

ОТЗЫВ

официального оппонента

на диссертационную работу Погорельцева Эдуарда Владимировича

«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

Рассматриваемая работа посвящена изучению влияния структуры полиуретанов (ПУ) и полиуретанмочевин (ПУМ) литьевого типа на их физико-механические свойства, абразивную износостойкость в различных атмосферных условиях. Разработана рецептура модификаторов трения, вводимых в ПУ для повышения их стойкости к истиранию.

Актуальность избранной темы. В настоящее время полимерные материалы на основе ПУ и ПУМ применяются достаточно широко во многих отраслях промышленности. В связи с чем, тема увеличения гарантийных сроков эксплуатации таких изделий, крайне важна и актуальна, причем в достаточно широком температурном диапазоне. Учитывая большую востребованность различных аппаратов, рабочих деталей, изготовленных из ПУ и ПУМ с низкой износостойкостью в абразивных средах можно было бы обеспечить большую экономию финансовых затрат промышленным предприятиям.

Используемые на сегодняшний день технологии получения полимерных изделий с низкой износостойкостью имеют множество недостатков (ввод большого количества пластификаторов в уретановые композиции, снижающих прочность; технологии с применением многоэтапного ввода компонентов, удлиняющих цикл изготовления изделий и др.). Все это показывает, что тема диссертации **актуальна**, а результаты работы обладают научной новизной и представляют прикладной интерес.

Диссертация состоит из введения, 6 глав, заключения, списка литературы (142 ссылки). Она изложена на 127 страницах и включает 46 рисунков, 27 таблиц, 3 приложения.

Во введении обоснована актуальность темы диссертации, определены цели и задачи исследования, его методология, научная новизна, теоретическая и практическая значимость. Сформулированы положения, выносимые на защиту.

Первая глава (литературный обзор) посвящена анализу зарубежной и отечественной научно-технической литературы в области, относящейся к теме диссертации. Показано, что именно полиуретановые материалы среди всех других полимерных материалов имеют сочетание свойств, востребованных во многих отраслях промышленности. Рассмотрены основы синтеза ПУ и ПУМ, влияние различных катализаторов при синтезе; особенности фазового строения и свойств ПУ и ПУМ; взаимосвязь структуры ПУ и их физико-механических свойств; влияние структуры и концентрации жестких и гибких сегментов; влияние влажности и температуры среды, ввода пластификаторов; механизм абразивного износа и особенности его для ПУ; влияние наполнителей на абразивную стойкость полимеров.

Многими авторами из публикаций по абразивному износу ПУ сделан вывод, что для этих материалов имеется экстремальная зависимость степени износа от содержания в

полимерной матрице жестких сегментов. Автором отмечено, что для ПУ и ПУМ материалов литьевого типа отсутствуют работы с сопоставлением структуры и абразивных характеристик.

Вторая глава посвящена объектам и физико-химическим методам исследования; приведен синтез исследуемых ПУ и ПУМ, их характеристики. Разработана методология изучения выбранных материалов, с точки зрения получения низкой износостойкости; дано описание используемых в диссертации теоретических и полуэмпирических моделей. Высокий научный уровень работы обеспечивается использованием комплекса физико-химических методов: определение деформационно-прочностные свойства композитов и сопротивление раздиру на машине INSTRON 3365; температуры стеклования методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК); ИК-спектроскопия отвержденных образцов на ИК-Фурье спектрометре IFS-66/S фирмы Bruker при разрешении 1 см^{-1} при помощи приставки НПВО; метод электронной сканирующей микроскопии; методы определения износостойкости по закрепленному абразиву в соответствии с ГОСТ 23509-79/ISO 4649-85 и в условиях сухого трения-скольжения на машине УМТ-200; определение величины равновесного набухания для выбранных систем полимер – растворитель и плотности сетки; выбор растворителя.

Третья глава посвящена рассмотрению результатов по влиянию строения диизоцианата и удлинителей цепи на абразивную стойкость ПУ и ПУМ. В качестве основы использовали линейные олигоэфиры с различной химической структурой: простые олигоэфиры Полифурит-1000 и Лапрол-1052; а также сложный олигоэфир П-6БА. Для сегментированных ПУ в качестве диизоцианатов использовали 4,4'-дифенилметандиизоцианат (МДИ) и 1,5-нафтилендиизоцианат (НДИ); в качестве удлинителя цепи – 1,4-бутандиол. Для сегментированных ПУМ в качестве диизоцианата использовали 2,4-толуилендиизоцианат (ТДИ), а в качестве удлинителя цепи – диамин 4,4'-метиленис(2-хлоранилин) (МОСА). Были изучены зависимости объемного износа ПУ с использованием разных диизоцианатов и удлинителей цепи от содержания жестких сегментов полиуретановых материалов, также получена корреляция объемного износа с твердостью исследованных материалов. Установлено, что полярные полимеры на основе сложных олигоэфиров имеют повышенные прочностные свойства и износостойкость по сравнению с аналогами на основе простых олигоэфиров. Для менее полярных полимеров на основе простых олигоэфиров повышения данных свойств можно достичь за счет фактора фазового разделения при достижении большего содержания жестких блоков.

Учитывая, что абразивный износ представляет собой механо-химический процесс разрушения полимера, автор в работе исследовал физические аспекты влияния абразивного износа на структурные параметры ПУ и ПУМ, в т.ч. с помощью методов ИК-спектроскопии. Исследовались образцы на основе простого олигоэфира Полифурит-1000, в качестве диизоцианата – 2,4-толуилендиизоцианат; в качестве удлинителя цепи – МОСА – диамин 4,4'-метиленис(2-хлоранилин) после абразивного износа. Показано падение интенсивности на двух полосах поглощения, относящихся к группе $\text{C}=\text{O}$ свидетельствующих о частичном разрушении жестких блоков.

В дальнейших исследованиях было показано изменение температуры стеклования полимерных материалов после износа в сторону повышения (с $-62\text{ }^{\circ}\text{C}$ до $-55\text{ }^{\circ}\text{C}$), что потребовало изучения параметров, характеризующих плотность пространственной сетки эластомеров. Исследования проведены в двух типах растворителя: толуоле и

тетрагидрофуране. Установлено стандартными методиками при определении равновесного набухания образцов плотность химической сетки N_x снижается в диапазоне от 4 до 18%, а плотность физической сетки N_ϕ от 2 до 8%, причем стабильность N_ϕ повышается для образца с высоким содержанием жестких сегментов.

В четвертой главе рассмотрены результаты зависимости величины объемного износа ПУ и ПУМ от физико-механических характеристик (ФМХ). В качестве объектов исследования использовали сшитые ПУ и ПУМ на основе сложного олигоэфира П-6БА. В качестве компонентов использовали ТДИ, МОСА, триметилпропан (ТМП) и триацетин в качестве пластификатора. Была найдена формула, включающая величину прочности на раздир с коэффициентом корреляции 0,97-0,98.

Для изучения влияния кристаллизации на износостойкость ПУ исследования проводились на образцах, полученных на основе олигоэфира П-6, ТДИ, МОСА, в сравнении с образцами, синтезированными на основе олигоэфира П-6БА. Исследования ДСК-термограмм, зависимостей прочности, объемного износа образцов от твердости по Шору А показали, что абразивный износ образцов на основе П-6 резко возрастает при снижении содержания МОСА и достигает наибольших значений для закристаллизованных образцов с высокой твердостью.

В пятой главе рассмотрены результаты по влиянию относительной влажности воздуха на износостойкость ПУ и ПУМ. Исследована серия сегментированных полиуретановых на основе олигоэфира Полифурит-1000, МДИ и 1,4-бутандиола с переменным содержанием жестких сегментов и три серии сегментированных ПУМ на основе простых олигоэфиров Полифурита-1000 и Лапрола-1053, сложного олигоэфира П-6БА, ТДИ, МОСА с переменным содержанием жестких сегментов. Показано, что увлажнение образцов приводит к ухудшению износостойкости материалов. Наилучшую абразивную стойкость в условиях действия влажности продемонстрировали ПУ и ПУМ на основе простого олигоэфира Полифурит-1000 (износ может увеличиться на 5-7%).

Установлено, что процесс сорбции влаги уретансодержащими эластомерами является обратимым и десорбция воды приводит к восстановлению уровня износостойкости таких материалов до исходного значения.

В шестой главе рассмотрены результаты улучшения абразивной износостойкости ПУ и ПУМ литьевого типа за счет введения в состав различных добавок. Образцы использовались ПУМ СКУ-ПФЛ-100 на основе Полифурита-1000, ТДИ, МОСА с содержанием жестких сегментов 35,8%мас. В качестве наполнителей применяли стеараты щелочноземельных металлов и дисульфид молибдена, в качестве добавок – структурные пластификаторы – хлорпарафин ХП-470 и силиконовые жидкости (ПМС-200, ПМС-300, ПМС-350). Исследование поверхности образцов с добавками и без по микрофотографиям; зависимости прочности и коэффициента трения, объемного износа образцов от содержания наполнителей дало возможность разработать оптимальный состав добавки-модификатора трения на основе стеарата кальция и хлорпарафина, который улучшает абразивную износостойкость ПУ и ПУМ литьевого типа в 1,5-2 раза.

Автором грамотно спланирована структура исследования, обоснован механизм разрушения в процессе абразивного изнашивания материала, выбор методов исследования, сформулированы условия обеспечения низкой износостойкости, в т.ч. в абразивных средах.

В процессе работы автор использовал современные методы научного планирования полученных данных, на основании которых обобщались полученные результаты, формировались промежуточные выводы, была аргументировано обоснована научная новизна, положения, выносимые на защиту, выводы и практические рекомендации.

Содержание диссертации соответствует паспорту специальности 2.6.11. Технология и переработка синтетических и природных полимеров и композитов, а именно по п. 1,2,3,6 направления исследований.

Автореферат достаточно полно отражает содержание диссертации.

Публикации. Обоснованность, выдвинутых диссертантом научных положений, выводов и рекомендаций также подтверждается наличием опубликованных 8 научных работ в научных изданиях, рекомендованных Высшей аттестационной комиссией (ВАК), докладывались на российских и международных конференциях.

Новизна исследований и полученных результатов заключается в установлении зависимости между структурой ПУ и ПУМ литьевого типа и их абразивной износостойкостью при оптимуме в диапазоне содержания жестких сегментов ниже 40%.

Впервые доказан методами ИК-спектроскопии, ДСК-калориметрии и равновесного набухания и предложен механизм абразивного изнашивания сетки физических связей, за счет их частичного разрушения, обусловленного наличием в литьевых ПУ доменов жестких блоков. Установлено, что ослабление абразивной стойкости при увлажнении уретансодержащих эластомеров связано с физическим взаимодействием полимер-вода по механизму временной пластификации. Установлено, что использование смесей структурных пластификаторов и стеаратов щелочноземельных металлов, а также оптимизация их содержания в полимерных композициях позволяет значительно снизить абразивный износ литьевых ПУ.

Значимость для науки и практики полученных автором результатов заключается в разработке общих способов повышения абразивной стойкости ПУ и ПУМ литьевого типа; в нахождении путей снижения зависимости абразивной стойкости ПУ и ПУМ от влажности; разработке методологии создания модификаторов абразивной стойкости.

Рекомендации по использованию результатов и выводов диссертации. Разработаны рецептуры модификаторов трения, которые будут вводиться в состав литьевых полиуретановых материалов для повышения их стойкости к истиранию. Установлено, что наилучшую стабильность абразивной стойкости в условиях действия влажности имеют полиуретановые материалы на основе простого олигоэфира типа полифурит.

Обоснованность научных положений, выводов и рекомендаций, сформулированных в диссертации подтверждается анализом теоретических положений в установлении корреляции между физико-механическими свойствами эластомеров и объемным износом, изучению основных механизмов абразивного износа в зависимости от типа механического воздействия и свойств эластомера. Обоснованность основных научных положений, выводов и рекомендаций работы не вызывает сомнений и подтверждается обоснованным выбором цели, задач исследования, большим объемом экспериментального материала.

Достоверность и новизна полученных результатов, выводов и рекомендаций, сформулированных в диссертации подтверждается использованием методик, имеющих аттестацию. Экспериментальные исследования выполнены с использованием средств современного оборудования и средств измерения, методик качественного и количественного химического анализа. Результаты экспериментов получены при многократных измерениях и последующей обработке с применением методов математической статистики. Воспроизводимость результатов не выходит за пределы допустимых погрешностей и подтверждены промышленными испытаниями.

Несмотря на высокий уровень диссертационной работы, она не лишена ряда недостатков:

1. В главе 1 в обзоре научной и технической литературы не приведены, имеющиеся на сегодняшний день, примеры требований к абразивной износостойкости при наличии других эксплуатационных требований, хотя бы для некоторых отраслей промышленности. В связи с чем, можно было бы указать в задаче диссертации по разработке путей повышения абразивной стойкости ПУ и ПУМ литьевого типа или сохранение некоторых эксплуатационных характеристик или их улучшение.

2. В главе 2 было установлено, что оптимальными растворителями для определения эффективной плотности сетки для эластомера полиуретанового типа на основе простых олигоэфиров являются толуол и трибутилфосфат, но в главе 3 уже вместо последнего без комментариев используется тетрагидрофуран, что не очень корректно.

3. В главе 5 в результатах проведения исследований по влиянию относительной влажности воздуха на износостойкость ПУ и ПУМ не указана температура проведения исследований. Было бы важно привести эту зависимость при повышенных температурах 30...50 °С, характер её может измениться не в лучшую сторону.

4. Обращает внимание на себя тот факт, что в каждой главе исследуются составы с разными отвердителями, их концентрацией, пластификаторами и т. д., что затрудняет понимание с какими исследуемыми вначале характеристиками получается состав в итоге; сохраняются ли все полученные зависимости.

5. В главе 6 показано, что введение большого количества порошкообразного наполнителя приводит к резкому ухудшению деформационно-прочностных характеристик материала и нарушению надмолекулярной структуры полимерной матрицы. Это ухудшение скорее всего помимо нарушения надмолекулярной структуры связано с химией отверждения (нивелируется сетка, образующаяся с помощью МОСА).

Несмотря на наличие замечаний, представленная диссертационная работа заслуживает высокой оценки.

Диссертация Погорельцева Э.В. «Формирование структуры и абразивная износостойкость полиуретанов и полиуретанмочевин литьевого типа» является завершённой научно-квалификационной работой и представляет собой актуальное исследование, в котором изложено решение важной научно-практической задачи повышения абразивной стойкости полиуретанов (ПУ) и полиуретанмочевин (ПУМ) литьевого типа, используемых во многих отраслях промышленности, разработаны рецептуры модификаторов трения и составов ПУ и ПУМ, найдены пути регулирования важнейших свойств в зависимости от области их применения и требуемых характеристик.

Диссертация Погорельцева Э.В. отвечает требованиям п.9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24.09.2013 г. № 842 (в текущей редакции).

Автор исследования Погорельцев Эдуард Владимирович заслуживает присуждения ученой степени кандидата технических наук по специальности 2.6.11. Технология и переработка синтетических и природных полимеров и композитов.

Официальный оппонент:

доктор технических наук (05.17.07 – Химия и технология топлива и высокоэнергетических веществ), доцент, заведующий кафедрой «Технология полимерных материалов и порохов» Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Пермский национальный исследовательский политехнический университет»

Хименко Людмила Леонидовна

Подпись Л.Л. Хименко заверяю:

кандидат исторических наук, ученый секретарь Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Пермский национальный исследовательский политехнический университет»



Макаревич Владимир Иванович

«22» августа 2023 г.

Почтовый адрес организации: 614990 Пермский край, г. Пермь, ул. Комсомольский проспект, д.29. Телефон: 8(342) 283-89-83; e-mail: lhimenko@yandex.ru

экзод. № 05-7200
«25» 08 2023 г.
подпись