УТВЕРЖДАЮ

Проректор по научной работе и

инновациям ФГБОУ ВО «КНИТУ»

доктор технических наук

_____ И.М. Гильмутдинов

«21» октября 2026 г.

Отзыв ведущей организации

на диссертационную работу Петренко Дмитрия Сергеевича, выполненную на тему: «Синтез и свойства непредельных полиэфиров 2,5-фурандикарбоновой кислоты и композиционных материалов на их основе», представленную на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 1.4.7. Высокомолекулярные соединения

Актуальность диссертационной работы Петренко Д.С. определяется необходимостью разработки технологий получения полимерных связующих и композиционных материалов на основе возобновляемого растительного сырья. Современная промышленность полимерных композиционных материалов (ПКМ) в значительной степени ориентирована на нефтехимическое сырьё, запасы которого ограничены, а переработка сопряжена с экологическими рисками. В связи с этим переход к мономерам, получаемым из возобновляемого растительного сырья, в частности к 2,5-фурандикарбоновой кислоте (ФДКК), является стратегически важным направлением.

Диссертация Петренко Д.С. направлена на разработку научно-технологических основ получения непредельных полиэфирных смол с использованием 2,5-фурандикарбоновой кислоты и изготовление волокнистых композиционных материалов конструкционного назначения.

В работе предложено использовать ФДКК в качестве альтернативы традиционным нефтехимическим мономерам и оптимизированы технологические параметры синтеза, обеспечивающие высокие физико-механические свойства конечных материалов. Использование ФДКК для синтеза НПС позволяет не только заместить традиционные нефтехимические аналоги (фталевую, терефталевую кислоты), но и способствует продвижению концепции замкнутого углеродного цикла.

Общая характеристика работы. Диссертация Петренко Д.С. состоит из введения, четырёх глав, заключения и списка литературы (225 наименований). Работа изложена на 130 страницах, содержит 39 рисунков, 17 таблиц и 2 приложения.

Во введении обоснована актуальность выбранной темы диссертации, сформулированы цель и задачи исследования, обоснованы научная новизна и практическая значимость работы.

В первой главе представлен подробный анализ исследований, посвящён-

ных полимерным композиционным материалам, армирующим волокнам, полимерным матрицам, непредельным полиэфирным смолам, а также вопросам получения ФДКК из биомассы и её применения для синтеза полиэфиров. Показано, что основным сырьём для производства НПС служат нефтехимические мономеры, а мировыми лидерами в производстве полимерных материалов являются зарубежные компании. Отмечено, что существующие исследования в основном сосредоточены на синтезе предельных полиэфиров, аналогичных полиэтилентерефталату. Вместе с тем, применение ФДКК для получения непредельных полиэфирных смол, используемых в качестве связующих для полимерных композиционных материалов, остаётся недостаточно изученным, что предопределяет актуальность исследований, направленных на разработку технологии получения НПС на основе доступного отечественного возобновляемого сырья.

Вторая глава представляет собой экспериментальную часть, содержащую методики синтеза полиэфирмалеината и полиэфир-уретанакрилата, создания композиционных материалов, а также методы исследования их свойств: ЯМР, ИК-спектроскопия, ТГА/ДТГ, СЭМ, механические испытания, определение водопоглощения и плотности. Методики корректны и воспроизводимы.

В третьей главе описаны исследования по синтезу непредельных полиэфиров на основе 2,5-фурандикарбоновой кислоты – полиэфирмалеината и полиэфир-уретанакрилата, а также обсуждение результатов по созданию и изучению характеристик композиционных материалов на их основе.

При проведении исследований, связанных с синтезом полиэфирмалеината, установлено, что введение ФДКК в композицию на основе других кислот способствует значительному увеличению прочностных характеристик. Композиционные материалы, изготовленные с использованием ФДКК в качестве единственного кислотного компонента в сочетании с малеиновым ангидридом, показали выдающиеся механические свойства, превышающие прочность композиционных материалов на основе фталевого ангидрида в 1,5 раза. Установлено оптимальное мольное соотношение исходных соединений.

В работе впервые проведены исследования по синтезу полиэфир-уретанакрилата на основе ФДКК с варьированием мольного соотношения компонентов. Показано, что повышение мольного соотношения ФДКК относительно диэтиленгликоля (ДЭГ) приводит к увеличению вязкости готового продукта, что связано с ростом молекулярной массы олигоэфира, образующегося на первой стадии синтеза. Оптимальная вязкость смолы для последующих технологических операций составляет 280 мПа·с. Прочность при разрыве сначала увеличивается, а затем снижается при дальнейшем повышении содержания ФДКК. Определено оптимальное мольное соотношение компонентов, позволяющее получить связующее с высокой механической прочностью при разрыве 27 МПа.

В этой же главе приведены результаты исследований по замене 2,4- толуилендиизоцианата на метилендифенилдиизоцианат, а также по добавлению глицерина в количестве 5 и 10 мол. % к ДЭГ на стадии синтеза олигоэфира. Установлено, что при замене ТДИ на МДИ вязкость полиэфиров составила 340 мПа·с, а предел прочности при разрыве отверждённого связующего – 25,0 МПа. Добавле-

ние глицерина в количестве 5 мол. % увеличивает вязкость смолы до 460 мПа·с и предел прочности при разрыве до 26,4 МПа. Дальнейшее увеличение количества глицерина приводит лишь к возрастанию вязкости смолы до 510 мПа·с.

С применением метода ЯМР-спектроскопии определены структуры полученных полимеров и промежуточных продуктов, образующихся на разных стадиях синтеза полиэфир-уретанакрилата. На ЯМР-спектрах стадии синтеза олигоэфира обнаружены пики, относящиеся к водороду при двойной связи фуранового кольца, к водородам -CH_2-O- группы, к водороду концевых гидроксильных групп олигоэфира. На ЯМР-спектрах, полученных на стадии взаимодействия олигоэфира и ТДИ, появляются пики, относящиеся к водороду -NH- группы, к водородам в сопряжённых связях бензольного кольца, к водородам метильной группы, а пик, относящийся к водороду гидроксогруппы на концах олигоэфира, не обнаруживается, что свидетельствует о протекании реакции между диизоцианатом и олигоэфиром.

Проведены исследования по разработке композиционных материалов на основе полиэфир-уретанакрилатной смолы. В качестве армирующих наполнителей использовались натуральные растительные волокна (джут, лён, крапива, хлопок), синтетические волокна (углеродные, стеклянные, арамидные) и минеральные волокна (базальт). Также были проведены исследования по разработке композиционных материалов на основе комбинированных синтетических и минеральных волокон с натуральными.

Установлено, что прочность при разрыве и изгибе композиционных материалов с полиэфир-уретанакрилатной матрицей выше, чем у материалов с классическими непредельными полиэфирными связующими. Так, для углепластика на основе разработанного полиэфир-уретанакрилата прочность достигла 489,9 МПа и 495,5 МПа при разрыве и изгибе соответственно, тогда как углепластик на основе разработанного полиэфирмалеината показал меньшую прочность (при разрыве 376 МПа, при изгибе 232 МПа). Добавление к стекло- и углеволокну хлопчатобумажной ткани приводит к увеличению предела прочности при разрыве композиционных материалов на 11 % и 53 % соответственно.

Экспериментально установлено, что прочностные характеристики композиционных материалов на основе синтезированной ПЭУА смолы, армированных природными, синтетическими и минеральными волокнами, сопоставимы с аналогичными характеристиками ПКМ, полученных на базе других полимерных матриц, включая эпоксидные смолы и полиэфирную смолу на основе ФДКК. Композиционные материалы с разработанными связующими соответствуют стандартам водопоглощения для материалов на основе коммерческих полимерных матриц. Комбинирование синтетических и растительных волокон во время изготовления композиционных материалов позволяет снизить плотность материалов на 2–20 % без существенного снижения прочности.

В четвертой главе рассматриваются технологические особенности и даются технологические рекомендации по производству полиэфир-уретанакрилата на основе 2,5-фурандикарбоновой кислоты и изготовлению композиционных материалов на его основе. Здесь же представлена принципиальная технологическая

схема синтеза ПЭУА и пропитки тканевого армирующего материала, приведены нормы загрузки и материальные балансы.

Работа грамотно написана и аккуратно оформлена. Автореферат достаточно полно отражает содержание диссертации.

Диссертационная работа Петренко Д.С. представляет собой логично выстроенное научное исследование, посвящённое разработке технологий получения непредельных полиэфиров на основе 2,5-фурандикарбоновой кислоты и композиционных материалов на их основе.

Соискателем в ходе выполнения диссертационной работы получены **новые научные результаты**, наиболее значимые из которых следующие:

1. Предложен новый подход и разработаны научно-обоснованные технологические решения синтеза непредельных полиэфиров, таких как полиэфирмалеинат и полиэфир-уретанакрилат, для этой цели впервые была использована 2,5-фурандикарбоновая кислота, полученная из возобновляемого растительного сырья.

2. Установлены химические структуры полиэфир-уретанакрилата и промежуточных соединений, образующихся на разных стадиях его синтеза, на основании чего предложена последовательность химических процессов формирования полимерной цепи, что позволяет варьировать свойства связующего.

3. Выявлены зависимости физико-механических свойств композиционных материалов на основе полиэфирмалеината и полиэфир-уретанакрилата от типа армирующих волокон: добавление к стекло- и углеволокну хлопковой ткани, обладающей повышенной адгезией к связующему, увеличивает прочность при разрыве композиционных материалов, полученных с применением полиэфир-уретанакрилата, на 11 % и 53 % соответственно.

4. Установлено, что полимерные композиционные материалы на основе разработанного полиэфир-уретанакрилата, армированные натуральными, синтетическими и минеральными наполнителями превосходят в 1,3-2,8 раз по прочности при разрыве и в 2,2-5,1 раза по прочности при изгибе аналогичные характеристики материалов, изготовленных с применением непредельных полиэфирных смол на основе малеинового ангидрида, что является следствием повышения прочности матрицы за счет наличия уретановых связей, а также повышенной адгезии наполнителя к разработанному связующему.

Достоверность научных результатов, выводов и заключений не вызывает сомнений, так как они основываются на большом объёме экспериментальных исследований в области синтеза непредельных полиэфиров на основе ФДКК и композиционных материалов на их основе, с применением современных методов физико-химического анализа, представленных в экспериментальной части.

Обоснованность полученных соискателем результатов основывается на корректности использованных в работе экспериментальных методик, согласованности данных эксперимента и научных выводов с современными научными представлениями и положениями, разработанными ведущими учёными, проводящими исследования в области высокомолекулярных соединений.

Результаты диссертационного исследования опубликованы в 20 научных

работах, из них работ, опубликованных в рецензируемых научных изданиях из перечня ВАК – 3 и зарубежных изданиях, включенных в наукометрические базы данных Scopus и Web of Science – 2; патенты Российской Федерации – 2; материалы всероссийских и международных конференций – 13.

Результаты работы докладывались и обсуждались на всероссийских и международных конференциях.

При анализе **практической значимости результатов диссертационной работы** необходимо отметить, что:

- разработана технология получения непредельных полиэфирных смол (полиэфирмалеината и полиэфир-уретанакрилата) на основе 2,5-фурандикарбоновой кислоты, полученной из возобновляемого растительного сырья, и даны технологические рекомендации проведения процесса;
- разработана технология и предложена принципиальная технологическая схема получения полиэфир-уретанакрилата и композиционных материалов на его основе, определены оптимальные технологические параметры проведения процесса;
- разработанные технологии прошли экспертизу и апробированы в ООО «ХимИнжиниринг», подтверждено, что разработанные технологические рекомендации и принципиальная технологическая схема могут быть использованы на предприятиях химической и нефтехимической отраслей промышленности для получения основ полимерных связующих и композиционных материалов.

По диссертации могут быть **сделаны следующие замечания и рекомендации**:

1. В работе при обсуждении процессов отверждения синтезированных полиэфиров (как полиэфирмалеината, так и полиэфир-уретанакрилата) отсутствует количественная характеристика формирующейся пространственной сетки. Автор ограничивается оценкой таких макропараметров, как вязкость до отверждения и прочность после него, однако не приводит данных о плотности сшивки, молекулярной массе межузловых фрагментов, степени конверсии реакционноспособных групп или доле гель-фракции. Отсутствие этих сведений затрудняет понимание взаимосвязи между составом исходной композиции, условиями отверждения и конечными физико-механическими свойствами материалов.
2. В акте внедрения ООО «ХимИнжиниринг» указано, что разработанное полиэфир-уретанакрилатное связующее было использовано в составе компаунда для изготовления наливных покрытий пола. Однако в тексте диссертации отсутствуют экспериментальные данные, подтверждающие эксплуатационные характеристики покрытия именно в условиях истирающих нагрузок.
3. В диссертационной работе при обсуждении результатов испытаний композиционных материалов практически не раскрыт механизм адгезионного взаимодействия на границе раздела «волокнистый наполнитель – полимерная матрица». Автор констатирует факт повышения прочности при введении хлопковой ткани в гибридные композиты на основе ПЭУА и объясняет это «более высокой адгезией целлюлозных волокон к связующему», однако не приводит эксперимен-

тального или теоретического обоснования этого утверждения.

4. При анализе влияния добавок глицерина на свойства полиэфируретанакрилата (таблица 3.7) автор ограничивается фиксацией факта роста вязкости и некоторого снижения прочности при разрыве, однако не предлагает молекулярной трактовки наблюдаемых эффектов. Каким образом введение глицерина изменяет степень разветвлённости и плотность сшивки формирующейся полимерной сетки?

5. В ряде таблиц приведены десятичные значения физико-механических характеристик без указания доверительных интервалов.

Замечания и рекомендации не снижают научной и практической значимости исследования, а также не влияют на достоверность и обоснованность результатов и основных выводов диссертационной работы.

Результаты исследования имеют важное научное и практическое значение и могут представлять интерес для таких организаций как Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева, МИРЭА - Российский технологический университет, Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук, «Институт технической химии Уральского отделения Российской академии наук» - филиал Федерального государственного бюджетного учреждения науки Пермского федерального исследовательского центра Уральского отделения Российской академии наук, ФГБУН Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук, Филиал НИЦ "Курчатовский институт" - ПИЯФ – Институт высокомолекулярных соединений и в других профильных организациях, связанных с данной областью химии. Результаты диссертации могут быть рекомендованы к использованию на предприятиях химической и нефтехимической отраслей промышленности, специализирующихся на производстве полиэфирных смол и композиционных материалов, в частности, АО «Камтэкс-Полиэфиры», ООО «МАГНАМ», ООО «Карбоним Инжиниринг» и др.

В целом диссертация Петренко Д.С. представляет собой законченную научно-квалификационную работу, выполненную на высоком научном уровне и представляющую несомненный научный и практический интерес. Диссертация написана доходчиво и аккуратно оформлена. По результатам работы сделаны подробные выводы. Автореферат изложен грамотно и достаточно полно отражает основное содержание диссертации, оформлен согласно требованиям к научным текстовым документам.

Таким образом, диссертация Петренко Д.С. на тему «Синтез и свойства непредельных полиэфиров 2,5-фурандикарбоновой кислоты и композиционных материалов на их основе» соответствует п. 2 и п. 9 паспорта специальности 1.4.7. Высокомолекулярные соединения по техническим наукам и представляет собой завершённую научно-квалификационную работу, в которой **изложены** новые научно обоснованные технологические решения по синтезу непредельных полиэфиров и композиционных материалов на их основе, внедрение которых вносит значительный вклад в развитие химической и нефтехимической отраслей про-

мышленности страны.

По актуальности, новизне, теоретической и практической значимости диссертационная работа соответствует критериям, установленным пунктами 9-11, 13 и 14 «Положения о порядке присуждении учёных степеней», утверждённого Постановлением Правительства Российской Федерации от 24.09.2013 г. № 842 (в действующей редакции), а её автор Петренко Дмитрий Сергеевич заслуживает присуждения учёной степени кандидата технических наук по специальности 1.4.7. Высокомолекулярные соединения.

Диссертация обсуждена, отзыв одобрен на расширенном заседании кафедры «Технологии переработки полимеров и композиционных материалов» федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Казанский национальный исследовательский технологический университет» протокол № 3 от 19.10.2026 г.

Отзыв составили:

Доцент кафедры «Технологии переработки полимеров и композиционных материалов» ФГБОУ ВО «КНИТУ» кадидат технических наук (05.17.06), доцент — Лиана Катифьяновна Каримова

Профессор кафедры «Технология синтетического каучука», доктор химических наук (02.00.06), профессор — Ильсия Муллаяновна Давлетбаева

И.о. заведующего кафедрой «Технологии переработки полимеров и композиционных материалов» ФГБОУ ВО «КНИТУ» кандидат технических наук (05.17.06), доцент — Антон Андреевич Никифоров

«19» октября 2026 г.

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Казанский национальный исследовательский технологический университет», (ФГБОУ ВО «КНИТУ»)
Адрес: 420015, Российская Федерация, Республика Татарстан, г. Казань, ул. Карла Маркса, 68;
Тел. +7(843)231-89-47
E-mail: GilmutdinovIM@corp.knrtu.ru

Подпись Каримовой Л.К., Давлетбаевой И.М., Никифорова А.А.
удостоверяю.
Начальник отдела
кадрового делопроизводства
ФГБОУ ВО «КНИТУ»
И.А. Храмова
«21» 10 2026 г.