Минобрнауки России

Федеральное государственное
бюджетное учреждение науки
Институт физической химии и
электрохимии им. А.Н. Фрумкина
Российской академии наук
(ИФХЭ РАН)

Ленинский проспект, д. 31, корп. 4. Москва.
119071. Тел. (495) 955-46-01; Факс: (495) 952-53-08;
E-mail: dir@phyche.ac.ru; http://www.phyche.ac.ru;
ОКПО 02699292; ОГРН 1037739294230;
ИНН/КПП 7725046608/772501001

28.10.2026 № 12105-02-12/1465

На № _____ от _____

«УТВЕРЖДАЮ»
И.о. директора ИФХЭ РАН
чл.-корр. _____ Буряк А.К.
«___» _____ 2026 г.

ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук 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

Актуальность исследования. Катодное электроосаждение (КЭО) на сегодняшний день является наиболее технологичным и экологичным методом формирования равномерных грунтовочных слоёв на изделиях сложной конфигурации. Современные требования промышленности, особенно в секторах автомобиле- и машиностроения, диктуют необходимость создания защитных покрытий с высокими эксплуатационными характеристиками: коррозионной стойкостью, механической прочностью и устойчивостью декоративных свойств. Таким образом, разработка и оптимизация плёнкообразующих композиций для КЭО является актуальной задачей.

Ключевым фактором, определяющим конечные эксплуатационные характеристики таких покрытий, является химическая природа и реакционная

способность плёнкообразующих веществ. Изоцианаты, благодаря своей высокой реакционной способности, способности к формированию прочных сшитых структур и превосходной адгезии, играют ключевую роль в создании покрытий с улучшенными свойствами. Практический потенциал исследования заключается в разработке антикоррозионных покрытий с повышенными эксплуатационными характеристиками. Оптимизация состава таких систем может осуществляться путём комбинирования изоцианатов с различными типами плёнкообразующих основ, такими как акрилатные или эпоксидные смолы. Это позволяет целенаправленно регулировать комплекс свойств финишного слоя: акрилаты придают покрытию атмосферостойкость и эластичность, а эпоксидные компоненты – высокую адгезию, химическую стойкость и барьерные свойства. Данное исследование вносит фундаментальный вклад в развитие технологии нанесения покрытий и понимание процессов электроосаждения. Расширение научных представлений о поведении изоцианатных систем в условиях КЭО позволяет не только целенаправленно улучшать характеристики существующих материалов, но и создаёт теоретическую базу для разработки новых типов плёнкообразователей. В конечном итоге это будет способствовать дальнейшему прогрессу в области защитно-декоративных покрытий, открывая новые возможности для различных секторов промышленности, где применяются высокие технологии нанесения.

Диссертационная работа Акара Каунга Мьинта соответствует указанному направлению и посвящена исследованию эмульсий систем плёнкообразующих на основе блокированных изоцианатов для формирования полиуретановых покрытий методом катодного электроосаждения и определению возможности получения лаковых покрытий с заданными свойствами.

С позиции ведущей организации особенно важно, что в работе рассматриваются не только синтез блокированных аминосодержащим агентом полиизоцианатов и анализ их продуктов, но и параметры стабильности эмульсий полученных изоцианатов и эпоксиаминных аддуктов при различных степенях нейтрализации, а также совместных эмульсий. Существенное внимание уделено особенностям процессов электроосаждения, выбору оптимальных параметров нанесения, испытаниям покрытий и исследованию влияния функциональных добавок на стабильность эмульсий и свойства покрытий.

Цель исследования сформулирована как создание научно обоснованных подходов к получению и стабилизации эмульсий плёнкообразующих систем на основе блокированных изоцианатов, содержащих функциональные группы, способные к ионизации, в сочетании с эпоксидными и акриловыми компонентами, а также определение условий катодного электроосаждения,

обеспечивающих формирование полиуретановых покрытий с заданными физико-механическими и защитными свойствами. Поставленные задачи включают проведение синтезов блокированных аминосодержащим агентом полиизоцианатов и анализ их продуктов; исследование параметров и оценку стабильности эмульсий полученных изоцианатов и эпоксиаминных аддуктов при различных степенях нейтрализации; исследование параметров и оценку стабильности совместных эмульсий полученных изоцианатов и эпоксиаминных аддуктов; изучение особенностей процессов электроосаждения полученных компонентов системы и выбор оптимальных параметров нанесения; проведение испытаний покрытий на основе полученных эмульсий плёнкообразующих; исследование влияния функциональных добавок на стабильность эмульсий и свойства покрытий.

Структура и основное содержание работы

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 таблицу и 46 рисунков. Такое построение 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 установлению технологически значимых закономерностей.

В литературном обзоре систематизированы сведения об истории, физико-химических принципах и технологических параметрах электроосаждения лакокрасочных материалов, сравниваются анодный и катодный процессы, рассмотрены подготовка поверхности, типовые дефекты покрытий и требования к компонентам композиций для катодного электроосаждения. Значительное внимание уделено изоцианатным отвердителям, эпоксидным и акриловым плёнкообразователям, функциональным добавкам (пеногасителям, коалесцентам, биоцидам, катализаторам отверждения, эмульгаторам, выравнивающим добавкам), а также особенностям стабилизации эмульсий на основе полимерных электролитов. Показана взаимосвязь степени нейтрализации, аминного числа, размера частиц и свойств формируемых покрытий. Обзор логически связан с экспериментальной частью и обосновывает выбор направлений собственного исследования.

Экспериментальная часть содержит описание исходных реагентов, методик синтеза акриловых сополимеров, эпоксиаминного аддукта, блокированных изоцианатов и их преполимеров, модифицированного эпоксидного олигомера, получения эмульсий и формирования покрытий методом

катодного электроосаждения. Для идентификации и характеристики продуктов использованы ЯМР- и ИК-Фурье-спектроскопия, ГПХ, динамическое светорассеяние, КР-спектроскопия, измерение краевого угла смачивания, ζ-потенциала, эпоксидного и аминного чисел, содержания NCO-групп, а также стандартизованные методы оценки толщины, адгезии, эластичности, ударной прочности и коррозионной стойкости покрытий. Дополнительно проведены поляризационные измерения, оценка пеногашения, биоцидной активности и шероховатости. Приведены условия осаждения и термообработки, что положительно характеризует воспроизводимость и достоверность полученных данных.

В третьей главе диссертационной работы представлены результаты синтеза и исследования акриловых сополимеров, эпоксиаминных аддуктов, блокированных изоцианатов и композиций на их основе для катодного электроосаждения. Методами ИК-Фурье, Раман- и ЯМР-спектроскопии, ГПХ и динамического светорассеяния подтверждено строение синтезированных соединений, установлены закономерности формирования эпоксиаминных аддуктов и блокированных изоцианатных отвердителей. Показано, что стабильная эмульсия может быть получена на основе сополимера с меньшим содержанием глицидилметакрилата; повышенная концентрация азота в структуре приводит к гелеобразованию при нейтрализации. Для систем на основе модифицированной эпоксидной смолы и блокированных полиизоцианатов исследовано влияние природы нейтрализующего агента (уксусная, молочная, сульфаминовая кислоты) и степени нейтрализации на pH, электропроводность, дзета-потенциал и размер частиц эмульсий. Установлено, что более устойчивые системы образуются при предварительном совмещении растворов плёнкообразующего и отвердителя с последующей нейтрализацией; обоснован выбор молочной кислоты и степени нейтрализации 70 % как оптимальных для получения бездефектных покрытий.

Значительный блок работы посвящён исследованию процессов катодного электроосаждения. Автором проанализировано влияние напряжения и времени осаждения на сплошность, толщину и дефектность покрытий, определены режимы, обеспечивающие формирование равномерных слоёв толщиной 15–25 мкм с высокой адгезией (0 баллов) и ударной прочностью до 100 см. Методом потенциодинамической поляризации показано, что катафорезное покрытие снижает скорость коррозии стали 08кп почти в 17 раз, что подтверждает его высокие защитные свойства. Исследовано влияние природы плёнкообразователя и типа блокированного изоцианата на стабильность эмульсий и кинетику осаждения; установлено, что использование преполимера изофорондиизоцианата позволяет получать эмульсии с меньшим размером

частиц и более низкой электропроводностью, а тример гексаметилендиизоцианата способствует стабилизации модифицированной смолы.

В заключительной части главы исследовано влияние функциональных добавок на стабильность эмульсий и свойства покрытий. Подобраны оптимальные концентрации коалесцента Filmer IBT, биоцида Неомид 122, выравнивающей добавки Letch CFC-407W и эмульгатора Surfynol 104, обеспечивающие бездефектную поверхность, минимальную шероховатость и биозащиту. Показано, что введение пеногасителей SERDAS DF 7010 и Depol CFC-127W, несмотря на высокую пеногасящую способность, приводит к дестабилизации эмульсии и дефектам покрытий. Полученные результаты имеют практическую значимость для разработки рецептур материалов катодного электроосаждения с заданным комплексом физико-механических и защитных свойств.

Научная новизна

Научная новизна диссертационной работы заключается в установлении комплекса взаимосвязей между химическим строением плёнкообразующих на основе блокированных полиизоцианатов и аминных аддуктов, параметрами их нейтрализации, стабильностью водных эмульсий и свойствами покрытий, формируемых методом катодного электроосаждения. В отличие от подходов, в которых основное внимание уделяется отдельным рецептурным или технологическим факторам, в диссертации прослеживается цепочка «строение изоцианатного и аминного компонентов – природа блокирующего и нейтрализующего агентов – коллоидные характеристики эмульсии – условия электроосаждения – физико-механические и защитные свойства покрытия».

Показано, что введение в структуру изоцианата азотсодержащего блокирующего агента обеспечивает получение водных эмульсий с малым размером частиц; устойчивость таких систем достигается при степени нейтрализации, близкой к 100 %. Установлено, что стабильность совмещённых эмульсий на основе аминных аддуктов и блокированных изоцианатов существенно зависит от стабильности каждого из компонентов, а размер частиц в совмещённой системе определяется молекулярной массой смолы. Выявлено, что наибольшую устойчивость проявляют эмульсии, нейтрализованные молочной кислотой; при равных степенях нейтрализации для них же характерна и наиболее низкая электропроводность, что связывается с константой диссоциации нейтрализующего агента.

Существенным результатом является установление для эмульсий на основе аддуктов акриловых сополимеров с различным содержанием третичного азота того, что высокое содержание азота приводит к формированию гелевой структуры уже при неполной нейтрализации – не более 50 %. Полученные данные расширяют представления о связи химического строения плёнкообразователей с коллоидной устойчивостью эмульсий и открывают возможности целенаправленного регулирования свойств покрытий, получаемых катодным электроосаждением.

Практическая значимость

Практическая значимость диссертации определяется возможностью получения равномерных по толщине покрытий на изделиях сложной конфигурации с высокими антикоррозионными свойствами. В ходе работы разработаны составы катодно-осаждаемых грунтовок на основе гибридных эпокси-акрилатных плёнкообразователей, отверждаемых блокированными изоцианатами. Предложенные композиции обеспечивают получение покрытий с улучшенным комплексом эксплуатационных свойств. Выявленные закономерности влияния функциональных добавок различной природы и их концентрации на стабильность эмульсионных систем и свойства формируемых покрытий создают основу для оптимизации рецептур с учётом конкретных производственных требований. 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

Основные выводы диссертации основаны на значительном экспериментальном материале и подтверждаются взаимодополняющими методами. Состав и строение синтезированных соединений исследованы спектральными методами, включая ЯМР на ядрах ^{1}H и ^{13}C, ИК-Фурье-спектроскопию и спектроскопию комбинационного рассеяния света; молекулярно-массовые характеристики определены методом гель-проникающей хроматографии; термические свойства – методом дифференциальной сканирующей калориметрии. Коррозионная стойкость сформированных покрытий оценена методом потенциодинамических поляризационных измерений; физико-механические свойства и адгезия определены с использованием стандартизированных методик (ГОСТ). Результаты, относящиеся к параметрам электроосаждения, подтверждаются измерениями pH, электропроводности, дзета-потенциала и размера частиц эмульсий, а также визуальной оценкой и испытаниями покрытий. Поэтому совокупность

применённых методов и объём экспериментальных данных позволяют считать основные положения и выводы диссертационной работы достоверными и достаточно обоснованными.

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. Результаты были представлены на Международном молодежном научном форуме «ЛОМОНОСОВ-2024», Научно-производственном форуме «Полимерум-2024», XIII International Conference on Chemistry for Young Scientists «MENDELEEV 2024», XX Международном конгрессе молодых учёных по химии и химической технологии «МКХТ 2024», Международном молодежном научном форуме «ЛОМОНОСОВ-2025».

Вопросы и замечания по диссертационной работе:

1. Какие типы дефектов были обнаружены на покрытиях (вспучивание, отслаивание, неполное покрытие, наплывы)? Было бы хорошо добавить иллюстрирующий материал.
2. Оценивалась ли пористость получаемых покрытий? Должна ли она каким-либо образом контролироваться по нормативным документам? Анализировался ли торец покрытия на предмет наличия дефектов как внутри покрытия, так и на межфазной границе покрытие – металл (поры, трещины, дефекты, равномерность покрытия)?
3. При использовании высоких токов и напряжений на катоде будет активно выделяться газ. Как это влияет на сплошность покрытий и появление дефектов?
4. Что представляют собой частицы эмульсии? Какова стабильность этих эмульсий? Происходил ли агломерация и/или расслоение в процессе катафореза или при хранении? Как стабильность эмульсии связана с дзета-потенциалом и почему в качестве наиболее актуальных систем выбраны системы с не самым высоким дзета-потенциалом?
5. Как контролировали формирование полимерного покрытия до/после катафореза? Происходит ли деструкция полимера при высоких температурах, особенно в процессе выделения активного кислорода? Почему не были получены ИК-спектры конечных покрытий если метод ИК-спектроскопии был использован для анализа исходных смесей?
6. Какие свойства для финишного покрытия были оценены? Как меняется температура стеклования материала покрытия в зависимости от

варьирования параметров нанесения? Какая электропроводность и прочность полученных покрытий?

Приведённые замечания относятся преимущественно к направлениям дальнейшего развития и расширения технологической части исследования и не затрагивают достоверность основных результатов и выводов диссертации.

Диссертационная работа 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.

Диссертация и автореферат рассмотрены, отзыв обсужден и одобрен на межлабораторном коллоквиуме федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук (лаборатория структурно-морфологических исследований, лаборатория новых физико-химических проблем, лаборатория строения поверхностных слоев, лаборатория электрокатализа, лаборатория коррозии металлов в природных условиях), протокол №10 от «06» октября 2026 года.

заведующий лабораторией
структурно-морфологических исследований
ИФХЭ РАН,
кандидат химических наук Шапагин Алексей Викторович

главный научный сотрудник лаборатории
новых физико-химических проблем
ИФХЭ РАН
член-корреспондент РАН,
доктор химических наук Мартынов Александр Германович

Подписи Мартынова Александра Германовича и Шапагина Алексея Викторовича заверяю
Ученый секретарь ИФХЭ РАН Шапагина Н.А.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук (ИФХЭ РАН)
119071, Москва, Ленинский проспект, 31, корп. 4
Тел.: +7(495) 955-46-01
E-mail: dir@phyche.ac.ru