

УТВЕРЖДАЮ

Проректор по научной работе
ФГБОУ ВО «ЧГУ им. И.Н.
Ульянова»,

доктор экономических наук,
профессор

Кадышев Е.Н.

августа 2023 г.



ОТЗЫВ
ведущей организации

**федерального государственного бюджетного образовательного учреждения
высшего образования «Чувашский государственный университет имени
И.Н. Ульянова» на диссертационную работу Погорельцева Эдуарда
Владимировича на тему «Формирование структуры и абразивная
износостойкость полиуретанов и полиуретанмочевин литьевого типа»,
представленную на соискание ученой степени кандидата технических наук
по специальности 2.6.11. Технология и переработка синтетических и
природных полимеров и композитов**

1. Актуальность диссертационной работы.

Диссертационная работа Погорельцева Э.В. посвящена важной и перспективной теме повышения абразивной износостойкости полиуретановых и полиуретанмочевинных материалов литьевого типа. **Актуальность работы** определяется острой проблемой увеличения межремонтного пробега оборудования в горнодобывающей промышленности и других отраслях техники, где стоимость ремонта оборудования, выходящего из строя вследствие повышенного абразивного износа, сопоставима с его исходной стоимостью.

**2. Новизна исследования и полученных результатов заключается в
следующем:**

– установлена взаимосвязь между структурой, свойствами, абразивной износостойкостью полиуретанов и полиуретанмочевин литьевого типа от строения исходных олигомеров и диизоцианатов; наилучшей абразивной

стойкостью обладают материалы с двухфазной структурой; при содержании жестких сегментов в цепи 20-25 масс. % для материалов на основе сложных олигоэфиров и 30-35 масс. % для материалов на основе простых олигоэфиров;

– предложен механизм частичного разрушения сетки физических связей в процессе абразивного износа, обусловленный наличием в уретансодержащих эластомерах доменов жестких блоков, на основе экспериментальных данных, полученными методами ИК-спектроскопии, ДСК-калориметрии и равновесного набухания;

– изучено влияние на абразивную стойкость полиуретанов и полиуретанмочевин литьевого типа при увеличении увлажнения; уменьшение стойкости обосновано физическим взаимодействием полимер-вода по механизму временной пластификации;

– впервые установлено, что смеси структурных пластификаторов и стеаратов щелочноземельных металлов позволяют значительно снизить абразивный износ литьевых полиуретанов, определена роль модификаторов износостойкости как внутренней смазки при оптимальном содержании 0,25-0,5 масс. %.

3. Значимость для науки и практики полученных автором диссертации результатов.

С практической точки зрения важными результатам представленной к защите диссертационной работы являются разработанные соискателем способы повышения абразивной стойкости полиуретанов и полиуретанмочевин литьевого типа. Также была разработана рецептура модификаторов трения, которые могут вводиться в состав полиуретановых и полиуретанмочевинных элатосмеров для повышения их абразивной износостойкости (патент № 2779254). Получен акт внедрения результатов диссертационной работы при проектировании составов полиуретановых композиций для повышения износостойкости конечных изделий на ООО «Эластопласт» (г. Пермь). На ООО «ТехМашПолимер» (г. Пермь) были получены полиуретановые составы, с использованием модификаторов, разработанные диссертантом. Их

использование в промышленных условиях показало высокую эффективность. К практически значимым результатам диссертации Погорельцева Э.В. относится также выполненная им комплексная оценка эксплуатационных свойств литьевых полиуретанов и полиуретанмочевин в условиях повышенной влажности.

Результаты работы могут быть использованы при производстве оборудования в горнодобывающей промышленности ООО «Эластопласт», «ТехМашПолимер» (г. Пермь), автомобильной, сельскохозяйственной техники, где используются литьевые полиуретаны в условиях повышенного абразивного износа в качестве валов, ремней, покрытий.

4. Оценка содержания диссертации.

Диссертация состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, результатов и их обсуждения, заключения, списка сокращений и условных обозначений, списка цитированной литературы (142 наименования). Материалы диссертации изложены на 127 страницах машинописного текста, включают 46 рисунков, 27 таблиц и 3 приложения.

Во *введении* показана актуальность и степень разработанности выбранной темы диссертации; сформулированы цель и задачи работы; обозначены объекты, методы исследования; отмечены соответствие представленной работы паспорту специальности 2.6.11; достоверность полученных результатов; представлены научная новизна и практическая значимость проведенных исследований, а также основные положения, выносимые на защиту; охарактеризован личный вклад автора и его публикационная активность.

В *главе 1* представлен обзор научно-технической литературы по теме диссертационной работы. Показано, что полиуретановые материалы занимают важное место в современной промышленности. Это обусловлено сочетанием таких свойств, как высокая удельная прочность и жесткость, высокая износостойкость, переменные в широком диапазоне показатели тепло- и электропроводности, устойчивость к действию агрессивных сред,

ионизированного излучения. Рассмотрены вопросы взаимосвязи структуры полиуретанов, влияния внешних факторов (температуры, влажности и т.д.) на их физико-механические свойства. На основании анализа публикаций по абразивному износу полиуретанов в работе был сделан вывод, что для полиуретанов должна быть характерна экстремальная зависимость степени износа от содержания в полимерной матрице жестких сегментов. Проведенный информационный анализ позволил автору обосновать актуальность исследования содержания оптимальной концентрации жестких сегментов для усиления абразивной устойчивости в исследуемых полимерах.

В *главе 2* приведены объекты исследований и методики исследования свойств полученных материалов. В качестве объектов исследования выбраны полиуретановые и полиуретанмочевинные материалы литьевого типа, полученные форполимерным методом.

В ходе проведения исследований по изучению их строения, физико-механических и трибологических характеристик автором использованы современные методы исследования, такие как: растровая электронная микроскопия, инфракрасная спектроскопия с Фурье-преобразованием, дифференциально-сканирующая калориметрия. Оценку плотности пространственной сетки исследуемых образцов проводили методом равновесного набухания. Применены стандартные методы определения и ГОСТированные методики изучения физико-механических свойств, сопротивления раздиру и триботехнических (износостойкость, коэффициент трения) характеристик исследованных материалов.

В *последующих главах* представлены результаты работы и их обсуждение.

На первом этапе (гл. 3) было проведено исследование по поиску оптимальной структуры полиуретанов и полиуретанмочевин с точки зрения износостойкости. Показано, что зависимость прочности и абразивного износа полиуретановых и полиуретанмочевинных материалов литьевого типа от содержания жестких сегментов имеет сложную форму с очевидной

взаимосвязью обоих этих характеристик. Кроме полиуретанов в работе были исследованы некоторые материалы из разряда полиуретанмочевин, которые показали лучшую абразивную стойкость, чем полиуретаны, особенно при использовании простого олигоэфира Полифурит-1000. Среди полиуретанов лучшей абразивной стойкостью обладают образцы, полученные на основе сложного олигоэфира П-6БА и 1,5-нафтилендиизоцианата.

Абразивный износ полиуретановых эластомеров сегментированного типа вызывает закономерное снижение плотности их пространственной сетки, причем снижается плотность как сетки химических связей, так и сетки физических связей, обусловленных доменами жестких сегментов. Этот процесс сопровождается соответствующими изменениями в физических свойствах исследуемых объектов, фиксируемыми самыми различными методами. Доказано, что плотность сетки физических связей, обусловленной доменами жестких сегментов, имеет большую стабильность для эластомеров с повышенным содержанием жестких сегментов.

В работе (гл. 4) получены закономерности, описывающими зависимость абразивного износа от физико-механических характеристик эластичного материала. Также в работе показано, что частичная кристаллизация полиуретановых материалов приводит к ухудшению их износостойкости. Обнаруженный эффект увеличения износа полиуретанов при кристаллизации противоречит известной теории износа резин, однако объясняется автором поведением всего комплекса деформационно-прочностных свойств под действием кристаллизации.

Одной из наиболее интересных частей работы является исследование влияния влажности воздуха на абразивную стойкость полиуретанов и полиуретанмочевин. В работе (гл. 5) было показано, что наилучшую стабильность абразивной стойкости в условиях действия влажности продемонстрировали полиуретановые материалы на основе простого олигоэфира типа полифурит. Для наиболее распространенных материалов такого рода абразивный износ может увеличиться во влажной среде примерно

на 7%. Для полиуретановых материалов на основе сложных олигоэфиров увеличение абразивного износа при увлажнении может достигать 40%. Наименее стойким к действию влаги показал себя материал на основе олигопропиленоксиддиолов, для которого было зафиксировано увеличение абразивного износа во влажной среде в 2 раза. В работе показано, что процесс сорбции влаги уретансодержащими эластомерами является обратимым, и десорбция воды приводит к восстановлению уровня износостойкости таких материалов до исходного значения. Таким образом, в работе впервые количественно установлено негативное воздействие относительной влажности воздуха на абразивную стойкость полиуретанов и полиуретанмочевин литьевого типа.

Заключительным этапом работы (гл. 6) стало исследование возможности повышения износостойкости полиуретанов и полиуретанмочевин за счет введения модификаторов трения. Показано, что оптимальное содержание модификаторов находится обычно в диапазоне менее 1 масс. %. Оптимизация состава модификаторов и их содержания в исследованных материалах позволяет снизить абразивный износ в 2-2,5 раза. Предложено новое направление создания модификаторов трения на основе паст, сочетающих минеральный наполнитель и структурный пластификатор.

В *Заключении* диссертации сформулированы основные выводы, обобщающие результаты проведенного исследования. Указаны перспективы развития данного направления исследования.

Таким образом, диссертационная работа Погорельцева Э.В. выполнена на высоком экспериментальном и научном уровне и представляет собой целенаправленное и законченное исследование.

5. Обоснованность и достоверность научных положений, выводов и рекомендаций, сформулированных в диссертации, не вызывает сомнений. Достоверность полученных результатов подтверждается данными современных физико-механических и физико-химических методов исследования, таких как ИК-спектроскопия, определение сопротивления раздиру, дифференциальная

сканирующая калориметрия, электронная микроскопия, установление коэффициента трения и устойчивости к истиранию. Сформулированные в работе выводы соответствуют полученным результатам. Научная обоснованность результатов диссертации обеспечена соотнесением полученных экспериментальных результатов с данными, опубликованными в открытой печати, разносторонностью и обширностью экспериментального исследования.

6. Замечания и вопросы по диссертационной работе.

1. В третьей и последующих главах приводятся данные по содержанию жестких сегментов в полученных образцах полиуретанов и полиуретанмочевин. Однако из текста диссертации не совсем понятно, как рассчитывали содержание жестких сегментов?

2. При изучении свойств полиуретанов и полиуретанмочевин (с. 67, 71, 84, 94, 100) говорится об изменении прочности образцов. При этом не уточнено, о какой прочности говорится.

3. В работе для получения образцов и исследования износостойкости применялись полиэфиры с молекулярной массой 1000 и 2000. В промышленности для получения полиуретанов также применяются полиэфиры с молекулярной массой 500 и 3000. Применялись ли для сравнения свойств эти полиэфиры?

4. На с. 74, 91, 95, 102 приведены фрагменты ИК-спектров в области 1750-1600 см⁻¹, однако в тексте диссертации не сказано, чем обоснован выбор данной области ИК-спектра для изучения характера механохимического разрушения.

5. При изучении износостойкости полиуретановых и полиуренмочевинных композиций рекомендованы модификаторы трения, обеспечивающие повышенное сопротивление к истиранию на стеаратов щелочноземельных металлов и дисульфида молибдена. В тексте диссертации не приведено, чем обусловлен выбор именно этих модификаторов.

Насколько технологичными являются рекомендуемые соискателем

составы модификаторов?

6. При положительной оценке проведенного литературного анализа следует отметить необходимость более широкого использования актуализированных информационных источников: из 142 литературных ссылок только 10 за последние 5 лет.

7. В разделе 2 (табл. 2.1 - Характеристики исходных компонентов) не приведены ГОСТы или ТУ, требованиям которых они должны соответствовать;

8. В целом оформление диссертационной работы соответствует требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям, опечатки, пропуски знаков препинания практически отсутствуют, однако при этом имеют место неточности в представлении данных (на с. 100, рис. 6.1. обозначения показателей прочности и абразивного износа), ошибки в нумерации рисунков (на с. 102 на рис. 6.2 обозначены а, б, с, а в тексте 6.2а, 6.2б, 6.2в), различие в обозначении ИК-спектров (с. 74 и с. 95).

Указанные выше замечания не снижают общего положительного впечатления от работы.

7. Автореферат и научные публикации отражают основное содержание диссертационной работы.

8. Полученные в диссертации новые экспериментальные данные представлены в 14 научных публикациях, в том числе 8 статей, из них 4, входящие в перечень рецензируемых отечественных научных журналов и изданий, рекомендованных ВАК РФ для размещения материалов диссертаций, 4 статьи, входящие в реферативную базу данных Web of Science и Scopus, 1 патент Российской Федерации, 5 тезисах докладов региональных и Всероссийских конференций.

9. Заключение о соответствии диссертации критериям, установленным в Положении о порядке присуждении ученых степеней.

Диссертационная работа Погорельцева Э.В. представляет собой законченное исследование, в котором **решена важная научно-практическая задача** по повышению абразивной стойкости полиуретанов и

полиуретанмочевин литьевого типа за счет изменения структуры полимеров, определены пути создания модификаторов трения, которые могут вводиться в состав литьевых полиуретановых материалов для повышения их стойкости к истиранию.

По своей актуальности, уровню выполнения, объему, научной и практической значимости полученных результатов диссертационная работа **полностью соответствует требованиям** п. 9 «Положения о присуждении учёных степеней», утвержденного Постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24 сентября 2013 г. (в текущей редакции), а её автор, Погорельцев Эдуард Владимирович, заслуживает присуждения учёной степени кандидата технических наук по специальности 2.6.11. Технология и переработка синтетических и природных полимеров и композитов.

Отзыв обсужден и одобрен на заседании кафедры физической химии и высокомолекулярных соединений (протокол № 1 от «30» августа 2023 года).

Отзыв составили:

Доцент кафедры физической химии и высокомолекулярных соединений, кандидат химических наук (02.00.06 – Высокомолекулярные соединения), доцент



Данилов Владимир Александрович

Доцент кафедры физической химии и высокомолекулярных соединений, кандидат химических наук (05.17.06 – Технология переработки полимеров и композитов), доцент



Кузьмин Михаил Владимирович



Подпись руки	
заверяю	
Начальник отдела производств	
ФГБОУ ВО «ЧГУ им. И.Н. Ульянова»	
30	08
2023	г.

И.А. Гордеева

Сведения о ведущей организации:

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Чувашский государственный университет имени И.Н. Ульянова», 428015, Чувашская Республика, г. Чебоксары, Московский пр-т, д. 15. Тел.: +7 (8352) 58-30-36, факс: +7 (8352) 45-02-79, e-mail: office@chuvsu.ru; Web-сайт: www.chuvsu.ru