальности 2.6.11. Технология и переработка синтетических и природных полимеров и композитов

Работа Акара Каунга Мьинта посвящена исследованию пленкообразующих веществ различного олигомерного состава на основе блокированных изоцианатов для материалов наносимых методом катодного электроосаждения.

Катодное электроосаждение (КЭО) – метод получения равномерных лакокрасочных покрытий на изделиях сложной конфигурации. Получение равномерных, стойких к воздействию внешних факторов покрытий на металлических изделиях имеет большое значение для продолжительного срока эксплуатации сложных деталей в машиностроении и приборостроении. Метод является одним из самых сложных с точки зрения требований к применяемым пленкообразующим. Поэтому исследование закономерностей процессов электроосаждения олигомеров различного состава и строения является **актуальным.**

Диссертация изложена на 122 страницах и включает введение, литературный обзор, экспериментальную часть, главу с результатами и их обсуждением, заключение, список сокращений, список литературы из 83 источников и приложение. Работа содержит 31 таблиц и 46 рисунков. Структура диссертации соответствует выполнению поставленной цели и позволяет последовательно перейти от анализа современного состояния плёнкообразующих систем на основе блокированных изоцианатов для катодного электроосаждения к выбору объектов и методов исследования, а затем к синтезу олигомеров и сополимеров, получению и исследованию стабильности эмульсий на их основе и установлению оптимальных параметров нанесения покрытий и исследовании их свойств.

**Во введении** автором сформулирована актуальность исследования. Показана значимость применения изоцианатов в композициях для нанесения покрытий методом катодного электроосаждения. Также высказаны предположения об ожидаемых свойствах покрытий на основе акриловых и эпоксидных олигомеров в сочетании с изоцианатами. Автор подчеркивает практическую значимость решаемой задачи. Сформулирована цель работы – исследование систем пленкообразующих на основе блокированных изоцианатов для формирования полиуретановых покрытий методом электроосаждения.

**В литературном обзоре** Описаны исторические предпосылки развития метода, сущность технологии нанесения, приведены параметры процесса электроосаждения. Описаны явления и дефекты в покрытиях при изменении оптимальных параметров – pH, проводимости и концентрации пленкообразующего. Описаны компоненты композиций серийно-применяемых материалов. Сформулированы требования к пленкообразующим для нанесения методом катодного электроосаждения. Обсуждена структура возможных эпоксидных и акриловых пленкообразующих. В частности, проанализированы мономеры для синтеза сополимеров с гидроксилсодержащими группами, для последующего отверждения изоцианатами. Отдельные разделы литобзора посвящены функциональным добавкам в водоразбавляемых материалах а также параметрам эмульсий полиэлектролитов, определяющих стабильности эмульсий – размеру частиц эмульсий, степени нейтрализации аминных олигомеров, значение аминного числа. В выводах к литературному обзору обоснованы направления работ по выбранной теме.

**Экспериментальная часть** содержит сведения о применяемых в работе исходных соединениях, методах синтеза и их контроля блокированных изоцианатов, сополимеров и олигомеров. Для установления и подтверждения структуры получаемых продуктов использованы $^{1}H$ и $^{13}C$ ЯМР-, ИК-спектроскопия, ГПХ. Для определения стабильности эмульсий использовали метод динамического светорассеяния, для определения размера частиц в эмульсиях и электрокинетического потенциала. Для исследования свойств покрытий использованы стандартные методики, принятые для лакокрасочных

покрытий, а также метод поляризационных кривых для оценки скорости коррозии.

В главе **результаты и обсуждение** приведены результаты исследования соотношения мономеров при синтезе сополимеров на основе глицедилметакрилата и бутилметакрилата и последующей модификацией сополимеров амином, выявлено, что при последующей нейтрализации аддуктов происходит формирование гелеобразной структуры при высоком содержании амина-модификатора. Для получения стабильных в воде композиций на основе блокированных изоцианатов в качестве блокирующего агента использовали диметалэтаноламин. Установлено, что наличие центра-ионизации в изоцианате определяет возможность получения стабильных водных эмульсий.

При исследовании композиций на основе эпоксидных олигомеров выявили, что при модификации жирной кислотой удается получить композиции с достаточной стабильностью при электроосаждении. Также установили вклад показателей водных эмульсий на основе блокированных изоцианатов на стабильность композиций. Для стабилизации в воде композиций на основе эпоксидных олигомеров, акриловых сополимеров и блокированных изоцианатов было исследовано влияние на pH, проводимость, размер частиц эмульсий и электрокинетический потенциал кислот-нейтрализаторов. Молочная кислота, как показано, на основе проведенных исследований создает в эмульсиях более низкие значения электропроводимости, при pH соответствующему оптимальному интервалу значений (5,5-6,5).

После установления наиболее оптимальных параметров эмульсий (pH, проводимость, $\xi$-потенциал, размер частиц эмульсий) автором были проведены испытания по электроосаждению исследуемых композиций. Установлены наиболее оптимальные значения параметров нанесения исследуемых эмульсий (напряжение, время нанесения), они оказались различными для систем на основе различных модифицированных и немодифицированных эпоксидных олигомеров и изоцианатов. Свойства лаковых покрытий, полученных при оптимальных параметрах нанесения, как описывает автор, оказались удовлетворительными – отсутствие дефектов, высокая прочность при ударе, адгезия – 0 баллов, при толщине, соответствующей значениям 20-25 мкм.

Для композиции с наиболее оптимальными параметрами были выбраны функциональные добавки – эмульгатор, биоцид, пеногаситель и коалесцент. Данные добавки необходимы для сохранения стабильности эмульсий в процессе хранения и нанесения, а также для улучшения качества получаемых покрытий. Выбор оптимальных концентраций функциональных доавок был проведен на основе параметров стабильности композиций - $\xi$-потенциалу, размеру частиц эмульсий и внешнему виду покрытий.

В **выводах** по диссертационной работе проведено обобщение полученных результатов в соответствие с поставленными в работе задачами, к наиболее существенным результатам диссертационного исследования следует отнести следующие положения:

- Синтезированы и исследованы блокированные изоцианаты на основе тримера гексаметилендиизоцианата, изофорондиизоцианата и аддукта толуилендиизоцианата. При использовании гидроксилсодержащего амина в качестве блокирующего агента достигается возможность получения стабильных эмульсий на основе блокированных изоцианатов. Эмульсии на их основе отличаются наилучшей стабильностью при 100% нейтрализации.

- Установлено, что электрокинетического потенциал и гидродинамический диаметр блокированных изоцианатов значительно влияет на параметры стабильности и технологические параметры конечных эмульсий.

- Установлено, соотношение исходных мономеров для синтеза акриловых сополимеров, при котором удалось получить эмульсию с высокой стабильностью. Также установлено, что повышение молекулярной массы эпоксидной смолы положительно влияет как на стабильность эмульсий так и на процесс нанесения покрытий..

- Показаны зависимости природы и концентрации кислот-нейтрализаторов (уксусная, молочная, сульфаминовая) на размер частиц в эмульсиях, а также на значение электрокинетического потенциала. Молочная кислота, как показано в работе позволяет получить наиболее стабильные эмульсии как для композиций на основе низкомолекулярных эпоксидных смол так и на основе акрилового сополимера.

- Установлены оптимальные параметры нанесения методом катодного электроосаждения покрытий для всех исследуемых композиций, особенности и технологические режимы (напряжение, время), позволяющие получать покрытия с достаточно высоким уровнем свойств.

- Оценено влияние коалесцента, пеногасителя, биоцида и на внешний вид покрытий и стабильность эмульсий. Выбраны оптимальные концентрации функциональных добавок. Выяснено, что совместимость пеногасителей различной природы с исследуемыми композициями определяется размером частиц, что как предполагает автор определяет наличие наблюдаемых дефектов в виде участков несмачивания. В то же время исследованы параметры эмульсий с остальными добавками и процесс нанесения. При совмещении добавок в оптимальных концентрациях удалось получить покрытия с наилучшим внешним видом и отсутствием дефектов.

**Научная новизна**__диссертационной работы заключается в установлении зависимостей структуры аддуктов и блокированных изоцианатов на стабильность нейтрализованных эмульсий и оптимальные параметры электроосаждения аддуктов.

**Теоретическая значимость работы состоит** в установлении подходов к разработке композиций для электроосаждения, в частности применение гидроксилсодержащего амина в качестве блокирующего агента для изоцианатов, для получения водоразбавляемых пленкообразующих.

**Практическую значимость** показывает выбор оптимальной кислоты-нейтрализатора и ее концентрации, установление оптимальных параметров нанесения покрытий на основе исследуемых композиций, выбора оптимальных концентраций функциональных добавок для получения покрытий высокого качества. Также разработаны практические рекомендации по ведению процесса: режимам электроосаждения (напряжение, плотность тока, время, температура), операциям промывки и термоотверждения, а также методикам контроля качества готовых покрытий.

**Степень обоснованности и достоверности** результатов обеспечена применением современных физико-химических методов исследования

строения олигомеров и сополимеров, а также подтверждение стабильности эмульсий различными методами.

Основное содержание диссертации опубликовано в 3 научных работах, включая 1 статью в издании, индексируемом в международных базах Web of Science и Scopus, и 2 статьи из перечня ВАК. Отдельные разделы диссертации представлены на 5 научных конференциях, в том числе с международным участием, которые включены в сборники тезисов конференций.

**Замечания по диссертационной работе**

1. В литературном обзоре следовало бы более подробно описать современные требования к параметрам процесса электроосаждения; более детально разобрать преимущества и недостатки различных подходов к синтезу пленкообразующих. В списке литературы наблюдается дублирование источников (например, источники, указанные под номерами 20 и 37; а также под номерами 10 и 40), что затрудняет проверку цитируемости и свидетельствует о недостаточной редакторской правке.

2. В главе 2 приведены исходные реагенты и материалы. Большинство реагентов (мономеры, АИБН, изоцианаты, ДМЭА, бутанол, эпоксидная смола и др.) использовались «без дополнительной очистки». Но, примеси ингибиторов в мономерах могут искажать кинетику полимеризации и данные ГПХ (табл. 6), а влага в реагентах — расходовать NCO-группы на побочные реакции при синтезе блокированных изоцианатов (стр. 50–51), нарушая стехиометрию отверждения (рис. 19). Из работы не ясно проводился ли контроль влаги в реагентах, и как отсутствие осушки могло повлиять на формирование сшитой сетки?

3. Значения ζ-потенциала для ряда эмульсий (раздел 3.7, табл. 14, 15) находятся в диапазоне 8–25 мВ, что, согласно классической теории ДЛФО, ниже порога агрегативной устойчивости (~30 мВ). Автор при этом характеризует такие системы как стабильные, не поясняя критерий оценки. Требуется уточнить, на основании чего делался вывод о стабильности (визуальное наблюдение, время расслоения, отсутствие коагуляции при электроосаждении).

4. Установлено, что пеногасители SERDAS DF 7010 и Depol CFC-127W (раздел 3.9) дестабилизируют эмульсию и вызывают дефекты

покрытий (табл. 27). Однако не исследован механизм этого явления (например, совместимость с ПАВ-стабилизатором или влияние на ζ-потенциал).

Приведённые замечания не снижают общего положительного впечатления от работы и не влияют на ее соответствие требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям.

Диссертационная работа Акара Каунга Мьинта **соответствует** пунктам паспорта специальности 2.6.11. Технология и переработка синтетических и природных полимеров и композитов (Технические науки) в части: п. 1 «Физико-химические основы технологии синтетических и природных полимеров, разработка рецептуры; процессы синтеза (в том числе нетрадиционные) в эмульсии, суспензии, процессы в расплаве и твердой фазе, очистка готового продукта и его характеристика», п. 2. «Полимерные материалы и изделия: пластмассы, волокна, каучуки, резины, пленки, покрытия, нетканые материалы, натуральные, искусственные и синтетические кожи, клеи, компаунды, композиты, бумага, картон, целлюлозные и прочие композиционные материалы, включая наноматериалы; свойства синтетических и природных полимеров, фазовые взаимодействия; исследования в направлении прогнозирования состав-свойства, технологии изготовления изделий и процессы, протекающие при этом; последующая обработка с целью придания специальных свойств; процессы и технологии модификации; вулканизация каучуков; сшивание пластмасс; фазовое разделение растворов; отверждение олигомеров.» и п. 6 «Полимерное материаловедение; методы прогнозирования и прототипирования; разработка принципов и условий направленного и контролируемого регулирования состава и структуры синтетических и природных полимерных материалов для обеспечения заданных технологических и эксплуатационных свойств; разработка и совершенствование методов исследования и контроля структуры; испытание и определение физико-механических и эксплуатационных характеристик синтетических и природных полимерных материалов и изделий; теоретические и прикладные проблемы стандартизации новых синтетических и природных полимерных материалов и технологических процессов их производства, обработки и переработки».

Диссертационная работа «Пленкообразующие вещества на основе блокированных изоцианатов для материалов наносимых методом катодного электроосаждения» представленная на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 2.6.11. Технология и переработка синтетических и природных полимеров и композитов, отвечает требованиям, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата технических наук, предусмотренным Положением о порядке присуждения ученых степеней в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева», утвержденным приказом и.о. ректора РХТУ им. Д.И. Менделеева от 14.09.2023 г. № 103 ОД, а ее автор, Акар Каунг Мьинт, заслуживает присуждения ученой степени кандидата технических наук.

**Официальный оппонент**

Доктор химических наук (02.00.06 - Высокомелекулярные соединения), профессор кафедры химической технологии веществ и материалов, ФГБОУ ВО Ярославский государственный технический университет

Ильин

Александр Алексеевич

«27» 10 2026 г.

Подпись Ильина А.А. заверяю

Ученый секретарь

Ученого Совета ФГБОУ ВО «ЯГТУ» Фуникова Т.Н.

М.П.

Почтовый адрес: 150023 Ярославль, Московский пр., 88

Телефон +7 (4852) 40-21-99

E-mail: info@ystu.ru