

На правах рукописи



**Сеничев Валерий Юльевич**

**НАУЧНЫЕ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПОЛУЧЕНИЯ  
ВЫСОКОПРОЧНЫХ И АБРАЗИВОСТОЙКИХ ПОЛИУРЕТАНОВЫХ  
ЭЛАСТОМЕРОВ**

2.6.11. Технология и переработка синтетических и природных полимеров и композитов

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание учёной степени

доктора технических наук

Казань - 2024

Работа выполнена в Институте технической химии Уральского отделения Российской академии наук - филиале Федерального государственного бюджетного учреждения науки Пермского федерального исследовательского центра Уральского отделения Российской академии наук

**Научный консультант:** Стрельников Владимир Николаевич, член-корреспондент РАН, доктор технических наук, профессор

**Официальные оппоненты:** Бадамшина Эльмира Рашатовна, доктор технических наук, профессор, Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии РАН, зам. директора;

Бокова Елена Сергеевна, доктор технических наук, профессор, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Российский государственный университет им. А.Н. Косыгина (Технологии. Дизайн. Искусство)», кафедра химии и технологии полимерных материалов и нанокompозитов, профессор;

Наумова Юлия Анатольевна, доктор технических наук, доцент, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «МИРЭА - Российский технологический университет», кафедра химии и технологии переработки эластомеров им. Кошелева Ф.Ф., профессор.

**Ведущая организация:** Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Волгоградский государственный технический университет», г. Волгоград

Защита диссертации состоится «25» декабря 2024 года в 10<sup>00</sup> часов на заседании диссертационного совета 24.2.312.09, созданного на базе ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет» по адресу: 420015, г. Казань, ул. Карла Маркса, 68, зал заседаний Ученого совета, А-330.

С диссертацией и авторефератом можно ознакомиться в библиотеке ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет» и на сайте: <https://www.kstu.ru/servlet/contentblob?id=520415>.

Отзывы на автореферат в 2-х экземплярах с подписями, заверенными печатью, просим направлять по адресу: 420015, г. Казань, ул. Карла Маркса, д. 68, ФГБОУ ВО «КНИТУ», ученому секретарю диссертационного совета 24.2.312.09 и по e-mail: [upak@kstu.ru](mailto:upak@kstu.ru).

В отзыве указываются фамилия, имя, отчество (полностью), ученая степень с указанием специальности, ученое звание, наименование организации и должность лица, представившего отзыв, с указанием структурного подразделения, почтовый адрес, телефон и адрес электронной почты (при наличии) (п. 28 Положения о присуждении ученых степеней).

Автореферат разослан «\_\_» \_\_\_\_\_ 2024 года.

Ученый секретарь  
диссертационного совета

Каримова Лиана Кати́фьяновна

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

### **Актуальность темы.**

В настоящее время полиуретаны входят в число пяти наиболее широко производимых видов полимеров. Одним из наиболее востребованных классов полимерных материалов, выпускаемых из полиуретанов, стали эластомеры, которые во многих сферах применения заняли лидирующее положение по отношению к резинам, изготавливаемым обычно на основе диеновых каучуков. В состав полиуретановых эластомеров (ПУЭ) включают также эластомеры на основе полиуретанмочевин, строение которых характеризуется наличием как уретановых, так и мочевиновых групп, чьи физические характеристики и поведение весьма близки к полиуретанам.

Широкое применение ПУЭ обусловлено уникальным сочетанием в них высокого уровня прочности и эластичности, масло- и бензостойкости, ударо- и виброустойчивости. Однако развитие современной экономики ставит новые задачи для материаловедов как теоретического, так и практического значения. Особенно остро обстоит ситуация в горнодобывающей промышленности, для которой экономически важно увеличить межремонтный пробег оборудования, что связано с необходимостью повышения абразивной стойкости используемых полимерных материалов. Применение полиуретанов в машиностроении также требует повышения прочностных характеристик данных материалов. Поэтому разработка научных основ получения высокопрочных и абразивостойких полиуретановых эластомеров является актуальной научно-технической проблемой и имеет большое практическое значение для использования в народном хозяйстве.

### **Степень разработанности темы исследования.**

Наиболее важные ПУЭ представляют собой весьма сложные в физическом смысле материалы. Они характеризуются наличием различных фаз, развитой надмолекулярной структурой и различными топологическими характеристиками. На первом этапе развития материаловедения полиуретанов наибольший упор делался на изучение роли структурных элементов их полимерных цепей в формировании всего комплекса функциональных характеристик таких материалов. На этом этапе большой вклад в теорию и практику материаловедения полиуретанов сделали работы отечественных ученых, прежде всего ленинградской, киевской и казанской школы (работы Липатова Ю.С., Апухтиной Н.П., Кирпичникова П.А., Зиминной Л.А. и др.), позволившие разработать основы химии и технологии многих современных полимерных материалов на основе полиуретанов. На втором этапе указанного развития, по мере появления самых разнообразных приложений материалов на основе полиуретанов, появились новые центры изучения полиуретанов: в Перми (НИИ Полимерных материалов и Институт технической химии УрО РАН) и Волгограде (Волгоградский технический университет) в Черноголовке (Институт проблем химической физики РАН) и в Москве (в целом ряде вузов). Были разработаны и внедрены в производство литьевые и термопластичные полиуретаны, разнообразные связующие и лакокрасочные материалы.

В дальнейшем большее значение приобрело направление исследования двухфазных полиуретанов, особенно актуальное для полиуретановых эластомеров. Были исследованы взаимосвязи содержания жесткой фазы и упруго-прочностных характеристик таких полиуретанов, получили развитие материалы на основе новых олигомеров. В целом развитие материаловедения полиуретанов стало результатом работ более широкого круга исследователей разных стран мира. Данная работа является развитием трудов профессора Терешатова В.В., сфера научных интересов которого охватывала как материаловедение полиуретанов и композитов на их основе, так и физико-химические основы пластификации полимеров и набухания полимерных сеток.

Несмотря на очевидное развитие полимерного материаловедения в области полиуретанов, все еще актуальным является решение большого количества проблем качественных и количественных взаимосвязей «состав-структура-свойства». Особенно остро

указанные выше проблемы характерны для литевых эластомеров, свойства которых сильно зависят от условий синтеза.

В области частных проблем, которые были изучены в настоящей работе, необходимо выделить в первую очередь абразивный износ эластомеров. Теоретическая основа данного направления полимерного материаловедения была заложена еще в 1950-1960-х годах при изучении абразивной стойкости резин (труды Шалламаха А., Евстратова В.Ф., Ратнера С.Б. и др.). Абразивный износ полиуретанов был исследован в работах Апухтиной Н.П., Квятковски К., Анисимова В.Н. Для некоторых полиуретанов найдены были частные зависимости абразивного износа от состава компонентов и условий отверждения. Однако, для двухфазных полиуретановых эластомеров сложилась ситуация наличия противоречивых результатов по износостойкости полиуретанов, полученных различными авторами (Квятковски и Анисимов).

Кроме того, немаловажной проблемой является прогнозирование предельных характеристик разрабатываемых материалов, которое невозможно без какого-либо численного учета их деформационного поведения, принимая во внимание особенности исследования указанного поведения в условиях испытаний с постоянной скоростью деформирования. В результате описание зависимостей напряжения от деформации полиуретановых эластомеров развивалось либо в направлении испытаний в равновесных условиях растяжения, либо в рамках чисто релаксационных экспериментов.

**Цель исследования** заключалась в разработке научного подхода к созданию новых рецептур высокопрочных и абразивостойких композиций из сегментированных полиуретанов и полиуретанмочевин, установление закономерностей, связывающих состав и строение указанных материалов с их деформационно-прочностными и технологическими характеристиками.

Для достижения цели решены следующие научные и практические **задачи**:

- 1) анализ состояния данной проблемы и тенденции дальнейшего ее развития;
- 2) исследование взаимосвязи между структурой и физико-механическими свойствами полиуретановых эластомеров литьевого типа;
- 3) изучение общих закономерностей формирования деформационно-прочностных характеристик ПУЭ в том числе: с низким уровнем температурного предела диапазона высокоэластичности и в условиях действия пластификатора и влаги;
- 4) исследование взаимосвязей между структурой, физико-механическими свойствами полиуретанов и полиуретанмочевин литьевого типа и их абразивной износостойкостью;
- 5) научное обоснование выбора оптимальных значений параметров структурной организации полиуретановой матрицы на основе изученной взаимосвязи «состав-структура-свойства» с учетом технологических параметров их переработки;
- 6) разработка численного метода описания изменения напряжения в сшитых полиуретановых эластомерах при простом растяжении, в том числе при постоянной скорости.

#### **Методы и методология исследования.**

Теплофизические свойства материалов определяли методом дифференциальной сканирующей калориметрии согласно ГОСТ Р 55134-2012/ГОСТ Р 55135-2012 на калориметре DSC 822e фирмы Mettler Toledo. Инфракрасные спектры образцов регистрировали на ИК-Фурье спектрометре IFS-66/S фирмы Bruker. Абразивный износ образцов определяли на приборе Тестер устойчивости к истиранию GT-7012-D и на машине трения УМТ-200. На этой же машине определяли коэффициент трения образцов. Анализ морфологии поверхности проводили с помощью растрового электронного микроскопа FEI Quanta 650FEG. Физико-механические свойства образцов при растяжении определяли на испытательной машине INSTRON 3365 в соответствии с ГОСТ 37-2013, ГОСТ 262-93 и ASTM D 624. Испытания соответствовали ГОСТ 23509-79/ISO 4649-85. Оценка изменения масс образцов при увлажнении или набухании проводилась на аналитических весах 1 класса фирмы Ohaus.

### **Степень достоверности результатов.**

Достоверность результатов и обоснованность выводов обеспечены большим числом проводимых экспериментов, их воспроизводимостью и квалифицированным использованием современных физико-химических и физико-механических методов исследования. Основные результаты опубликованы в рецензируемых изданиях, рекомендованных ВАК, доложены на научных конференциях и обсуждены научным сообществом.

**Научная новизна** полученных результатов заключается в разработке и теоретическом обосновании научного подхода к получению полиуретановых эластомеров, обладающих ценными практическими свойствами.

1. Впервые установлены закономерности регулирования свойств сшитых полиуретановых эластомеров сегментированного типа за счет переменного термодинамического сродства между жесткими и мягкими сегментами. Показано, что, изменяя это сродство (в том числе с помощью пластификатора), можно в широких пределах регулировать как физико-механические характеристики указанных материалов, так и их морозостойкость.

2. Разработан численный подход для анализа влияния вязкоупругих свойств сшитых уретановых эластомеров на их деформационное поведение. В подходе используется концепция перестраивающихся сеток Тобольского с тем отличием, что в качестве основы узлов таких сеток рассматриваются межцепные водородные связи.

3. Установлена степень влияния структурных фрагментов, затрудняющих межцепное донорно-акцепторное взаимодействие, на прочностные свойства литьевых полиуретановых эластомеров. На основе изофорондиизоцианата получены полиуретановые эластомеры с «рыхлой» надмолекулярной структурой, способной к упрочнению во время растяжения, что положительно сказалось на уровне их прочностных свойств.

4. Впервые установлено, что зависимость между структурой полиуретанов и полиуретанмочевин литьевого типа и их абразивной износостойкостью является экстремальной функцией, при этом оптимум лежит в диапазоне содержания жестких сегментов ниже 40 масс. % и зависит от строения исходных олигомеров и диизоцианатов.

5. Впервые изучено влияние относительной влажности воздуха на абразивную износостойкость полиуретанов и полиуретанмочевин литьевого типа. Установлено, что ослабление абразивной стойкости при увлажнении полиуретанов связано с физическим взаимодействием полимер-вода по механизму временной пластификации.

6. Впервые было доказано на количественном уровне, что в процессе абразивного изнашивания литьевых полиуретановых эластомеров происходит разрушение сетки физических связей, обусловленных наличием доменов жестких сегментов.

7. Впервые был разработан метод оценки плотности пространственной сетки сшитых эластомеров с использованием методики растяжения кольцевых образцов, набухших в выбранных растворителях. В зависимости от типа выбранного растворителя метод позволяет получить данные, как для плотности химической сетки, так и плотности физической сетки, обусловленной доменами жестких сегментов.

### **Теоретическая и практическая значимость работы.**

Результаты исследований позволили сформировать систему теоретических представлений о методах получения высокопрочных и абразивостойких полиуретановых эластомеров.

Предложен научно обоснованный подход к созданию высокопрочных морозостойких полиуретановых эластомеров путём подбора оптимального строения жестких и эластичных сегментов в полимерной цепи для реализации повышенного фазового разделения.

Исследована зависимость физико-механических свойств полиуретановых эластомеров от содержания пластификаторов и влажности. Предложены способы повышения стабильности указанных свойств во влажной среде.

Разработаны общие способы повышения абразивной стойкости полиуретановых эластомеров литьевого типа. Определены пути снижения зависимости абразивной стойкости

полиуретанов и полиуретанмочевин от влажности. Разработана методология создания модификаторов абразивной стойкости. Разработана рецептура модификаторов трения, которые будут вводиться в состав литевых полиуретановых материалов для повышения их стойкости к истиранию.

Разработан метод расчета зависимости напряжения от деформации сшитых эластомеров с высоким уровнем межмолекулярного взаимодействия, позволяющий моделировать деформационное поведение полиуретановых эластомеров.

Техническая новизна и практическое значение работы подтверждены восемью патентами на изобретение.

**Положения, выносимые на защиту:**

- Результаты изучения взаимосвязи прочностных свойств и абразивного износа полиуретановых эластомеров и их химического строения.
- Результаты исследования взаимосвязи абразивного износа полиуретановых эластомеров и влажности и установление механизма действия увлажнения на износ.
- Результаты изучения взаимосвязи абразивного износа полиуретановых эластомеров и концентрации модификаторов трения.
- Результаты исследования по повышению морозостойкости эластомеров на основе полиэфируретанов.
- Численный метод расчета зависимости напряжения от деформации для сшитых эластомеров с высоким уровнем межмолекулярного взаимодействия.
- Результаты исследования физико-химических, трибологических и технологических свойств синтезированных олигомеров, сшитых эластомеров на их основе.

**Апробация работы.**

Основные результаты научных исследований докладывались и обсуждались на Международных научно-практических конференциях: IV Международная научно-техническая конференция "Современные достижения в области клеев и герметиков: материалы, сырьё, технологии" (Дзержинск, 2023); XVIII Международная научно-практическая конференция "Новые полимерные композиционные материалы. Микитаевские чтения" (Нальчик, 2022); APITECH-III-2021:Conference on Applied Physics, Information Technologies and Engineering» (Красноярск, 2021); MIST: Aerospace-III 2020: «Передовые технологии в аэрокосмической отрасли, машиностроении и автоматизации» (Красноярск, 2020); XXI Менделеевский съезд по общей и прикладной химии (Санкт-Петербург, 2019); XII International scientific and practical conference, «Modern scientific potential», 2016; Всероссийская конференция с международным участием «Техническая химия. От теории к практике», (Пермь, 2016, 2019, 2022); XXIII Петербургские чтения по проблемам прочности (Санкт-Петербург, 2018).

**Работа выполнена** в лаборатории полимерных материалов Института технической химии - филиале ФГБУН Пермского федерального исследовательского центра УрО РАН в соответствии с планом НИР в рамках Государственного задания (номер государственной регистрации темы 124022200003-8).

Отдельные разделы работы выполнены при финансовой поддержке грантов РФФИ 13-03-00101, 13-03-96000, 15-03-02221, 16-43-590647, 17-03-00119, 19-43-590005, 20-43-596010, Программы Президиума РАН №9 «Арктика».

**Соответствие паспорту специальности.** Диссертационная работа соответствует паспорту научной специальности 2.6.11. Технология и переработка синтетических и природных полимеров и композитов (п. 3, 6).

**Личный вклад автора.**

Диссертация является обобщением результатов исследований, выполненных автором, под его руководством или с его определяющим участием. Основные идеи и положения диссертации разработаны соискателем. Экспериментальные данные были получены либо непосредственно соискателем, либо сотрудниками и аспирантами возглавляемой им научной лаборатории. В последнем случае вклад соискателя состоял в постановке научной задачи,

составлении протокола исследования, обсуждения результатов, координации и руководстве экспериментами, а также в подготовке результатов работ к публикациям. С активным участием соискателя были подготовлены и опубликованы главы в двух монографиях, посвященные различным аспектам полимерного материаловедения.

Автор выражает благодарность члену-корреспонденту РАН В.Н. Стрельникову за помощь в обсуждении основных аспектов диссертации и всестороннюю поддержку при выполнении работы. Автор благодарен сотрудникам лаборатории полимерных материалов «ИТХ УрО РАН» за помощь при выполнении работы.

**Объем и структура диссертации.** Диссертационная работа состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, 6 глав результатов и их обсуждения, заключения, списка сокращений и списка цитируемой литературы. Диссертация содержит 296 страниц машинописного текста, 73 таблицы и 121 рисунок. Список цитируемых источников содержит 381 наименование.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

**Во введении** обоснована актуальность диссертационного исследования, сформулирована научная проблема, научная новизна и практическая ценность, представлено краткое содержание диссертации.

**Глава 1 "Строение и свойства полиуретановых эластомеров"** посвящена обзору литературы по синтезу, свойствам полиуретановых эластомеров, в том числе сегментированных полиуретанов (СПУ) и полиуретанмочевин (СПУМ), а также содержит сведения о взаимосвязях этих свойств со строением указанных полимеров.

В **главе 2** даны сведения о реактивах, приборах и методиках, использованных в работе. Были синтезированы полиуретанмочевины и полиуретаны на основе олигомерных диолов различного химического строения, в том числе простых и сложных олигоэфиров и олигодиендиолов. Используемая схема синтеза состояла из двух стадий. В ее рамках первоначально синтезировали форполимеры на основе исходных олигомерных диолов и диизоцианатов. Указанные форполимеры представляли собой олигомеры с терминальными функциональными изоцианатными группами. В зависимости от используемого при синтезе соотношения между изоцианатными и гидроксильными группами получаемые форполимеры были истинными или так называемыми «псевдофорполимерами», в которых содержались в той или иной концентрации исходные диизоцианаты. На второй стадии полученные форполимеры реагировали с индивидуальными или смесевыми отвердителями, переходя в конечном итоге в сшитые продукты эластичного типа (эластомеры). При этом они, в зависимости от использованных отвердителей, представляли собой полиуретаны или полиуретанмочевины.

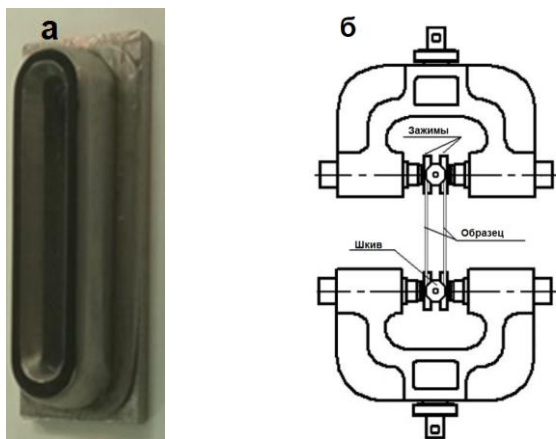


Рисунок 1 – Общий вид вырубki для изготовления колец из образцов эластомеров (а) и зажимов разрывной машины (б) при установке указанных колец для испытаний.

Деформационное поведение синтезированных эластомеров анализировалось в ходе физико-механических испытаний на разрывной машине типа INSTRON-3365. Теплофизические свойства изучались методом ДСК-калориметрии. При анализе топологических свойств сшитых эластомеров использовался метод набухания. Оценка плотности химической сетки проводилась с использованием оригинального метода растяжения на разрывной машине колец, вырубленных из образцов эластомеров (рис.1) и подвергнутых набуханию в выбранных растворителях. Метод представляет собой модификацию способа Клаффа-Глэдинга, позволяющий с высокой точностью определять модуль набухших образцов и, соответственно, плотность сетки.

В главе 3 "Исследование полиуретановых эластомеров с разнородными жесткими и эластичными сегментами" даны результаты исследования свойств полиуретанов и полиуретанмочевин в зависимости от фазовой структуры и молекулярного дизайна цепи. Такие объекты представляют собой, как правило, типичные блоксополимеры, в которых наличие разнополярных жестких и мягких сегментов создает условия для реализации фазового разделения, в результате чего в полимере возникает двухфазная система на основе эластичной матрицы и равномерно распределенных в ней доменов жестких сегментов, играющих роль упрочняющего наполнителя.

Важной частью работ по изучению полиэфируретанов со смешанными гибкими сегментами стало исследование серий образцов, полученных через стадию синтеза «обратного» форполимера с концевыми гидроксильными группами. Исследовали СПУ со смешанными политетраметиленоксидными (ПТМО) и полипропиленоксидными (ППО) гибкими сегментами на основе олиготетраметиленоксиддиола ОТМО ( $M \sim 2000$ ), олигооксипропилендиолов Voranol 1010 L ( $M \sim 1000$ ) и 2010 L ( $M \sim 2000$ ), 4,4'-дифенилметандиизоцианата (МДИ) и 1,4-бутандиола (БД). Образцы получали обычным двухстадийным методом, через предварительный синтез форполимеров (олигодиизоцианатов) и в три стадии, через синтез на второй стадии «обратного» форполимера с целью получения образцов с регулярной структурой полимерных цепей. Форполимеры на основе олигоэфирдиола были получены взаимодействием МДИ с ОТМО (форполимер ФТП-1), с Voranol 1010 L (ФТП-2) и Voranol 2000 L (ФТП-3). Отношение NCO/ОН составляло 2,08. Часть ФТП-2 и ФТП-3 использовали для изготовления «обратного» форполимера взаимодействием с бутандиолом (БД). Составы исследуемых композиций приведены в таблице 1.

Таблица 1 – Составы образцов серии СПУ в мольных долях

| Состав | Содержание, мол. долей |       |       |       |       |    |
|--------|------------------------|-------|-------|-------|-------|----|
|        | ФТП-1                  | ФТП-2 | ФТП-3 | ОФП-2 | ОФП-3 | БД |
| СПУ-1  | 0,55                   | 0,55  | -     | -     | -     | 1  |
| СПУ-1Р | 0,55                   | -     | -     | 0,55  | -     | -  |
| СПУ-2  | 0,55                   | -     | 0,55  | -     | -     | 1  |
| СПУ-2Р | 0,55                   | -     | -     | -     | 0,55  | -  |
| СПУ-3  | 1,1                    | -     | -     | -     | -     | 1  |

Регулярная структура полимерных цепей СПУ-1Р и СПУ-2Р задана составом смесей ФТП-1 и ОФП-2 (или ОФП-3). Обращает на себя внимание тот факт, что независимо от способа получения СПУ ПТМО гибкие сегменты не кристаллизуются в присутствии ППО гибких сегментов. Для СПУ с одними ПТМО сегментами при  $M \sim 2000$  характерна частичная кристаллизация полимерной матрицы, а температура структурного стеклования - 68 °С. Для образцов серии СПУ было характерно наличие одной температуры стеклования, что свидетельствовало о термодинамической совместимости разнородных гибких сегментов. Температуры стеклования материалов со смешанными гибкими сегментами (все составы, представленные в Табл.1, кроме СПУ-3) находились в диапазоне -51÷-54 °С, что заметно

выше, чем такая же температура для СПУ-3. Данный факт может быть связан только с улучшением смешиваемости жестких сегментов с полиэфирными сегментами в присутствии полипропиленоксидной составляющей.

Физико-механические характеристики образцов серии СПУ, полученных разными способами, существенно различаются, несмотря на близкие температуры стеклования их гибкой фазы. Отсутствие такой корреляции типично для гетерогенных ПУЭ со сложной структурной организацией. Результаты механических испытаний показали, что прочность ( $\sigma_k$ ) СПУ-1Р и СПУ-2Р с регулярной структурой полимерных цепей (с чередующимися разными полиэфирными сегментами) существенно выше прочности материалов того же состава, полученных двухстадийным способом (табл. 2). Например, прочность СПУ-1Р примерно в 1,4 раза выше прочности СПУ-1, изготовленного с использованием смесей олигодиизоцианатов ФТП-1 и ФТП-2.

Таблица 2– Характеристики образцов серии СПУ, полученных двух- и трехстадийным способами

| Состав | Плотность сетки,<br>кмоль/м <sup>3</sup> |                       | Прочность<br>$\sigma_k$ , МПа | Условный<br>модуль<br>$E_{100}$ ,<br>МПа | $\epsilon_k$ , % | Темпера-<br>тура раз-<br>мягчения<br>$T_h$ , °С | Твердость по<br>Шору А, ед. |
|--------|------------------------------------------|-----------------------|-------------------------------|------------------------------------------|------------------|-------------------------------------------------|-----------------------------|
|        | $N_d$<br>(физ.<br>связей)                | $N_x$<br>(хим.связей) |                               |                                          |                  |                                                 |                             |
| СПУ-1  | 0,37                                     | 0,03                  | 25,3                          | 2,1                                      | 668              | 162                                             | 75                          |
| СПУ-1Р | 0,56                                     | 0,03                  | 35,1                          | 2,9                                      | 644              | 186                                             | 81                          |
| СПУ-2  | 0,20                                     | 0,02                  | 24,1                          | 1,9                                      | 690              | 175                                             | 72                          |
| СПУ-2Р | 0,26                                     | 0,02                  | 29,9                          | 2,6                                      | 683              | 187                                             | 77                          |
| СПУ-3  | 0,54                                     | 0,03                  | 28,5                          | 3,0                                      | 637              | 180                                             | 83                          |

Результаты проведенных исследований демонстрируют существенные различия в свойствах СПУ и СПУ-Р. Материалы, изготовленные трехстадийным способом, имеют лучшие физико-механические и термомеханические свойства. Прочность полиуретана с 33 % ППО гибких сегментов в составе гибких блоков (СПУ-1Р) примерно на 24 % больше прочности СПУ-3 с индивидуальными ПТМО сегментами. Существенное повышение прочности СПУ с регулярной структурой полимерных цепей при частичной замене ПТМО гибких сегментов СПУ-1 ( $M \sim 2000$ ) на более полярные гибкие ППО сегменты ( $M \sim 1000$ ) является результатом усиления межцепного взаимодействия в гибкой фазе полимера.

Интересные результаты могут быть получены в направлении применения не только хорошо совместимых олигомеров, но и при использовании таких разнородных олигомеров как олигоэфирдиолы и олигодиендиолы. Для детального изучения данного вопроса была синтезирована серия полиуретанмочевинных образцов БММ на базе форполимера SKU-ПФЛ, получаемого из ОТМО с  $M \sim 1000$  и П-10.000 на основе олигодивинилизопрендиола (мольное соотношение бутадиеновых и изопреновых звеньев 70/30) с  $M \sim 4500$ . Эти форполимеры были получены в результате реакции соответствующих олигомерных диолов с ТДИ, взятым с двойным избытком. Отверждение смесей указанных форполимеров производилось расплавом МОСА (4,4'-метиленис(2-хлоранилина)). После введения отвердителя в реакционной смеси формируются две фазы: фаза 1, состоящая из П-10.000 и МОСА, и фаза 2 из SKU-ПФЛ и МОСА. Исследования показали, что благодаря неравномерности распределения МОСА в фазах получаемой эмульсии возможно резко увеличить время жизнеспособности реакционной массы (когда дисперсионной средой является фаза 2).

Структура отвержденного материала зависит от соотношения компонентов смеси. При небольшом содержании одного из форполимеров (до 30 %) частицы наполнителя имеют сферическую форму с четкой границей раздела и размером около 10-25 мкм (рис. 2, а). При повышении концентрации наполнителя в материале образуются протяженные области из слипшихся частиц наполнителя (рис. 2, б) а при одинаковом массовом содержании

форполимеров в смеси ( $C_{\text{ПФЛ}} = 50 \%$ ) имеет место перекрывание фаз (рис. 2, в). Данные ДСК-калориметрии показали, что для составов на основе смесей форполимеров характерны две температуры стеклования гибких сегментов  $T_g^s$ , которые мало отличаются от соответствующих значений материалов на основе индивидуальных форполимеров;  $-54$  (БММ-12) и  $-82$  °С (БММ-1). Это свидетельствует о том, что используемые материалы на основе двух форполимеров представляют собой гетерогенную смесь двух полиуретанмочевин, гибкие сегменты которых не смешиваются между собой. Следует подчеркнуть, что образование такой структуры в материалах с полярными и неполярными гибкими сегментами не всегда обязательно.

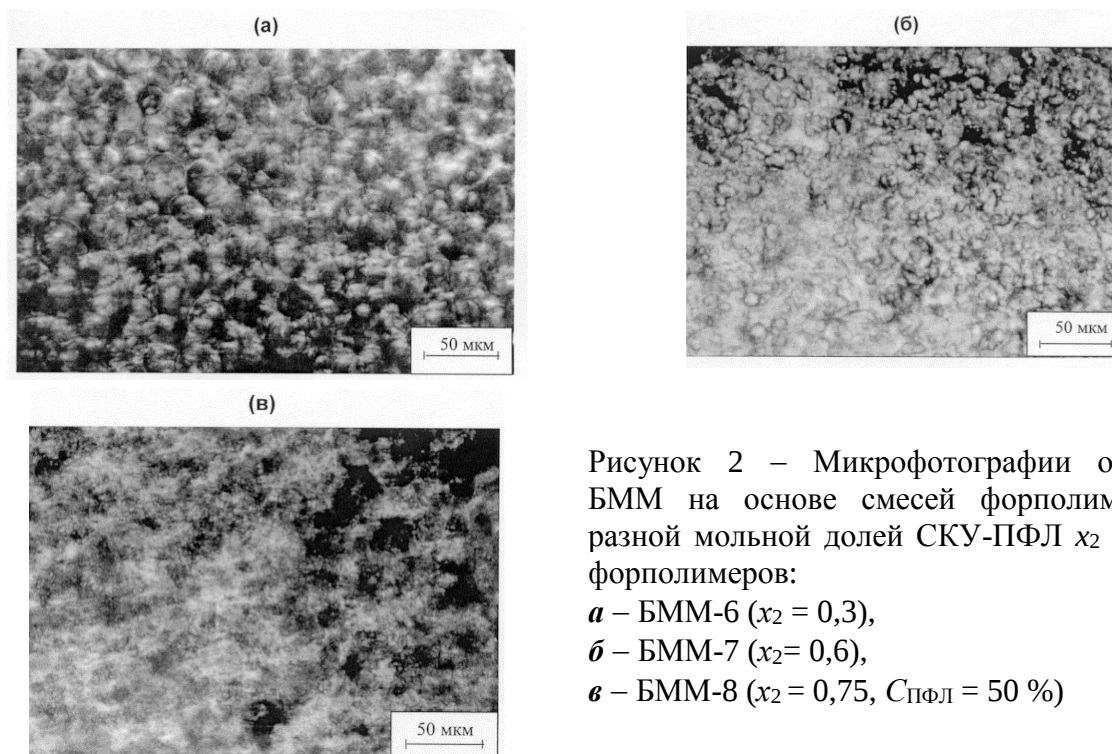


Рисунок 2 – Микрофотографии образцов БММ на основе смесей форполимеров с разной мольной долей СКУ-ПФЛ  $x_2$  в смеси форполимеров:

*a* – БММ-6 ( $x_2 = 0,3$ ),

*б* – БММ-7 ( $x_2 = 0,6$ ),

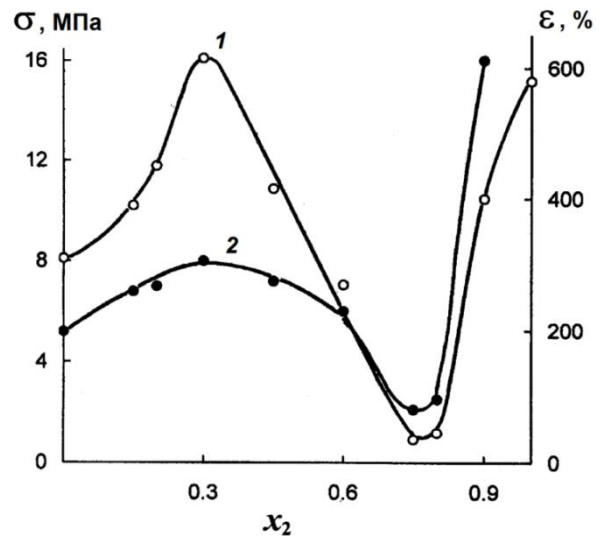
*в* – БММ-8 ( $x_2 = 0,75$ ,  $C_{\text{ПФЛ}} = 50 \%$ )

Механические характеристики полидиенуретанмочевины на основе одного форполимера П-10.000 и полиэфируретанмочевины на основе только СКУ-ПФЛ сильно различаются. Высокая плотность физической сетки ( $N_d = 1,51$  кмоль/м<sup>3</sup>) в БММ-12 с полиэфирными гибкими сегментами и большое содержание жестких сегментов (37 %) в сочетании с диполь-дипольным и межцепным специфическим взаимодействием обеспечивают высокую прочность – 42 МПа и условный модуль 11,5 МПа (напряжение при относительной деформации 100 %) материала. Относительная разрывная деформация при его растяжении  $\varepsilon_k$  достигает 560 %. В то же время для образца БММ-1 низкая величина  $N_d$  и содержания жестких сегментов является причиной малой прочности эластомера (5,4 МПа), невысокого условного модуля (2,7 МПа) и  $\varepsilon_k = 320 \%$ .

Сочетание в одном и том же материале эластичных континуумов сильно различающихся по механическим свойствам, приводит к неоднозначной зависимости механических характеристик гетерогенного полимерного композита от соотношения используемых форполимеров (рис. 3). При добавлении в реакционную массу, содержащую П-10.000, форполимера СКУ-ПФЛ прочность и разрывная деформация возрастают и достигают максимума при  $x_2 = 0,3$ . Прочность материала повышается с 5,4 до 8,2 МПа, относительная разрывная деформация возрастает с 320 до 630 %. Существенное повышение механических характеристик наблюдается при таком составе материала, при котором, как отмечалось выше, многократно возрастает жизнеспособность реакционной массы. Минимальную прочность имеет материал при составе смеси форполимеров, соответствующем точке инверсии наполнителя и полимерной матрицы ( $x_2 = 0,75$ , массовое содержание СКУ-ПФЛ равно 50 %).

При дальнейшем увеличении доли СКУ-ПФЛ дисперсной средой становится полиэфируретанмочевина, а наполнителем является полидиенуретанмочевина. С уменьшением концентрации малопрочного наполнителя в полиэфирной матрице прочность материала закономерно возрастает.

Рисунок 3 – Зависимости относительной деформации при разрыве  $\varepsilon_k$  (%) (1) и прочности  $\sigma$  (2) образцов полиуретанмочевины от мольной доли СКУ-ПФЛ  $x_2$  в смеси форполимеров



Одним из возможных вариантов модификации полиуретанов является также пластификация, т.е. ввод в состав органических жидкостей, непосредственно не участвующих в синтезе полимера. В главе приводятся результаты детальных исследований влияния пластификаторов на свойства сегментированных полиуретанов и полиуретанмочевин. Поскольку ввод пластификатора в состав реакционных смесей до отверждения может вызывать значительные изменения процесса протекания синтеза, часть экспериментов была проведена на уже синтезированных образцах, а ввод пластификаторов осуществлялся набуханием.

В качестве объектов исследования использовали серию эластомеров СПУР с уретанмочевинными жесткими сегментами и различными гибкими сегментами. Для получения сегментированных эластомеров СПУР-1÷СПУР-5 брали форполимеры ОТМО с  $M \sim 1400$  (СПУР-1-СПУР-3) и  $M \sim 2100$  (СПУР-4), а также форполимер олигопропиленоксиддиола с  $M \sim 1400$  (СПУР-5). Форполимеры получали взаимодействием соответствующего олигомера с ТДИ, взятым в двойном избытке. Форполимеры ОТМО отверждали: МОСА для эластомеров СПУР-1, СПУР-4 и СПУР-5; или смесью МОСА с ОТМО с  $M \sim 1000$  (СПУР-2 и СПУР-3). Форполимер олигобутадиеنديдиола СКД-ГТР-А и ТДИ отверждали смесью МОСА и ОТМО с  $M \sim 1700$  (СПУР-6). Различное содержание жестких сегментов  $C_{НС}$  в композициях задавали соотношениями компонентов смеси и разной молекулярной массой используемого форполимера (табл. 3). В этой же таблице приведены полученные значения эффективной плотности сетки  $N_e$ , и вкладов в эту величину сетки химических связей  $N_x$  и сетки стабильных физических связей, обусловленных доменами жестких сегментов  $N_d$ .

Таблица 3 – Содержание жестких сегментов и параметров сетки для образцов серии СПУР

| СПУМ   | $\rho$ , кг/м <sup>3</sup> | $C_{НС}$ , % | $N_e$                | $N_x$ | $N_d$ |
|--------|----------------------------|--------------|----------------------|-------|-------|
|        |                            |              | кмоль/м <sup>3</sup> |       |       |
| СПУР-1 | 1127                       | 37           | 1,65                 | 0,09  | 1,56  |
| СПУР-2 | 1098                       | 21           | 1,07                 | 0,07  | 1,00  |
| СПУР-3 | 1065                       | 10           | 0,43                 | 0,03  | 0,4   |
| СПУР-4 | 1083                       | 22           | 0,75                 | 0,03  |       |
| СПУР-5 | 1150                       | 37           | 1,39                 | 0,08  | 1,31  |
| СПУР-6 | 999                        | 15           | 0,51                 | -     | 0,51  |

Образцы набухали в пластификаторах различного химического строения, в том числе: дибутилкарбитолформале (ДБКФ), трансформаторном масле (ТМ), дибутилфталате, трибутилфосфате (ТБФ), дибутилсебацinate (ДБС), ДЭГС и ди-(2-этилгексил)фталате (ДЭГФ).

В таблице 4 приведены значения равновесного объемного набухания образцов эластомеров в ряде жидкостей  $Q_v$  (отношение объема поглощенного пластификатора к объему образца до набухания) и значения модуля Юнга  $E^*$  предельно набухших полиуретанов. Из полученных данных видно, что наименьшее значение модуля для всех исследуемых материалов наблюдается при их набухании в ТБФ, так как в этом случае полностью разрушаются домены уретанмочевинных сегментов в сегментированном полимере, величина  $E^*$  при постоянной температуре зависит только от плотности химической сетки материала. Увеличение количества атомов кислорода при переходе от СПУР-1 к СПУР-5 приводит к уменьшению набухания материала в менее полярных пластификаторах (ТМ, ДЭГС и ДЭГФ) и меньшему снижению величины  $E^*$  при набухании. Заметное набухание образцов СПУР-6 как в полярных, так и в неполярных жидкостях и существенное снижение начального модуля растяжения материала при набухании обусловлено особенностями его структуры. Такой эластомер имеет невысокую плотность сетки и содержит полярные олигоэфирные и неполярные полибутадиеновые гибкие сегменты, имеющие высокое термодинамическое сродство к указанным жидкостям. Как было отмечено выше, материал не содержит химических сшивок и поэтому полностью растворяется в сильном акцепторе протонов ТБФ.

Таблица 4 – Равновесное набухание  $Q_v$  в пластификаторах и модуль Юнга  $E^*$  образцов полиуретанов

| Пластификатор      | $Q_v$ | $E^*$ ,<br>МПа | $Q_v$ | $E^*$ ,<br>МПа | $Q_v$ | $E^*$ ,<br>МПа | $Q_v$ | $E^*$ ,<br>МПа | $Q_v$    | $E^*$ ,<br>МПа |
|--------------------|-------|----------------|-------|----------------|-------|----------------|-------|----------------|----------|----------------|
|                    | СПУ-1 |                | СПУ-2 |                | СПУ-4 |                | СПУ-5 |                | СПУ-6    |                |
| Без пластификатора |       | 45,2           |       | 40,4           |       | 39,0           |       | 42,1           |          | 31,6           |
| ДБС                | 0,23  | 32,3           | 0,39  | 2,54           | 0,41  | 23,0           | 0,37  | 21,9           | 1,1      |                |
| ДЭГС               | 0,11  | 41,6           | 0,15  | 37,7           | 0,23  | 31,5           | 0,08  | 38,5           | 0,69     | 12,8           |
| ДЭГФ               | 0,16  | 38,5           | 0,26  | 29,2           | 0,31  | 26,7           | 0,10  | 38,1           | 0,72     | 12,5           |
| ДБФ                | 0,30  | 28,5           | 0,54  | 17,0           | 0,54  | 16,4           | 0,56  | 15,2           | 0,79     | 11,7           |
| ДБКФ               | 0,34  | 27,9           | 0,53  | 15,7           | 0,5   | 18,8           | 1,56  | 3,30           |          |                |
| ТМ                 | 0,16  | 40,7           | 0,23  | 33,9           | 0,31  | 28,2           | 0,08  | 41,7           | 0,68     | 14,2           |
| ТБФ                | 5,05  | 0,67           | 6,00  | 0,52           | 9,29  | 0,22           | 6,14  |                | $\infty$ |                |

Полная картина изменения физико-механических характеристик образцов при набухании дана на рисунках 4 – 6.

В работе было установлено, что ТБФ полностью разрушает домены уретанмочевинных жестких сегментов в полиуретанмочевинах на основе ТДИ и МОСА независимо от количества жестких сегментов в эластомере, набухание сшитых эластомеров в ТБФ ограничено наличием только химической сетки. Меньшая степень воздействия была характерна для ДБФ, еще более слабое воздействие оказали такие малополярные жидкости как ТМ.

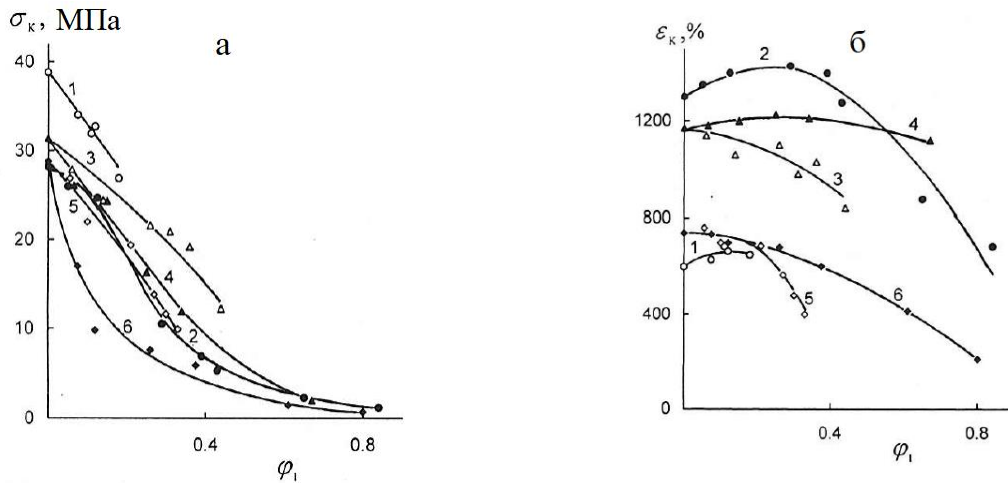


Рисунок 4 – Зависимость прочности (а) и относительной критической деформации (б) набухших СПУ-1 (1), СПУ-2 (5, 6), СПУ-3 (2) и СПУ-4 (3, 4) от объемной доли ДБФ (1, 3, 5) и ТБФ (2, 4, 6) при скорости растяжении  $v = 0,28 \text{ с}^{-1}$

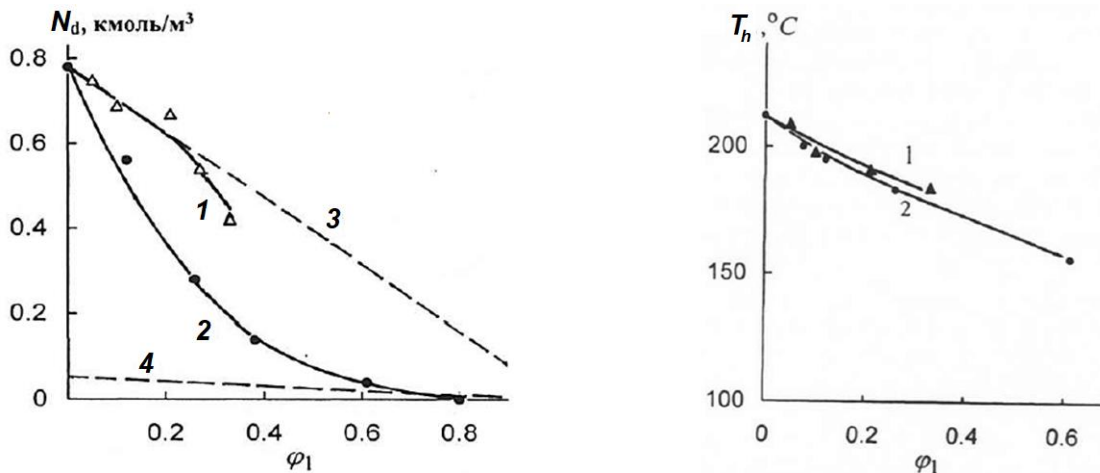


Рисунок 5 – Зависимость плотности физической сетки  $N_d$  от объемной доли ТБФ (1) и ДЭГС (2) в эластомере; влияние эффекта "разбавления" жидкостью на плотность физической (3) и химической (4) сетки

Рисунок 6 – Зависимость температуры размягчения доменов жестких сегментов СПУ-2 от объемной доли ДБФ (1) и ТБФ (2) в эластомере

Близкие по природе факторы влияния пластификаторов на свойства полиуретановых эластомеров были установлены также и при пластификации полиуретанмочевин бинарными пластификаторами. Необходимо, однако, отметить, что при пластификации полибутадиенуретанмочевины на основе форполимера СКУ-ДФ-2 с полибутадиеновыми гибкими сегментами и терминальными NCO-группами смесями ТБФ и ДЭГС наблюдается оптимум в соотношении между компонентами указанных смесей (рис. 7), что связано со смещением равновесия в процессе фазового разделения в полимерной системе и увеличением в ней относительного содержания жестких доменов.

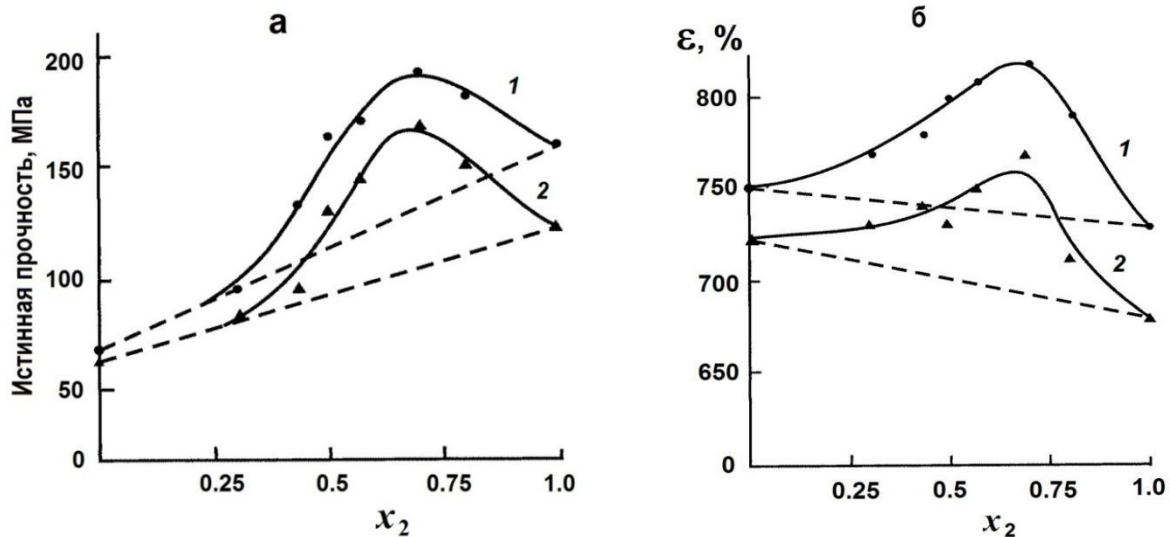


Рисунок 7 – Зависимость истинной прочности и относительной критической деформации  $\epsilon$  СПБУМ от массовой доли ДЭГС  $x_2$  в бинарном пластификаторе ДЭГС-ТБФ при скорости растяжения  $\nu = 0,03$  (1) и  $0,3 \text{ с}^{-1}$  (2)

Схожие эффекты были обнаружены и при пластификации бинарными пластификаторами более сложных систем со смешанными полибутадиеновыми и полиэфирными гибкими блоками.

Важную часть главы составили результаты исследования механизма влияния сорбции влаги на весь комплекс физико-механических характеристик полиуретановых эластомеров. Использование модельных систем на основе тетрагидрофурана – мономера для синтеза простого полиэфира – олиготетраметиленоксиддиола, олигооксипропиленоксиддиола Лапрола 2002 и ди-(2-этилгексил)фталата позволило прежде всего оценить характер влияния воды на образование водородных связей. Результаты показали, что молекулы воды, сорбированные полиэфируретанмочевинами, связаны как с кислородом полиэфирных цепей, так и с карбонилем. Было доказано, что наблюдаемое в спектре олигоуретана повышение интенсивности полос поглощения карбонила гибкой фазы обусловлено не образованием дополнительных межцепных Н-связей между NH- и карбонильными группами уретановых группировок, а образованием Н-связей этих групп с водой.

Влияние сорбции влаги на механические свойства сегментированных полиуретановых эластомеров с уретанмочевинными и уретановыми жесткими блоками было исследовано на серии образцов КСПУ на основе олигомера ОТМО ( $M \sim 1000$ ). В результате реакции указанного олигомера с ТДИ, взятым с двойным избытком, был синтезирован форполимер, отверждавшийся смесями МОСА и 1,4-бутандиола. Полученные сшитые эластомеры выдерживались при постоянной влажности воздуха до равновесия. Изменение истинной прочности  $f_p$  указанных эластомеров при выдержке дано на рисунке 8.

Было установлено, что интенсивность снижения прочности образцов возрастает с увеличением содержания уретановых жестких сегментов. Это справедливо означает, что при увлажнении СПУ с политетраметиленоксидными гибкими сегментами и уретанмочевинными сегментами домены жестких сегментов не разрушаются. Также было установлено, что с увеличением содержания уретановых групп и уменьшения содержания уретанмочевинных групп возрастает интенсивность снижения прочности сегментированных полиуретанов при увлажнении. Наблюдаемое явление обусловлено уменьшением содержания усиливающего наполнителя в материале, что следует из данных по изотермам сорбции влаги и сведений по взаимодействию влаги с уретановыми группами в гибкой полимерной матрице.

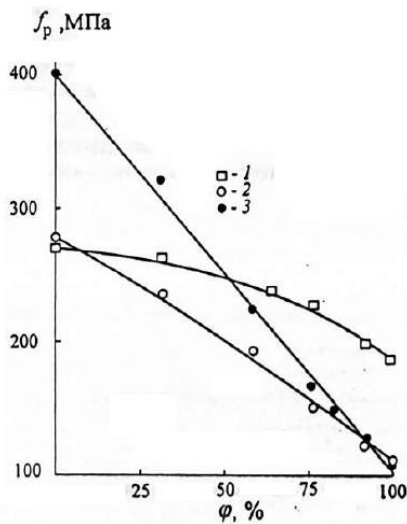


Рисунок 8 – Зависимость истинной прочности  $f_p$  образцов КСПУ-1 (1), КСПУ-2 (2) и КСПУ-4 (3) от относительной влажности воздуха  $\varphi$

Отдельную часть работы представляло исследование влияния малополярного пластификатора ДЭГС на устойчивость полиуретанового эластомера к действию влаги. Исследовали ПУЭ на основе ОТМО с  $M \sim 2000$ , МДИ и 1,4-бутандиола. При этом ДЭГС вводился при синтезе. Исследуемые ПУЭ с различным содержанием пластификатора представляли собой эластомеры с редкой химической сеткой. Содержание жестких уретановых сегментов  $C_{НС}$ , образующихся при реакции диизоцианата с 1,4-бутандиолом, изменяется в образцах полиуретана только за счет разбавления полимера пластификатором. С ростом содержания ДЭГС, температура стеклования которого минус  $107^\circ\text{C}$ , существенно снижается температура стеклования  $T_g^s$  полимерной матрицы (табл. 5).

Таблица 5 – Характеристики полиуретановых композиций с ДЭГС

| Содержание пластификатора, масс. % | $C_{НС}$ , масс. % | $N_x$ , кмоль/м <sup>3</sup> | $T_g^s$ , °C |
|------------------------------------|--------------------|------------------------------|--------------|
| 0                                  | 25                 | 0,02                         | -66          |
| 15                                 | 21                 | 0,02                         | -80          |
| 25                                 | 19                 | 0,01                         | -89          |
| 35                                 | 16                 | 0,01                         | -97          |

На рисунке 9 представлены ИК-спектры образцов СПУ с различным содержанием пластификатора ДЭГС. В ИК-спектре СПУ без пластификатора имеется полоса при  $1700\text{ см}^{-1}$  поглощения связанного карбонила самоассоциатов уретановых групп, локализованных в доменах уретановых жестких сегментов и полоса при  $1733\text{ см}^{-1}$  поглощения свободного карбонила. Аналогичная картина наблюдается при введении в материал до 25 % ДЭГС. Повышение интенсивности полосы при  $1733 - 1735\text{ см}^{-1}$  обусловлено наличием свободного карбонила в ДЭГС (полоса свободного карбонила ДЭГС  $\nu=1737\text{ см}^{-1}$ ). При концентрации пластификатора 35 % в ИК-спектре СПУ появляется еще одна полоса при  $\nu=1707\text{ см}^{-1}$ , которая относится к поглощению карбонила уретановых групп, связанного разупорядоченными Н-связями в гибкой фазе полимера. Полученные данные указывают на улучшение смешиваемости гибких и жестких сегментов в СПУ при высокой концентрации пластификатора.

Результаты исследования сорбции влаги СПУ показывают, что при введении в полиуретан малополярного пластификатора ДЭГС количество сорбируемой влаги полиуретаном существенно снижается: в  $\sim 1,4$  раза уже при 15 % ДЭГС и более чем в 2 раза при 35 % пластификатора, что должно способствовать повышению устойчивости физико-механических характеристик материала во влажной атмосфере.

При пластификации сегментированного полиуретана небольшим количеством ДЭГС (15 %) его прочность и критическая деформация возрастают.

Зависимость прочности от концентрации пластификатора имеет экстремальный характер. Причиной этого является наложение двух противоположно направленных факторов. Повышение подвижности полимерных цепей в результате пластификации приводит к повышению степени их ориентации при растяжении, включая ориентацию жестких блоков, что способствует повышению прочности эластомера. Ослабление межцепного взаимодействия в гибкой фазе полиуретана с ростом содержания пластификатора, а также «разбавление» полимера химически инертной жидкостью является фактором, направленным на снижение прочности материала.

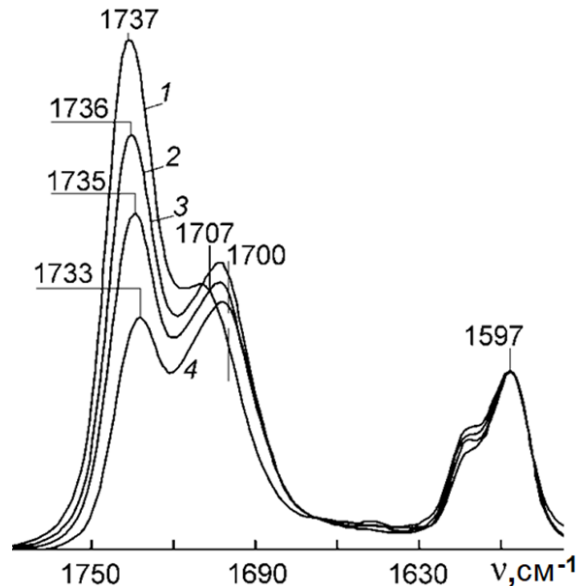


Рисунок 9 - ИК спектры сухих образцов СПУ. Содержание пластификатора: 35 % (1), 25 % (2), 15 % (3), 0 (4).  $\nu$  - волновое число

Комбинация двух указанных эффектов может приводить к образованию максимума на кривой зависимости прочности от содержания пластификатора в эластомере.

При увлажнении непластифицированного СПУ его прочностные характеристики ( $\sigma_k$  – условная,  $f_p$  – истинная прочность) существенно снижаются (табл. 6, рис. 10). Истинная прочность материала уменьшается на 29 % при относительной влажности воздуха  $\phi = 100$  %. В тех же условиях прочность СПУ с 15 % ДЭГС снижается на 19 % и лишь на 16 % при введении в полиуретан 25 % малополярного пластификатора (Рис. 10). Примечательно, что истинная прочность увлажненного СПУ с 15 % ДЭГС существенно выше прочности сухого непластифицированного материала. Упругие (условный модуль  $E_{100}$ , напряжение при деформации 100%) и деформационные (относительная критическая деформация при разрыве  $\epsilon_k$ ) свойства эластомеров практически не изменяются при сорбции влаги (табл. 6).

Таблица 6 – Физико-механические характеристики сухих и увлажненных СПУ

| $\phi$ , % | Без пластификатора |                 |                  | 15 % ДЭГС        |                 |                  | 25 % ДЭГС        |                 |                  | 35 % ДЭГС        |                 |                  |
|------------|--------------------|-----------------|------------------|------------------|-----------------|------------------|------------------|-----------------|------------------|------------------|-----------------|------------------|
|            | $\sigma_k$ , МПа   | $E_{100}$ , МПа | $\epsilon_k$ , % | $\sigma_k$ , МПа | $E_{100}$ , МПа | $\epsilon_k$ , % | $\sigma_k$ , МПа | $E_{100}$ , МПа | $\epsilon_k$ , % | $\sigma_k$ , МПа | $E_{100}$ , МПа | $\epsilon_k$ , % |
| 0          | 27,1               | 3,7             | 587              | 30,4             | 2,8             | 620              | 25,8             | 2,4             | 657              | 21,5             | 1,9             | 723              |
| 43         | 25,3               | 3,6             | 590              | 30,0             | 2,9             | 602              | 25,1             | 2,5             | 652              | 21,3             | 1,9             | 734              |
| 75         | 23,4               | 3,6             | 585              | 27,3             | 2,9             | 628              | 24,1             | 2,5             | 651              | 20,3             | 1,9             | 726              |
| 92         | 19,8               | 3,6             | 588              | 25,5             | 2,9             | 614              | 22,9             | 2,4             | 642              | 18,9             | 1,8             | 740              |
| 100        | 19,4               | 3,5             | 576              | 25,0             | 2,8             | 611              | 22,1             | 2,2             | 640              | 18,5             | 1,8             | 731              |

Интересно отметить, что при большом содержании пластификатора (35 %) разрушающее напряжение при растяжении увлажненного СПУ существенно выше истинной прочности эластомера без пластификатора при высокой влажности воздуха.

Таким образом, при пластификации малополярной жидкостью уменьшается количество сорбируемой влаги материалом и существенно повышается устойчивость его прочностных свойств во влажной среде.

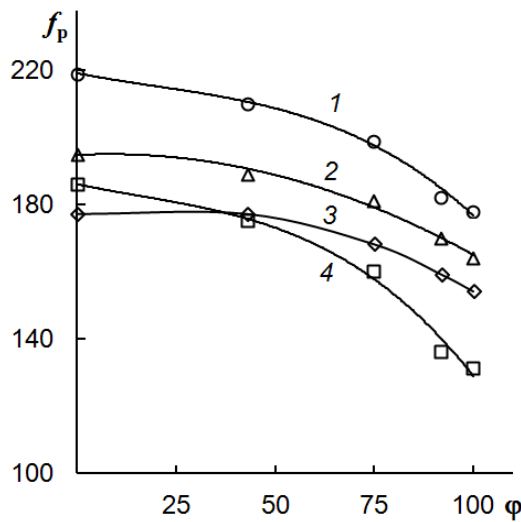


Рисунок 10 - Зависимость истинной прочности  $f_p$  (МПа) для СПУ от относительной влажности воздуха  $\phi$  (%). Содержание пластификатора: 15 % (1), 25 % (2), 35 % (3), 0 (4)

Было установлено, что после сушки образцов, увлажненных до равновесного влагосодержания, физико-механические свойства непластифицированных и пластифицированных образцов почти полностью восстанавливаются.

Для практического применения целесообразно использовать СПУ с 15 % ДЭГС, прочность которого выше прочности непластифицированного материала. При создании морозостойких полиуретановых эластомеров и функциональных композитов на их основе содержание пластификатора в полиуретане может быть увеличено.

Таким образом, синтез образцов сегментированного полиуретана на основе олиготетраметилоксиддиола, МДИ и 1,4-бутандиола с различным содержанием малополярного пластификатора ДЭГС показал, что этот пластификатор при его

содержании в полиуретане до 25 % практически не влияет на смешиваемость полиэфирных гибких сегментов и жестких уретановых сегментов. При этом зависимость прочности полиуретана от концентрации пластификатора имеет экстремальный характер.

Ввод малополярного пластификатора в полиуретановый эластомер вызывал появление эффекта повышения устойчивости физико-механических свойств эластомера во влажной среде за счет существенного снижения количества сорбируемой влаги сегментированным полиуретаном.

Проведенные исследования позволили наметить ряд перспективных направлений для оптимизации строения ПУЭ. Так, установлено, что использование в синтезе ПУЭ изофорондиизоцианата (ИДИ) дает возможность получать домены жестких сегментов с «рыхлой» структурой, что способствует улучшению прочностных свойств, особенно при низких скоростях деформирования. С точки зрения оптимизации строения гибких сегментов в ПУЭ показано, что частичная замена ПТМО-мягких сегментов на более полярные ППО-сегменты позволяет регулировать растворимость в мягкой фазе полимера жестких сегментов - доноров протонов. Микрофазовое разделение и межцепное взаимодействие в мягкой фазе рассматриваемых СПУМ взаимосвязаны. Максимальную прочность имеет материал с оптимальным сочетанием межцепного взаимодействия и микрофазового разделения жестких и мягких сегментов. Установлено, что скорость растяжения практически не влияет на величину предельной деформации синтезированных материалов. Доказано, что сочетание политетраметилоксидных сегментов с более полярными полипропиленоксидными сегментами приводит к повышению прочности сегментированных полиуретанов при исключении кристаллизации полимерной матрицы. Сочетание в одном и том же материале эластичных континуумов сильно различающихся по механическим свойствам, приводит к неоднозначной зависимости механических характеристик гетерогенного полимерного композита от соотношения используемых форполимеров.

Использование пластификации при оптимизации ПУЭ определяется наличием в них физической сетки с узлами доменами уретанмочевинных жестких сегментов и способностью жидкости разрушать доменную структуру материала. Изменение начального модуля растяжения исследуемых эластомеров при набухании зависит не только от химического строения гибких сегментов, но и от плотности физической сетки. Наиболее интенсивно модуль и прочность сшитых СПУ снижается при их набухании в жидкостях, в присутствии которых повышается растворимость жестких сегментов в гибкой фазе полимера. Обнаружен

эффект синергизма во влиянии компонентов бинарного пластификатора на прочностные и деформационные характеристики эластомера. Установлено, что максимальное значение прочности и относительной критической деформации материала достигается при соотношении ДЭГС и ТБФ 70/30. Показано, что бинарный пластификатор пластифицирует домены жестких уретанмочевинных сегментов эластомера.

Обнаружено существенное снижение количество сорбируемой влаги сегментированным полиуретаном при пластификации его малополярной жидкостью, и, как следствие этого, повышение устойчивости физико-механических свойств эластомера во влажной среде. Критическая деформация при этом практически не изменяются. Степень снижения истинной прочности материала при влажности воздуха 92 - 100 % уменьшается в ~ 1,4 - 2 раза в зависимости от содержания пластификатора. Показано, что пластификация микрогетерогенного полиуретана приводит к существенному повышению его морозостойкости (температура стеклования гибкой фазы снижается на 29 °С), улучшению прочностных и деформационных свойств во всем интервале относительной влажности воздуха.

В главе 4 "**Разработка полиуретановых эластомеров с повышенной абразивной стойкостью**" даны результаты исследования степени абразивной стойкости литьевых эластомеров полиуретанового типа в зависимости от фазовой структуры и молекулярного дизайна цепи. Исследования были проведены в широком диапазоне полярности полимерной цепи указанных полимеров, в качестве исходных олигомерных диолов были использованы сложные и простые олигоэфир, а также карбоцепные олигодиендиолы. Морфологическое строение исследованных полимеров варьировали, задавая различное содержание жестких сегментов (до 40-50 %) при переменной концентрации удлинителей цепи, в качестве которых использовали 1,4-бутандиол (для полиуретанов) и диамины – МОСА, Этакюр-300 (для полиуретанмочевин).

Было установлено, что процесс абразивного износа эластомеров уретанового типа протекает по механизму, близкому к износу резин с определенными отличиями, связанными со строением указанных эластомеров и уровнем деформационно-прочностных характеристик, по которому такие эластомеры занимают промежуточное положение между резинами и жесткими пластиками. Для большинства исследованных эластомеров при величине твердости по Шору А выше 80 единиц поверхность изношенного материала оставалась чистой, свободной от лохмотьев деструктированного материала, полосы Шалломаха отсутствовали (рис.11).

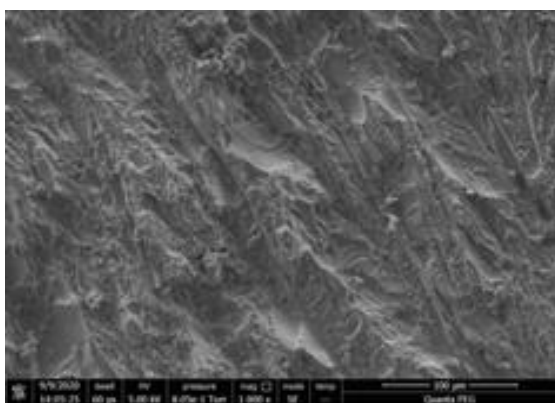


Рисунок 11 – Микрофотографии поверхности образца СПУМ типа СКУ-ПФЛ-100 (на основе ОТМО  $M \sim 1000$ , ТДИ и МОСА) после абразивного износа

Как показал анализ ИК-спектра поверхности износа при абразивном изнашивании исследованных материалов происходит заметное снижение интенсивности полосы поглощения связанного водородной связью карбонила упорядоченных мочевиновых групп

(полоса при  $1640\text{ см}^{-1}$ , рис.12), одновременно появляется полоса поглощения при  $1666\text{ см}^{-1}$ , что свидетельствует о появлении разупорядоченных С=О-групп в указанных выше фрагментах полимерных цепей.

Таким образом, можно говорить о том, что абразивный износ вызывает частичное разрушение жестких сегментов, что можно связать с развитием при абразивном изнашивании механохимических окислительных процессов.

Была определена принципиальная разница в зависимости степени абразивного износа полиуретанов и полиуретанмочевин на основе простых и сложных олигоэфиров.

Как было установлено, в области невысоких концентраций жестких сегментов наименьший абразивный износ обеспечивается при использовании композиций на основе сложных олигоэфиров. В области высоких концентраций жестких сегментов наименьший абразивный износ обеспечивается уже с применением композиций на основе простых олигоэфиров (рис.13); в области средних имеется также определенная переходная зона.

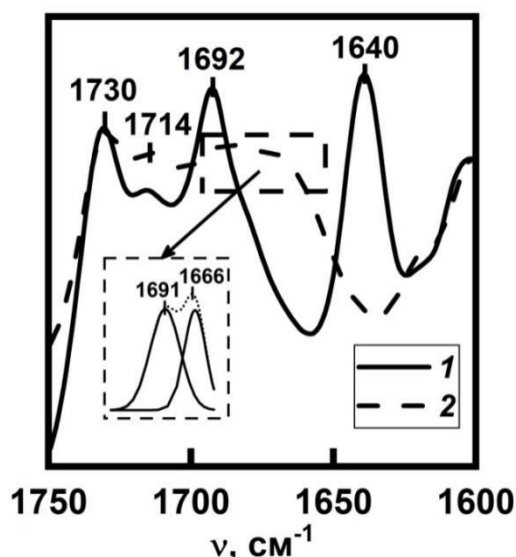


Рисунок 12 – Фрагменты ИК-спектров образца на основе СКУ-ПФЛ до (кривая 1) и после изнашивания (кривая 2)

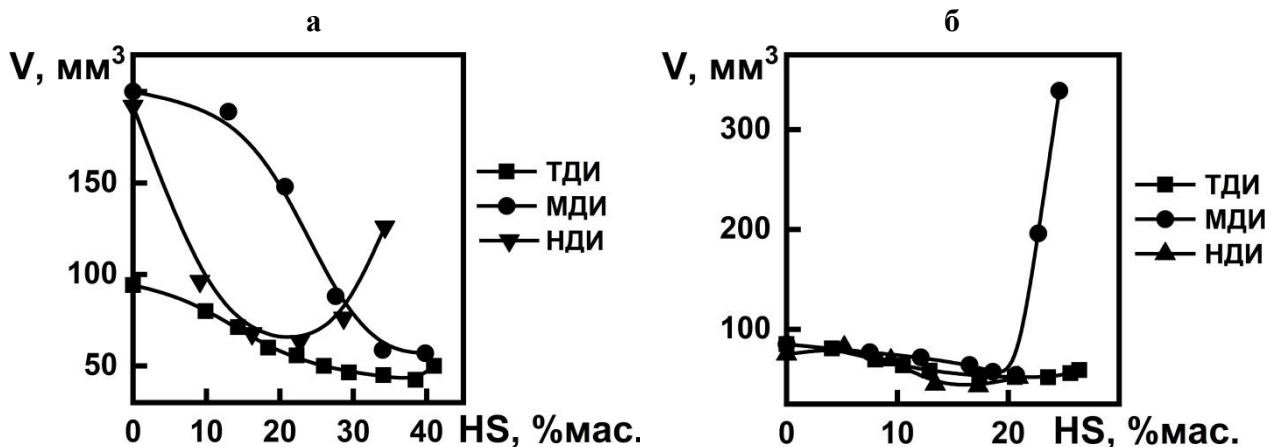


Рисунок 13 – Зависимости объемного износа образцов полиуретановых эластомеров на основе простого олигоэфира ОТМО с  $M \sim 1000$  (а) и сложного олигоэфира П-6 (б) от содержания жестких сегментов в полимерной цепи. Образцы были изготовлены с применением диизоцианатов: ТДИ (полиуретанмочевины), МДИ и 1,5-нафтилендиизоцианат НДИ (полиуретаны)

Такое поведение исследованных материалов объясняется тем, что при небольших концентрациях жестких сегментов основную роль в формировании прочностных свойств играет когезионные свойства полимера, сложные олигоэфиры имеют более высокий уровень плотности энергии когезии, и, соответственно, более высокую прочность (рис.14).

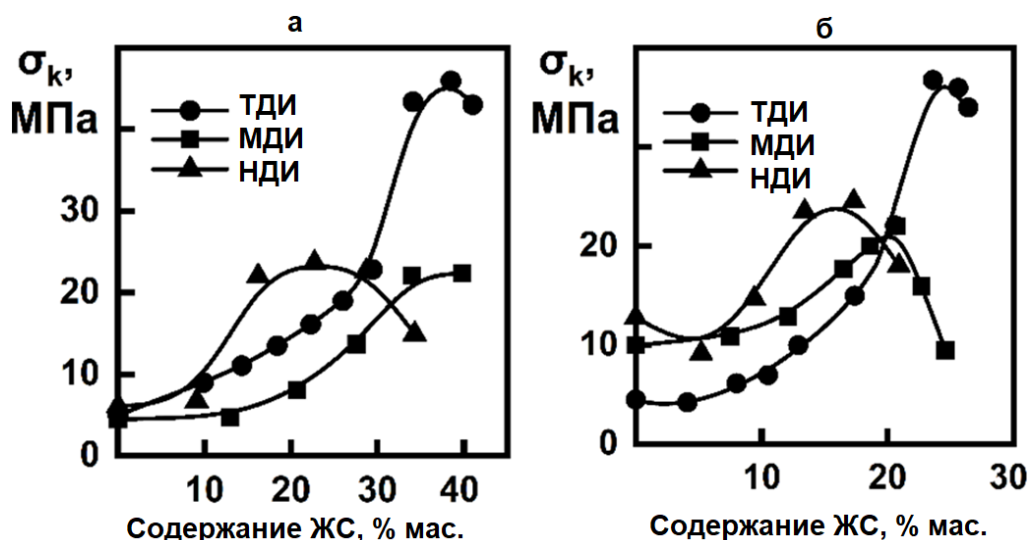


Рисунок 14 – Зависимость прочности образцов полиуретановых эластомеров на основе простого олигоэфира ОТМО с  $M \sim 1000$  (а) и сложного олигоэфира П-6БА (б) от содержания жестких сегментов в полимерной цепи. Образцы были изготовлены с применением диизоцианатов ТДИ, МДИ и НДИ

При повышении концентрации жестких сегментов наблюдается фазовое разделение с формированием жесткой фазы полярных жестких сегментов, диспергированных в эластичной матрице мягких сегментов. Повышенная энергия когезии мягких сегментов сложных олигоэфиров (по сравнению с простыми олигоэфирами) начинает играть более негативную роль, препятствуя достижению высокой полноты фазового разделения. В результате преимущество по абразивной стойкости при повышенном содержании жестких сегментов приобретают эластомеры на основе простых олигоэфиров.

В главе также рассмотрено влияние кристаллизации на абразивный износ полиэфируретанмочевин на основе близких по строению сложных олигоэфиров П-6 и П-6БА, синтезированных на основе адипиновой кислоты, и этиленгликоля (П-6) или смеси этиленгликоля и бутандиола (П-6БА). Была изготовлена серия эластомеров серии ПББ образцов на основе данных олигоэфиров, ТДИ и МОСА, которые хранили 60 суток при комнатной температуре. Как показали эксперименты, для данной серии наблюдается интересная зависимость величины абразивного износа от твердости (рис.15).

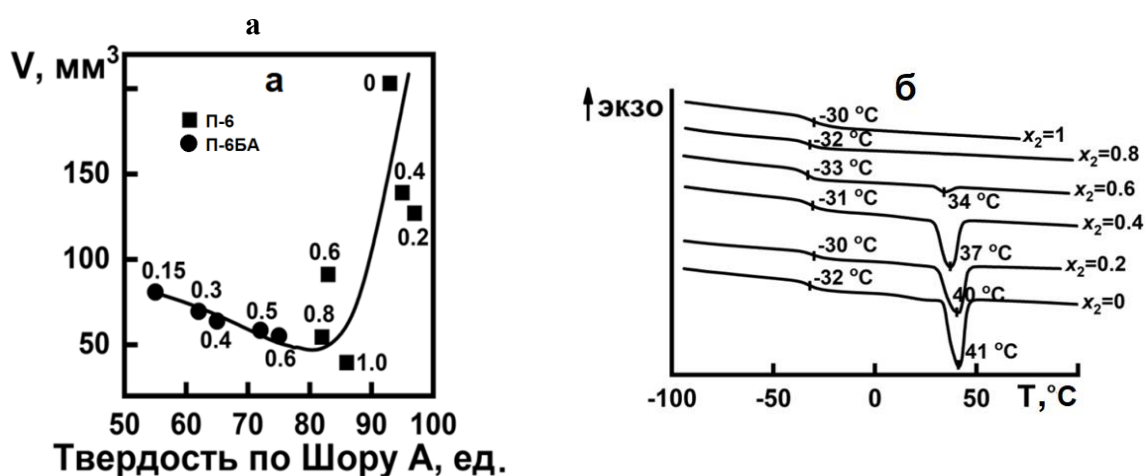


Рисунок 15 – Зависимости объемного износа образцов СПУМ серии ПББ от твердости по Шору А (а) и соответствующие ДСК-термограммы (б) при различном мольном содержании МОСА  $x_2$  в отверждающей смеси для образцов на основе П-6

Монотонное снижение величины абразивного износа при повышении твердости за счет увеличения концентрации жестких сегментов (некристаллизующиеся образцы на базе олигоэфира П-6БА), характерное для сегментированных полиуретанов и полиуретанмочевин в области невысоких содержаний жестких сегментов сменяется обратным трендом для образцов, в которых наблюдается кристаллизация (кристаллизующиеся образцы на основе П-6). Данный факт можно связать с негативным воздействием кристаллизации на деформационно-прочностные характеристики исследованных образцов, что подтверждается анализом известных феноменологических моделей, используемых для количественного описания взаимосвязи абразивной стойкости эластомеров с их физико-механическими свойствами. В рамках такого анализа удалось выделить уравнения, наиболее адекватно связывающие величину абразивного износа  $V$  эластомеров уретанового типа с их деформационно-прочностными параметрами:

$$V = k_1 \cdot \sigma_{\text{tear}}^{-1}, \quad (1)$$

$$V = k_2 (\sigma \cdot \varepsilon \cdot H)^{-1}. \quad (2)$$

где  $\sigma$  - прочность на разрыв,  $\sigma_{\text{tear}}$  - прочность на раздир,  $\varepsilon$  - критическая деформация при растяжении,  $H$  - твердость по Шору А.

Как было установлено, оба эти выражения с высоким уровнем коэффициента корреляции (до 0,98 для выражения (1)) описывают экспериментальные зависимости большинства полиуретановых и полиуретанмочевинных эластомеров. Указанные модели были успешно использованы и для оценки абразивного износа при различных уровнях кристаллизации. Так на рисунке 16 приведены данные по расчетной и экспериментальной зависимости объемного износа образцов серии ПББ на основе полиэфира П-6, ТДИ и МОСА от мольного содержания МОСА в отверждающей смеси.

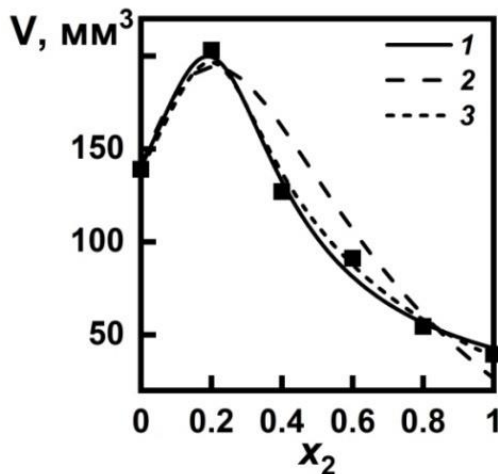


Рисунок 16 – Зависимости объемного износа образцов серии ПББ от мольной доли МОСА  $x_2$  в отверждающей смеси МОСА-олигоэфир. Кривая (1) соответствует эксперименту, кривые (2, 3) - расчету по уравнениям (1) и (2) соответственно

В целях повышения абразивной стойкости эластомеров уретанового типа была исследована возможность корректировки их трибологических характеристик за счет ввода модификаторов трения, в качестве которого рассмотрены стеараты металлов, другие минеральные наполнители и жидкие пластификаторы. Введение модификаторов трения в принципе не меняет визуальную картину износа, однако масштаб разрушений несколько снижается, что можно объяснить действием модификаторов на зерна абразива (рис.17).

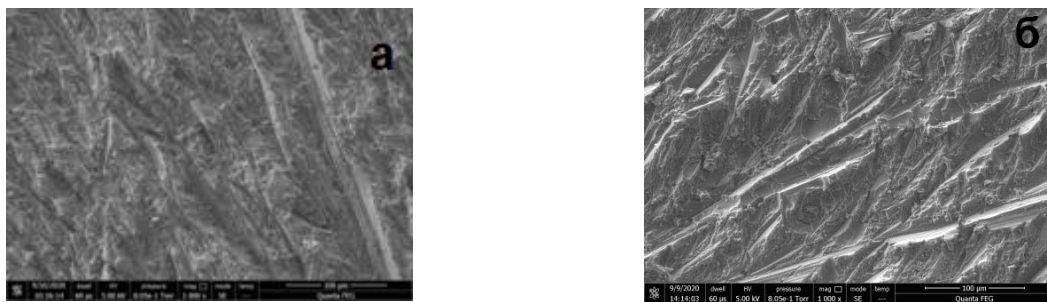


Рисунок 17 – Микрофотографии поверхности образца СПУМ типа SKU-ПФЛ-100 (на основе полифурита-1000, ТДИ и МОСА) после износа при введении в состав 0,5 % дисульфида молибдена (а) и стеарата кальция (б)

Было установлено, что концентрационная зависимость абразивного износа от доли введенных модификаторов носит ярко выраженный экстремальный характер (рис.18), причем оптимальное количество модификатора в зависимости от его типа находится в пределах  $0,4 \div 0,6$  масс. % ( $0,35 \div 0,55$  объемных).

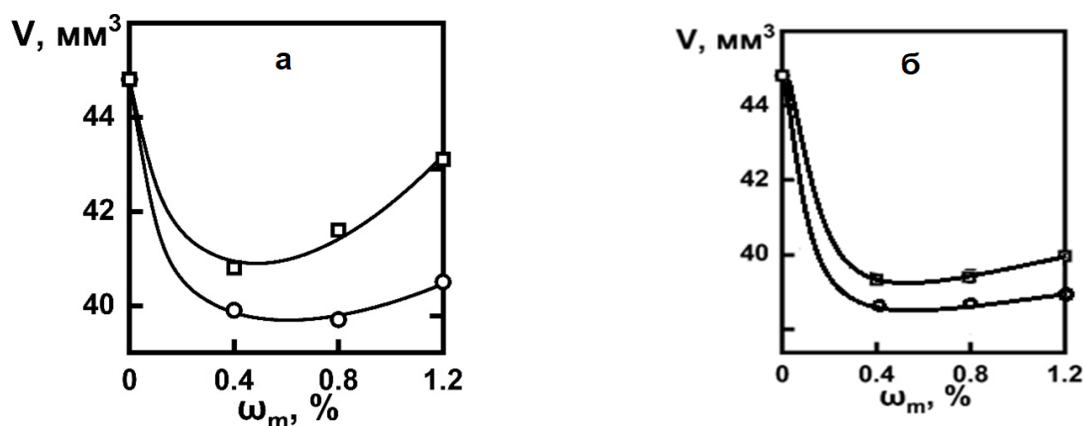


Рисунок 18 – Зависимости объемного износа образцов SKU-ПФЛ-100 от содержания индивидуальных наполнителей (а) или их смеси, содержащей 50 масс.% хлорпарафина (б) и 50 масс. % минеральных наполнителей: стеарата кальция (○) и дисульфида молибдена (□)

При использовании вместо индивидуальных модификаторов смесевых композиций, содержащих хлорпарафин, эффективность снижения абразивного износа повышается, что можно объяснить синергическим эффектом понижения коэффициента трения. Полученные результаты были использованы для модификации существующих литевых композиций полиуретанмочевинных составов.

Таким образом, были установлены основные особенности абразивного износа полиуретановых эластомеров, связанные с механохимическими процессами, происходящими при данном виде механического воздействия на полимер; определена роль химического строения мягких сегментов в формировании абразивной стойкости полиуретановых эластомеров; определены пути снижения абразивного износа исследованных материалов за счет использования индивидуальных и смесевых модификаторов трения.

В главе 5 "Разработка высокопрочных морозостойких полиуретановых эластомеров" даны результаты исследования возможности снижения нижней границы температурного диапазона эксплуатации полиуретановых эластомеров за счет регулирования молекулярного дизайна цепи и фазовой структуры.

Синтез эластомеров уретанового типа основан на использовании в качестве исходных компонентов олигомерных диолов, диизоцианатов и низкомолекулярных удлинителей цепи, в качестве которых брали диамины и диолы. Была исследована взаимосвязь физико-механических характеристик полученных эластомеров от параметров их структурной организации: молекулярной основы (простые олигоэфиры, сложные олигоэфиры, тип диизоцианата), топологической структуры (плотность пространственной сетки) и

особенностей строения полимерных цепей, под которыми понимается относительное содержание жестких сегментов, в том числе различного строения.

Относительно высокое содержание полярных сегментов в полимерных цепях сложных полиэфиров способствует пониженной степени фазового разделения в полиуретанах на основе сложных полиэфиров (уменьшается разница в полярности этих сегментов и увеличивается термодинамическое сродство). В результате значительная часть жестких сегментов полимерных цепей остается в эластичной матрице, представляющей собой мягкую фазу в сегментированных полиуретанах и полиуретанмочевинах, тем самым понижая сегментальную подвижность полимерных цепей, что сказывается на температуре стеклования данной фазы. Установлено, что температура стеклования полиуретанов на основе сложных полиэфиров на 20-40 градусов выше, чем у аналогов на основе простых олигоэфиров.

Данное существенное преимущество простых олигоэфиров создает определенную основу для разработки морозостойких материалов на их основе. Однако, ее реализация во многом может быть затруднена в том случае, если в качестве простых олигоэфиров использовать полиоксипропиленполиолы, для которых характерен широкий температурный диапазон стеклования (от -20 °С до -50 °С), что негативно сказывается на деформационных характеристиках материалов в указанной области температур.

В противоположность приведенным материалам, такая реализация доступна для полиуретанов и полиуретанмочевин на основе олигоэфиров политетраметиленоксидного типа. Эти полимеры имеют температуру стеклования в диапазоне -50...-60 °С, что уже позволяет их использовать на большей части нашей страны. Для дальнейшего расширения температурного диапазона эксплуатации таких материалов (до -70 °С) необходимо применять пластификацию. В рамках настоящей работы было установлено, что в зависимости от полярности пластификатора взаимодействие сегментированных полиуретанов и полиуретанмочевин может происходить по различному пути. Известно, что температура стеклования полимеров при пластификации обычно снижается, т.к. у пластификаторов эта температура гораздо ниже, чем у полимеров. Однако, на этот известный эффект могут накладываться явления второго порядка. Так, использование высокополярных пластификаторов типа органических эфиров фосфорной кислоты способствует растворению жестких сегментов полиуретанов в эластичной полимерной матрице (рис.19), полимер переходит в аморфное состояние, теряя во многом свои прочностные свойства.

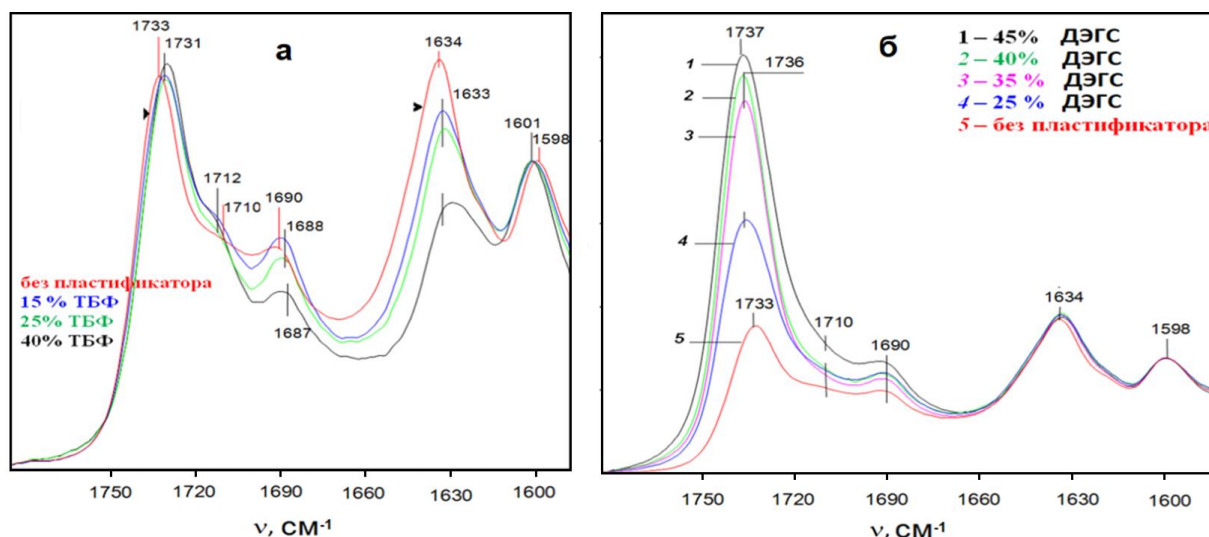


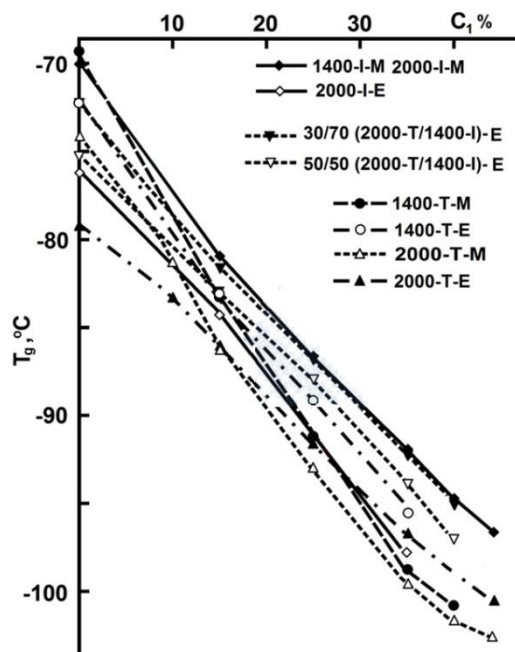
Рисунок 19 – Изменение ИК-спектра в области 1600-1800 см⁻¹ образцов эластомеров на основе полифурита с  $M \sim 2000$ , ТДИ и Этакур-300 при пластификации ТБФ (а) и ДЭГС (б)

При использовании малополярных пластификаторов типа эфиров себаценовой кислоты может возникать эффект углубления фазового разделения, которое вызывает снижение доли полярных жестких сегментов в эластичной матрице. А этот эффект может

обеспечить дополнительное снижение температуры стеклования, кроме ожидаемого снижения за счет ввода пластификатора с низкой собственной температурой стеклования. Реализация данного эффекта была достигнута на практике при использовании пластификатора ДЭГС (рис.20).

Рисунок 20 – Зависимости температуры стеклования СПУМ на основе олигоэфиров полифурит с  $M \sim 1400$  и  $M \sim 2000$ , ТДИ (или ИДИ) и Этакюр-300 или МОСА от концентрации введенного пластификатора ДЭГС.

Индексы Т относятся к образцам с ТДИ,  
 I - к образцам с ИДИ,  
 М - к образцам с МОСА,  
 Е - с Этакюром-300



Таким образом, при правильном выборе пластификатора становится возможным получить максимально возможный положительный эффект снижения температуры стеклования эластичной матрицы, тем самым предопределяя достижение наиболее низкого уровня нижней границы температурного диапазона эксплуатации эластомера.

Полученные результаты позволили разработать связующее НПТ полиэфируретанмочевинного типа на основе ОТМО с молекулярной массой 1400 и пластификатора ДЭГС, имеющее высокие деформационно-прочностные свойства в широком диапазоне температурного диапазона эксплуатации, в том числе на нижней границе температурного диапазона эксплуатации (табл. 7). Указанное связующее было использовано при разработке морозостойких защитных эластомерных материалов.

Таблица 7 – Свойства отвержденного связующего серии НПТ при -70 °С

| Связующее          | Доля ДЭГС, % | $\sigma_k$ , МПа | $\epsilon_k$ , % | $E_{100\%}$ , МПа | $T_g$ , °С |
|--------------------|--------------|------------------|------------------|-------------------|------------|
| НПТ 30/70          | 0            | 63               | 323              | 25.6              | -72        |
|                    | 40           | 46               | 403              | 6.4               | -95        |
| НПТ 50/50          | 0            | 68               | 341              | 26.4              | -75        |
|                    | 40           | 59               | 328              | 5.6               | -97        |
| Натуральный каучук | 0            | 20               | 710              | 2.8               | -73        |

Таким образом, было установлено, что основным структурным фактором, управляющим уровнем температуры стеклования полимерной матрицы, является степень фазового разделения между жесткими и гибкими сегментами полимерной цепи. Высокая степень такого разделения способствует понижению концентрации жестких сегментов в эластичной матрице, что дает возможность эффективно снижать нижнюю границу диапазона высокоэластичности эластомера. Определена роль пластификаторов в создании морозостойкой полимерной матрицы с оптимальным уровнем прочностных свойств. Разработано морозостойкое связующее на основе простого олигоэфира с температурой стеклования ниже -70 °С.

В главе 6 "Разработка обобщенного подхода к описанию деформационного поведения сшитых полиуретановых эластомеров" представлены результаты разработки обобщенного подхода высокоэластичности, учитывающей изменения упругих свойств полимерных цепей по мере их деформирования. Показано, что описание деформирования реальных эластомеров с высоким уровнем межмолекулярного взаимодействия может быть выполнено в рамках классической теории высокоэластичности с учетом изменения свойств описываемых объектов в ходе деформирования.

Причиной разработки модели были результаты анализа изменения текущего модуля сшитых полиуретановых эластомеров ( $E = d\sigma/d\lambda$  от  $\lambda$ , где  $\sigma$  - напряжение,  $\lambda$  - относительное удлинение), показавшие, что такое изменение в ходе деформирования носит гораздо более глубокий характер, чем предсказывается классической теорией высокоэластичности ( $E = N_c RT(1 + 2\lambda^{-3})$ , где  $N_c$  - плотность сетки) или линейной моделью вязкоупругости.

На рисунке 21 показаны экспериментальные и расчетные зависимости текущего модуля аморфного эластомера ПБУ, синтезированного на основе олигодиендиола СКД-ГТР-А и 2,4-толуилиндиизоцианата (ТДИ), полученные для двух температур и двух скоростей растяжения. Как видно из рисунка ни одна из обычно используемых на практике теорий не дает возможности адекватно оценить изменение деформационного поведения относительно простого по структуре эластомера.

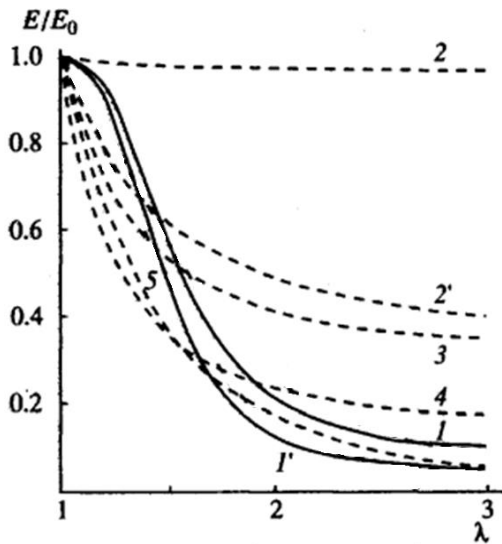


Рисунок 21 — Зависимости относительного изменения текущего модуля  $E$  от степени деформирования сшитого эластомера ПБУ при 23 С и скорости растяжения 0,56 (1, 2) и 0,0028 с<sup>-1</sup> (1', 2'); 1, 1' — эксперимент, 2, 2' — расчет согласно модели Вихерта, кривые 3, 4, 5 - рассчитаны с использованием выражений, вытекающих из классической теории высокоэластичности, подхода Муни-Ривлина при  $C_1=C_2$  и теории Бартенева-Хазановича соответственно ( $E/E_0 = \lambda^{-5/2}$ )

Предположение о возможном сочетании элементов линейной модели вязкоупругости и статистической теории высокоэластичности было реализовано в обобщенном подходе учета высокоэластичных и вязкоупругих свойств сшитых эластомеров, в котором релаксационная природа полимерной сетки учитывается моделью Вихерта, а ее высокоэластичная природа МСС-моделью Эрмана-Моннери. Данный подход является логическим развитием концепции перестраивающихся сеток Тобольского, разработанной для сшитых полисульфидных каучуков. В отличие от концепции Тобольского, в качестве основы лабильных поперечных связей между полимерными цепями рассматриваются водородные связи между протонодонорными и протоноакцепторными атомами.

В целом разработанный подход учитывает, как релаксационные свойства реальных эластомеров, так и особенности трансформации эластичных свойств по мере деформирования. В рамках этого подхода было получено выражение, описывающее зависимость напряжения от деформации в условиях растяжения с постоянной скоростью:

$$\sigma = \int_1^{\lambda} W \sum_{i=1}^n E_i e^{\frac{1-\lambda}{v\tau_i}} d\lambda \quad (3)$$

где  $W$  - функция трансформации, представляющая собой отношение текущего модуля сшитого эластомера к его начальному значению при  $\lambda=1$ ,  $E_i$  - релаксационный параметр полимера, имеющий размерность модуля.

При этом в качестве данной функции на первом этапе развития модели были использованы выражения, полученные при аппроксимации изменения текущего модуля сшитого эластомера, сделанной по результатам анализа МСС-модели Эрмана-Моннери:

$$W = \frac{[(1 - 3bd)(1 + 2\lambda^{-3}) + 9b\lambda^{-4}]}{[3(1 - 3bd) + 9b]} \quad \text{при} \quad \lambda^{-1} \geq d \quad (4)$$

$$W = (1 + 2\lambda^{-3})/[3(1 - 3bd) + 9b] \quad \text{при} \quad \lambda^{-1} < d \quad (5)$$

где  $b$ ,  $d$  - структурные параметры сетки. Для большинства сшитых эластомеров  $0,5 > b > 0,1$ ,  $d \approx 0,2$ . Использование выражения (3) позволило численно описать зависимости напряжения от деформации серии образцов ПБУ полибутадиенуретанового типа (рис.22).

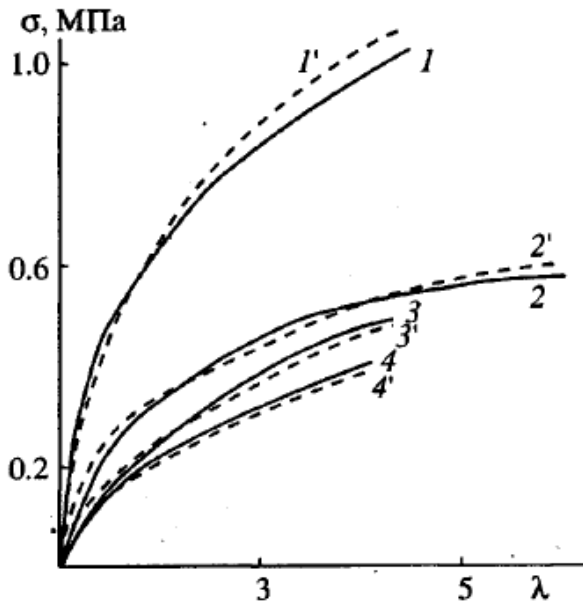


Рисунок 22 - Зависимости напряжения от степени деформации образца ПБУ при скорости растяжения  $0,56 \text{ с}^{-1}$  (1,1', 3,3'),  $2,8 \times 10^{-3} \text{ с}^{-1}$  (2,2', 4,4') и температурах  $23 \text{ }^{\circ}\text{C}$  (1,1', 2,2') и  $60 \text{ }^{\circ}\text{C}$  (3,3', 4,4'). 1-4 - эксперимент, 1'-4' - расчет по формуле (3)

Как было далее установлено, данное выражение может быть модифицировано для случая сшитых эластомеров, набухших в растворителях или пластификаторах, с учетом зависимостей функции  $W$  и параметров  $E_i$  от величины объемной доли полимера в набухом образце  $\varphi_2$ .

Наиболее просто эти зависимости могут быть аппроксимированы следующими выражениями (для трехфункциональных сеток):

$$W = \frac{[(1 + 2\lambda^{-3})\{1 - 3b_0\varphi_2[d_0 + (1 - \varphi_2)d_1]\} + 9b_0\varphi_2\lambda^{-4}]}{3\{1 - 3b_0\varphi_2[d_0 + (1 - \varphi_2)d_1]\} + 9b_0\varphi_2} \quad \text{при} \quad \lambda^{-1} \geq d \quad (6)$$

$$W = \frac{(1 - 2\lambda^{-3})}{3\{1 - 3b_0\varphi_2[d_0 + (1 - \varphi_2)d_1]\} + 9b_0\varphi_2} \quad \text{при} \quad \lambda^{-1} < d \quad (7)$$

где  $n$  - показатель, равный  $1/3$  для релаксационного параметра  $E_0$ , относящегося к сетке стабильных химических связей. Для релаксационных параметров  $E_i$ , относимых к лабильной физической сетке,  $n > 2$ . Индекс 0 относится к непластифицированным образцам.

Полученные выражения позволили численно описать зависимости напряжения от деформации серии образцов ПБУ полибутадиенуретанового типа, набухших в ряде пластификаторов (рис.23).

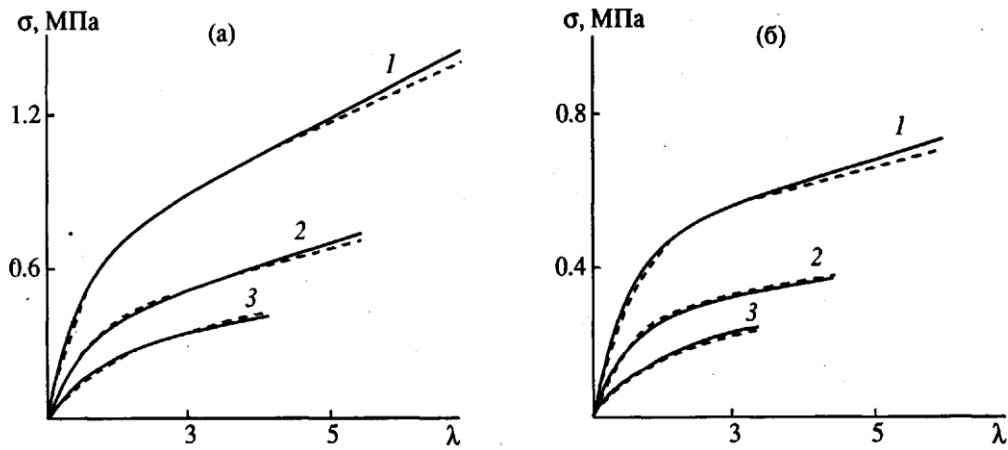


Рисунок 23 – Расчетная и экспериментальная зависимости напряжения от степени деформации при скорости растяжении  $0,56 \text{ с}^{-1}$  (а),  $2,8 \times 10^{-3} \text{ с}^{-1}$  (б) образцов ПБУ, пластифицированных пластификатором ди-(2-этилгексил)себацнатом (ДЭГС) при объемной доле полимера в набухших образцах  $\phi_2=1,0$  (1а, 1б), 0,85 (2а, 2б) и 0,66 (3а, 3б)

Дальнейшее развитие модели было выполнено с учетом эффекта упрочнения эластомеров, характерного для большинства полиэфируретанов и некоторых резин на основе высокомолекулярных каучуков. Это потребовало введения в уравнения модели параметров, учитывающих конечность растяжимости полимерных цепей. Основным таким параметром является коэффициент  $\alpha$ , величина которого обратна максимально возможной степени относительной деформации  $\lambda_{\max}; \alpha = 1/\lambda_{\max}$ . Введение основных элементов концепции конечности растяжимости полимерных цепей в МСС-модель Эрмана-Моннери позволило получить уравнение зависимости напряжения от степени деформирования для сшитых эластомеров в равновесных условиях растяжения:

$$\sigma = N_C k T (\lambda - \lambda^{-2}) [(1 + 3b)(\lambda^{-1} - d) + \gamma_s \alpha^2 (1 - \phi)(\alpha^2 \phi - 2)/(1 - \alpha^2 \phi)^2] \quad (8)$$

где  $\gamma_s$  - дополнительный корректирующий параметр, отражающий степень влияния эффекта конечной растяжимости полимерных цепей на реализуемое напряжение,  $\phi = \lambda^2 + 2\lambda^{-1}$ .

Как было установлено, разработанный подход адекватно описывает также и деформационное поведение сложных в фазовом отношении полимерных систем, к числу которых относятся сегментированные полиуретаны и полиуретанмочевины. При этом все разнообразие типов графиков зависимости напряжения от степени деформирования (выпуклые, вогнутые кривые и кривые с перегибом) описывается одним и тем же комплексом уравнений с характерными для каждой группы материалов значениями параметров.

Распространение разработанного подхода на область неравновесного деформирования позволило с использованием описанного выше сочетания учета эластичных и вязкоупругих свойств эластомеров получить выражение, применимое для описания растяжения аморфных и сегментированных эластомеров с постоянной скоростью ( $N_C$  - плотность сетки нерелаксирующих связей):

$$\sigma = N_C k T (\lambda - \lambda^{-2}) [(1 + 3b)(\lambda^{-1} - d) + \gamma_s \alpha^2 (1 - \phi)(\alpha^2 \phi - 2)/(1 - \alpha^2 \phi)^2] + \int_1^\lambda W \sum_{i=1}^n E_i e^{\frac{1-\lambda}{v\tau_i}} d\lambda \quad (9)$$

Это же уравнение часто можно использовать в терминах соответствующих вкладов релаксационных параметров  $E_i$ , имеющих размерность модуля:

$$\sigma = E_0(\lambda - \lambda^{-2}) \left[ 1 + 3b(\lambda^{-1} - d) + \gamma_s \alpha^2 (1 - \phi)(\alpha^2 \phi - 2) / (1 - \alpha^2 \phi)^2 \right] + \int_1^\lambda W \sum_{i=1}^n E_i e^{\frac{1-\lambda}{v\tau_i}} d\lambda = \sigma_{el} + \int_1^\lambda W \sum_{i=1}^n E_i e^{\frac{1-\lambda}{v\tau_i}} d\lambda \quad (10)$$

Указанные уравнения были успешно апробированы для нескольких серий образцов сшитых уретановых эластомеров (например, серии BDN на рис.24).

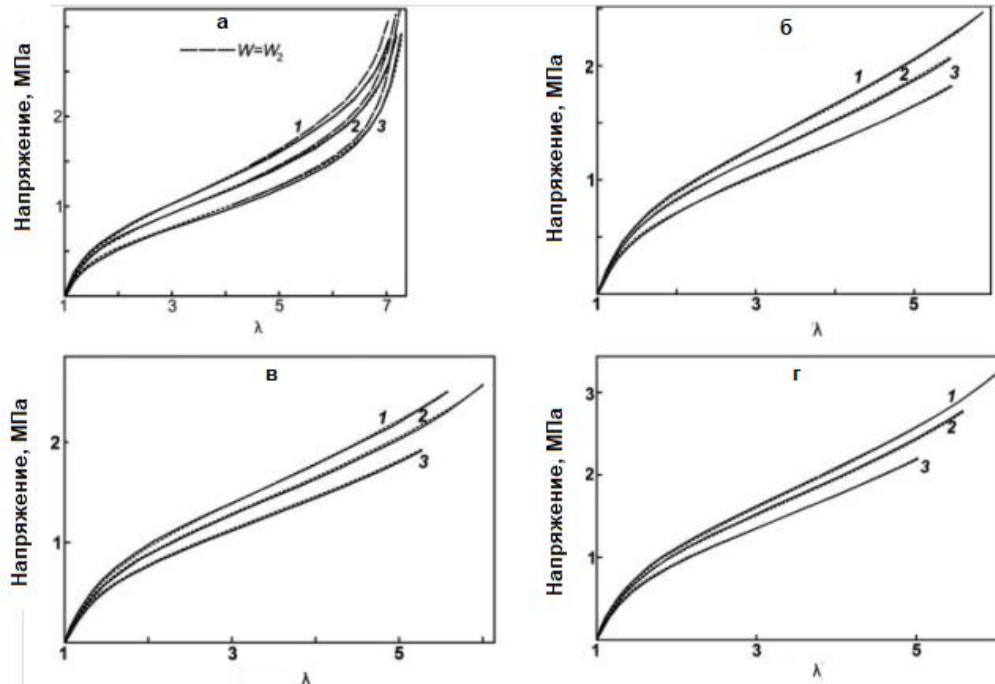


Рисунок 24 – Зависимости напряжения от степени деформации для образцов серии BDN-1 (а), BDN-2 (б), BDN-3 (в), и BDN-4 (г) на основе олигомера СКД-ГТР-А, ТДИ и 4,4'-метилден-бис-(о-хлоранилина) МОСА. Сплошные линии - эксперимент, пунктир - расчетные кривые согласно уравнению (10). Графики соответствуют скоростям растяжения  $0,56 \text{ с}^{-1}$  (1),  $0,028 \text{ с}^{-1}$  (2) и  $0,0028 \text{ с}^{-1}$  (3)

Таким образом, в данной главе разработано основное уравнение обобщенного подхода как для равновесного растяжения сшитых эластомеров так и растяжения сшитых эластомеров с постоянной скоростью.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведенных исследований разработаны научные и технологические основы получения высокопрочных и абразивостойких полиуретановых эластомеров.

Разработаны основные методы управления характеристиками полиуретановых эластомеров путем направленного молекулярного дизайна полимерных цепей. При использовании олигомеров различного химического строения при синтезе полиуретановых эластомеров можно регулировать термодинамическое сродство между жесткими и мягкими сегментами полимерных цепей и тем самым корректировать степень фазового разделения между эластичной матрицей полимера и фазой жестких блоков. Применение указанных методов позволяет резко повысить как общий уровень деформационно-прочностных характеристик указанных материалов, так и их стабильность в широком диапазоне скоростей механического нагружения.

Разработаны принципы построения рецептуры высокопрочных морозостойких полиуретановых эластомеров на основе олигоэфиров с использованием фактора термодинамического сродства жестких и мягких сегментов. Наименьшая степень такого

средства способствует понижению содержания жестких сегментов в эластичной матрице, что дает возможность эффективно снижать нижнюю границу диапазона высокоэластичности эластомера. Разработаны рецептуры литьевых полиуретанов и полиуретанмочевин с температурой стеклования ниже  $-60^{\circ}\text{C}$ .

Впервые установлена взаимосвязь между структурой, физико-механическими свойствами полиуретанов и полиуретанмочевин литьевого типа с их абразивной износостойкостью. Установлено, что при применении литьевых композиций полиуретанмочевинного типа преимущественно по абразивной стойкости обладают материалы с двухфазной структурой; при этом минимальный уровень абразивного износа исследованных полимеров наблюдается 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. Установлено, что при средних значениях твердости 50–85 ед. по Шору А износостойкость лучше выражена для полиуретана на основе сложного олигоэфиров и нафтилендиизоцианата, а также для полиуретанмочевин на основе сложных олигоэфиров. При твердости более 85 ед. по Шору А лучшей износостойкостью обладают полиуретанмочевины на основе простых олигоэфиров.

Впервые установлены физические особенности абразивного износа полиуретановых эластомеров. В процессе указанного износа происходит закономерное снижение плотности пространственной сетки, причем снижается плотность, как сетки химических связей, так и сетки физических связей, обусловленных доменами жестких сегментов. Доказано, что плотность сетки физических связей, обусловленной доменами жестких сегментов, имеет большую стабильность для эластомеров с повышенным содержанием жестких сегментов.

Впервые количественно установлено воздействие относительной влажности воздуха на весь комплекс физико-механических характеристик полиуретановых эластомеров. Доказано, что механизм воздействия влаги на их деформационно-прочностные и абразивные свойства соответствует временной пластификации эластомеров водой. Установлено, что наилучшую стабильность указанных характеристик в условиях действия влажности продемонстрировали полиуретановые материалы на основе простого олигоэфира олиготетраметиленоксиддиола.

Разработаны композиционные модификаторы трения на основе структурных пластификаторов и стеаратов щелочноземельных металлов, снижающие абразивный износ полиуретановых эластомеров в 1,5–2 раза.

Впервые разработан обобщенный подход для оценки зависимости напряжения от деформации полиуретановых эластомеров с учетом особенностей их надмолекулярной структуры и релаксационных характеристик. Предложенный подход позволяет численно оценивать деформационное поведение указанных эластомеров в широком диапазоне скоростей механического нагружения.

#### **Внедрение результатов работы:**

– на предприятии ООО «ТехМашПолимер» (г. Пермь) позволило повысить уровень важнейших характеристик серийно изготавливаемых составов полиуретанового типа ТМП-201 и ТМП-203 (ТУ 2253-001-72188469-2015) со значительным увеличением срока службы изделий, экономический эффект 16,3 млн.руб.;

– на предприятии ООО «Эластопласт» (г. Пермь) позволило повысить уровень прочностных свойств серийно изготавливаемых составов полиуретанового типа ЭП SKU ПТ-74 (ТУ 22.29.29-011-2406306-2017) марок 1, 2 и 3 на 15-17 % составов. Разработанный с участием Сеничева В.Ю. модификатор износостойкости (патент РФ 2802663) используется на предприятии для изготовления изделий с повышенным уровнем требований к абразивному износу, экономический эффект 12,8 млн.руб.;

– на предприятии АО «Концерн МПО-Гидроприбор» (г. Санкт-Петербург) позволило достигнуть при разработке состава эластомера для изготовления гидроакустических изделий высоких физико-механических и функциональных характеристик. Разработанный с участием Сеничева В.Ю. эластомер (патент РФ 2779254), используется на предприятии для изготовления гидроакустических изделий.

**В качестве дальнейшего направления работ** рассматривается исследование полиуретановых эластомеров на основе поликапролактондиолов, олигоэфируретанэпоксидов или других перспективных олигомеров. Использование теоретических и практических результатов, представленных в настоящей работе, в рамках новых направлений развития полиуретановых эластомеров, должно значительно ускорить развитие полимерного материаловедения эластомеров со сложным фазовым строением.

**Список основных работ, опубликованных автором по теме диссертации**  
**Статьи в рецензируемых научных журналах и изданиях, рекомендованных ВАК**  
**Минобрнауки России для размещения материалов диссертаций**

- 1 **Сеничев, В.Ю.** Прогнозирование энтальпийной составляющей параметра взаимодействия в системе «полимер - растворитель» / В.Ю. Сеничев, В.В. Терешатов // Высокомолек. соед. Сер. Б. - 1989. - Т.31. - №3. - С.216.
- 2 Терешатов, В.В. О зависимости модуля упругости набухших эластомеров от объемной доли полимера в набухшем геле / В.В. Терешатов, **В.Ю. Сеничев** // Высокомолек. соед. Сер. Б. - 1990. - Т.32. - №11. - С.848.
- 3 Терешатов, В.В. О деформационном поведении пространственно сшитых полибутадиеуретанов / В.В. Терешатов, **В.Ю. Сеничев** // Высокомолек. соед. Сер. А. - 1995. - Т. 37. - №. 7. - С. 1166.
- 4 Терешатов, В.В. Влияние низкомолекулярных жидкостей на физическую сетку и вязкоупругие свойства сшитых аморфных полидиенуретанов / В.В. Терешатов, **В.Ю. Сеничев** // Высокомолек. соед. Сер. А. - 1995. - Т. 37. - №. 11. - С. 1888.
- 5 Терешатов, С.В. Структура и свойства полиуретанмочевин на основе смесей термодинамически несовместимых олигомердиизоцианатов / С.В. Терешатов, **В.Ю. Сеничев**, Э.Н. Терешатова, М.А. Макарова, В.В. Терешатов //Журнал прикладной химии. - 2004. - Т. 77. - № 5. - С. 843.
- 6 Терешатов, В.В. Деформационное поведение сегментированных полиуретанмочевин / В.В. Терешатов, **В.Ю. Сеничев**, М.А. Макарова, С.В.Терешатов // Пластические массы. - 2005. - №. 4. - С. 29.
- 7 Терешатов, В.В. Влияние набухания в органических жидкостях на механические свойства сегментированных полиуретанов /В.В. Терешатов, **В.Ю. Сеничев**, М.А. Макарова // Пластические массы. - 2006. - №12. - С.4-7.
- 8 **Сеничев, В.Ю.** Пластификация сегментированной полидиенуретанмочевины смесью эфиров себаценовой и фосфорной кислот / В.Ю. Сеничев, В.В. Федченко, В.В. Терешатов, М.А. Макарова, М.С. Федосеев // Химическая технология. - 2008. - Т. 9. - № 6. - С. 262.
- 9 Терешатов, В.В. Влияние бинарного пластификатора на механическое поведение полибутадиеуретанмочевины /В.В. Терешатов, В.В. Федченко, **В.Ю. Сеничев**, М.А. Макарова, Е. Р. Волкова, С. Ф. Красносельских // Пластические массы. - 2008. - № 5. - С. 30.
- 10 Терешатов, В.В. Влияние двухкомпонентного пластификатора на структуру и свойства полиуретанмочевины со смешанными полибутадиеновыми и полипропиленоксидными гибкими блоками / В.В. Терешатов, **В.Ю. Сеничев**, М.А. Макарова // Пластические массы. - 2009. - № 2. - С. 17.
- 11 Терешатов, В.В. Структура и свойства сегментированных полиуретанмочевин с разнородными гибкими блоками / В.В.Терешатов, В.Н. Стрельников, М.А. Макарова, **В.Ю. Сеничев**, Е.Р. Волкова // Журнал прикладной химии. - 2010. - Т. 83. - № 8. - С. 1274.
- 12 Макарова, М.А. Сегментированные полиэфируретаны на основе смесей олигоэфирдиизоцианатов и смешанного отвердителя / М.А.Макарова, В.В Терешатов, В.Н Стрельников., **В.Ю. Сеничев**, Е.Р. Волкова, А.И. Слободинюк //Химическая технология. - 2011. - Т. 12. - № 7. - С. 411.
- 13 Макарова, М.А. Влияние пластификации на устойчивость физико-механических свойств полиэфируретана во влажной среде / М.А. Макарова, В.В. Терешатов, А.И. Слободинюк,

- В.Ю. Сеничев**, Е.Р. Волкова, М.С. Федосеев // Журнал прикладной химии. - 2015. - Т. 88. - № 4. - С. 601. WOS Q4. DOI: 10.1134/S107042721504014X
- 14 **Сеничев, В.Ю.** Описание деформационного поведения сшитых эластомеров в условиях растяжения с постоянной скоростью / В.Ю. Сеничев, В.В. Терешатов, М.А. Макарова, А.И. Слободинюк // Бутлеровские сообщения. - 2016. - Т. 45. - №. 2. - С. 97.
  - 15 **Сеничев, В. Ю.** Исследование деформационного поведения полиуретановых эластомеров аморфного типа / В.Ю. Сеничев, М.А. Макарова, А.И. Слободинюк, С.Ф. Красносельских // Бутлеровские сообщения. - 2017. - Т. 51. - № 8. - С. 135.
  - 16 **Сеничев, В.Ю.** Морозостойкие полиуретанмочевинные материалы на основе простых олигоэфиров / В.Ю. Сеничев, М.А. Макарова, А.В. Савчук // Журнал прикладной химии. - 2018. - Т. 91. - Вып. 9. С. 1284. WOS Q4 DOI:10.1134/S0044461818090074
  - 17 Терешатов, В.В. Исследование тетраблоксополимеров на основе олигоэфирдиолов, 2,4-толуилендиизоцианата, изофорондиизоцианата и метилен-бис-о-хлоранилина / В.В. Терешатов, М.А. Макарова, Ж.А. Внутских, **В.Ю. Сеничев**, И.А. Борисова, Т.Е. Ощепкова // Журнал прикладной химии. - 2018. - Т. 91. - Вып. 2. - С. 267. WOS Q4. DOI: 10.1134/S1070427218020222
  - 18 Стрельников, В.Н. Микрогетерогенные политетрауретаны с регулируемым фазовым строением для конструкционных клеев / В.Н. Стрельников, **В.Ю. Сеничев**, А.И. Слободинюк, А.В. Савчук, Э.В.Погорельцев // Журнал прикладной химии. - 2019. - Т. 92. - Вып. 10. - С. 1244. WOS Q4. DOI: 10.1134/S1070427219100033
  - 19 **Сеничев, В.Ю.** Прогнозирование содержания NCO-групп в уретановых форполимерах на основе олигомерных диолов с неустановленной молекулярной массой / В.Ю. Сеничев, Э.В. Погорельцев // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2019. - Т. 85.- № 12. - С. 20. DOI: 10.26896/1028-6861-2019-85-12-20-24
  - 20 **Сеничев, В.Ю.** Взаимосвязь абразивного износа уретансодержащих эластомеров с их физико-механическими свойствами / В.Ю. Сеничев, Э.В. Погорельцев, А.И. Слободинюк, М.А. Макарова // Материаловедение. - 2021. - № 2. - С. 25. DOI: 10.31044 / 1684-579X-2021- 0- 2-25-28
  - 21 **Сеничев, В.Ю.** Влияние наполнителей на абразивный износ сегментированной полиуретанмочевины / В.Ю. Сеничев, Э.В. Погорельцев, М.А. Макарова, А.И. Слободинюк // Все материалы. Энциклопедический справочник. - 2021. - № 3. - С. 16-20. K3. DOI:10.31044/1994-6260-2021-0-3-16-20.
  - 22 **Сеничев, В.Ю.** Взаимосвязь абразивной стойкости уретансодержащих эластомеров и их строения / В.Ю. Сеничев, Э.В. Погорельцев // Все материалы. Энциклопедический справочник. - 2022. - № 14. - С. 9. K3. DOI: 10.31044/1994-6260-2022-0-13-43-49.
  - 23 **Сеничев, В.Ю.** Влияние относительной влажности воздуха на износостойкость полиуретанмочевин с разным содержанием жестких сегментов в полимерной цепи / В.Ю. Сеничев, Э.В. Погорельцев, А.И. Слободинюк // Все материалы. Энциклопедический справочник. - 2023. - № 1. - С. 13. K3. DOI: 10.31044/1994-6260-2023-0-1-13-19

#### Публикации в изданиях, входящих в базы данных Scopus и Web of Science

- 24 Tereshatov, V.V. Interrelationship between ultimate mechanical properties of variously structured polyurethanes and poly (urethane urea) s and stretching rate thereof / V.V. Tereshatov, M.A. Makarova, **V.Yu. Senichev**, A.I Slobodinyuk // Colloid and Polymer Science. - 2012. - Vol. 290. - P. 641. WOS Q3, Scopus. DOI: 10.1007/s00396-011-2585-7
- 25 Tereshatov, V.V. Stress-strain dependence of cross-linked single-phase polyether urethane / V.V. Tereshatov, **V.Yu. Senichev** // Journal of Macromolecular Science, Part B. - 2014. - Vol. 53, №. 4. - P. 575. WOS Q4, Scopus. DOI: 10.1080/00222348.2013.852062
- 26 Tereshatov V. V. Stress-strain dependence of segmented polyurethanes and polyurethane ureas / V.V. Tereshatov, **V.Yu. Senichev** // Journal of Macromolecular Science, Part B: Physics. - 2015. - V. 54. - P. 356. WOS Q4, Scopus. DOI: 10.1080/00222348.2015.1010435

- 27 Tereshatov, V.V. The role of the soft phase in the hardening effect and the rate dependence of the ultimate physico-mechanical properties of urethane-containing segmented elastomers / V.V. Tereshatov, M.A. Makarova, **V.Yu. Senichev**, E.R., Volkova, Z.A. Vnutskikh, A.I Slobodinyuk // Colloid and Polymer Science. - 2015. - Vol. 293. - P. 153. WOS Q3, Scopus. **DOI:** 10.1007/s00396-014-3395-5
- 28 **Senichev, V.Yu.** The Generalized High-Elasticity Model To Describe The Stress-Strain Dependence For Polyurethane Elastomers When Stretched At A Constant Rate / V.Yu. Senichev, V.N. Strelnikov, V.V. Tereshatov, M.A. Makarova // Journal of Macromolecular Science, Part B: Physics. - 2018.- Vol. 57. - Iss. 3. - P. 196. WOS Q4, Scopus. **DOI:** 10.1080/00222348.2018.1439229.
- 29 Tereshatov, V.V. The effect of plasticization on the properties of poly(urethaneureas) based on oligoether diols, 2,4-toluenediisocyanate, and aromatic diamines / V.V. Tereshatov, M.A. Makarova, **V.Yu. Senichev**, Zh.A. Vnutskikh, T.E. Oshchepkova // Journal of Elastomers and Plastics. - 2019. - Vol. 51. - Iss. 4. - P. 337. WOS Q4, Scopus. **DOI:** 10.1177/0095244318784626
- 30 **Senichev, V.Y.** The effect of moisture on abrasive wear of urethane-containing elastomers / V. Y. Senichev, E. V. Pogoreltsev, V. N. Strelnikov // Wear. -2024. - V.548-549. - P. 205387. WOS Q1, Scopus **DOI:** 10.1016/j.wear.2024.205387

#### Главы в монографиях

- 31 **Senichev, V.Yu.** Effect of system variables on solubility / V.Yu. Senichev, V.V. Tereshatov // Handbook of Solvents. - Volume 1. Ed. by Georg Wypych. - 3rd ed. -ChemTec Publishing. - Toronto, 2019. - P.158-166.
- 32 **Senichev, V.Yu.** Experimental methods of evaluation and calculation of solubility parameters of polymers and solvents, solubility parameters data/ V.Yu. Senichev, V.V. Tereshatov // Handbook of Solvents. - Volume 1. Properties. Ed. by Georg Wypych. -3rd ed. ChemTec Publishing. - Toronto, 2019. - P.277-287.
- 33 **Senichev, V.Yu.** Methods of calculation of solubility parameters of solvents and polymers / V.Yu. Senichev, V.V. Tereshatov // Handbook of Solvents. -Volume 1. Properties. Ed. by Georg Wypych. -3rd ed. ChemTec Publishing. -Toronto, 2019. - P.298-303.
- 34 Tereshatov, V.V. Equilibrium swelling in binary solvents / V.V. Tereshatov, **V.Yu. Senichev**, E.Ya. Denisyuk // Handbook of Solvents. - Volume 1. Properties. Ed. by Georg Wypych. -3rd ed. ChemTec Publishing. -Toronto, 2019. - P.319-329.
- 35 Tereshatov, V.V. Swelling data on crosslinked polymers in solvents / V.V. Tereshatov, **V.Yu. Senichev** // Handbook of Solvents. - Volume 1. Properties. Ed. by Georg Wypych. -3rd ed. ChemTec Publishing. -Toronto, 2019. - P.330-335.
- 36 Tereshatov, V.V. Influence of structure on equilibrium swelling / V.V. Tereshatov, **V.Yu. Senichev** // Handbook of Solvents. -Volume 1. Properties. Ed. by Georg Wypych. -3rd ed. ChemTec Publishing. -Toronto, 2019. - P.336-342.
- 37 **Senichev, V.Yu.** Theories of compatibility / V. Yu. Senichev, V.V. Tereshatov // Handbook of Solvents. -Volume 1. Properties. Ed. by Georg Wypych. -3rd ed. ChemTec Publishing. -Toronto, 2019. - P. 135-164.
- 38 Tereshatov, V.V. Plasticizer Motion and Diffusion: Plasticizer Distribution in Materials in Contact / V.V. Tereshatov, **V.Yu. Senichev** // Handbook of Plasticizers. Ed. by Georg Wypych. - 3rd ed. ChemTec Publishing. - Toronto, 2017. - P. 176-186.
- 39 **Senichev, V.Yu.** Effect of plasticizers on properties of plasticized materials: Influence of plasticizers on the glass transition temperature of polymers / V.Yu. Senichev, V.V. Tereshatov // Handbook of Plasticizers. Ed. by Georg Wypych. - 3rd ed. ChemTec Publishing. - Toronto, 2017. - P. 243-254.
- 40 Tereshatov, V.V. Effect of plasticizers on properties of plasticized materials: Influence of plasticizers on swelling of crosslinked elastomers / V.V. Tereshatov, **V.Yu. Senichev** //

Handbook of Plasticizers. Ed. by Georg Wypych. - 3rd ed. ChemTec Publishing. - Toronto, 2017. - P. 286-302.

- 41 Tereshatov, V.V. Effect of plasticizers on properties of plasticized materials: The swelling of nano-heterogeneous coatings in plasticizers / V.V. Tereshatov, **V.Yu. Senichev**, M.A. Ma-karova // Handbook of Plasticizers. Ed. by Georg Wypych. - 3rd ed. ChemTec Publishing. - Toronto, 2017. - P. 303-307.
- 42 Tereshatov, V. V. Effect of plasticizers on properties of plasticized materials: Peculiarities of plasticization of polyurethanes by binary plasticizers / V.V. Tereshatov, **V.Yu. Senichev**, V.N. Strel'nikov, E.N. Tereshatova, M.A. Makarova // Handbook of Plasticizers. Ed. by Georg Wypych. - 3rd ed. ChemTec Publishing. - Toronto, 2017. - P. 308-313.
- 43 Makarova, M.A. Effect of plasticizers on properties of plasticized materials: Stability of physico-mechanical properties of plasticized polyetherurethane in a humid medium / M.A. Makarova, V.V. Tereshatov, A.I. Slobodinyuk, **V.Yu. Senichev**, Z. A. Vnitskikh // Handbook of Plasticizers. Ed. by Georg Wypych. - 3rd ed. ChemTec Publishing. - Toronto, 2017. - P.314-318.
- 44 Tereshatov, V. V. Effect of plasticizers on properties of plasticized materials: Fusible diurethane plasticizers for thermoplastic polyurethane composites / V.V. Tereshatov, **V.Yu. Senichev** // Handbook of Plasticizers. Ed. by Georg Wypych. - 3rd ed. ChemTec Publishing. - Toronto, 2017. - P. 319-322.
- 45 Tereshatov, V.V. Effect of plasticizers on properties of plasticized materials: Determination of osmotic pressure of plasticizer in polymer / V.V. Tereshatov, Z.A. Vnitskikh, **V.Yu. Senichev**, A.I. Slobodinyuk // Handbook of Plasticizers. Ed. by Georg Wypych. - 3rd ed. ChemTec Publishing. - Toronto, 2017. - P. 323-325.
- 46 Tereshatov, V.V. Plasticizers use and selection for specific polymers: polyurethanes / V.V. Tereshatov, **V.Yu. Senichev** // Handbook of Plasticizers. Ed. by Georg Wypych. - 3rd ed. ChemTec Publishing. - Toronto, 2017. - P. 424-433.

#### Патенты

46. Пат. 2186803 Российская Федерация, МПК<sup>51</sup> C08L 75/04, C08G 18/65. Полиуретановая композиция. /Терешатов В.В., **Сеничев В.Ю.**, Медведев Ю.Е., Зюзя Н.Н., Веркевич В.И. Патентообладатель ООО «Фирма «Газприборавтоматика» № 2000120927/04, заявл. 8.10.2000; опубл. 8.10.2002.
47. Пат. 2488602 Российская Федерация, МПК<sup>51</sup> C08G 18/12, C08G 18/32, C08G 18/42, C08G 18/76. Способ получения термоэластопластичных полиуретанов / Михайлов Ю.М., Терешатов В.В., **Сеничев В.Ю.**, Ганина Л.В., Смирнов В.С. Патентообладатели Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт проблем химической физики Российской академии наук (ИПХФ РАН), Учреждение Российской академии наук Институт технической химии Уральского отделения Российской академии наук (ИТХ УрО РАН) №2011135930/046 заявл. 30.08.2011, опубл. 27.07.2013. Бюл. №7.
48. Пат. 2298568 Российская Федерация, МПК<sup>51</sup> C08L 75/04. Морозостойкая полиуретановая композиция / Терешатов В.В., Макарова М.А., **Сеничев В.Ю.** Патентообладатели: ГУ Институт технической химии Уральского отделения Российской академии наук (ИТХ УрО РАН) (RU), Департамент промышленности и науки Пермской области № 2006106076, заявл. 26.02.2006; опубл. 10.05.2007, Бюл. № 13.
49. Пат. 2299216 Российская Федерация, МПК<sup>51</sup> C08G 18/32, C08L 75/04. Жидкий отвердитель форполимеров с концевыми изоцианатными группами. /**Сеничев В.Ю.**, Терешатов В.В., Семенова О.А., Красносельских С.Ф., Макарова М.А. Патентообладатель: ООО «Эластопласт-старт» № 2005118709/04, заявл. 16.06.2005; опубл. 20.05.2007, Бюл. №14.
50. Пат. 2323237 Российская Федерация. МПК<sup>51</sup> Морозостойкая полиуретановая композиция для изделий, получаемых методом литья. /Терешатов В.В., Макарова М.А., **Сеничев В.Ю.** Патентообладатели Государственное учреждение Институт технической химии

Уральского отделения Российской академии наук (ИТХ УрО РАН), Министерство промышленности и природных ресурсов Пермского края № 2006134520/04. Заявл. 28.09.2006г. Оpubл. 27.04.2008. Бюл.№12.

51. Пат. 2779254 Российская Федерация. МПК<sup>51</sup> C08L 75/04, C08K 5/02, C08K 5/098. Модификатор износостойкости полиуретанов. /Погорельцев Э.В., **Сеничев В.Ю.** Патентообладатель Погорельцев Э.В. / № 2021115009. Заявл. 25.05.2021. Оpubл. 5.09.2022. Бюл. №25.
52. Пат. 2798571 Российская Федерация. МПК<sup>51</sup> C08L 75/14, C08G 18/69, C08G 18/10, C08G 18/75. Литьевая полиуретановая композиция. /Стрельников В.Н., **Сеничев В.Ю.**, Слободинюк А.И., Щукина Е.В., Шарова Н.О., Чижев С.А. Патентообладатель Российская Федерация, от имени которой выступает Министерство Промышленности и торговли Российской Федерации / №2022119995. Заявл. 21.07.2022. Оpubл. 23.06.2023. Бюл.№18.
53. Пат. 2802663 Российская Федерация. МПК<sup>51</sup> C08L 75/04, C08K 3/105, C08K 3/24, C08K 3/34, C08K 5/54, C08K 5/5415. Модификатор износостойкости полиуретанов. /Погорельцев Э.В., Перепада М.В., **Сеничев В.Ю.**, Ничкова Е.В., Борисова Т.Ю., Федосеев Н.А., Федосеева А.М. Патентообладатель ООО «Эластопласт» / №2022125361. Заявл. 27.09.2021. Оpubл. 30.08.2023. Бюл. №25.

#### **Статьи в сборниках научных трудов и материалах конференций**

54. **Senichev, V.Yu.** The relationship between abrasive wear behavior and chemical structure of polyurethane urea elastomers / V.Yu. Senichev, E.V. Pogoreltsev // Journal of Physics: Conference Series. - 2019. - Vol. 1399. - P. 044006. WOS, Scopus. **DOI:** 10.1088/1742-6596/1399/4/044006
55. **Senichev, V.Yu.** The effect of plasticization on the functional properties of thermoplastic polyurethaneureas / V.Yu. Senichev, M.A. Makarova, A.V. Savchuk, A.I. Slobodinyuk, T.E. Oshchepkova. // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. - 2019. - Vol. 537. - P. 022005. WOS, Scopus. **DOI:**10.1088/1757-899X/537/2/022005
56. **Senichev, V.Yu.** Analytical description of stress-strain dependence for segmented polyurethane ureas swollen in physically aggressive media / V.Yu. Senichev, M.A. Makarova, E.R. Volkova, A.V. Savchuk, A.I. Slobodinyuk // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. - 2019. - Vol. 665. - P. 012011. WOS, Scopus. **DOI:**10.1088/1757-899X/665/1/012011
57. Senichev, V.Yu. New urethane multiblock-copolymers obtained using naphthylene diisocyanate / V.Yu. Senichev, M.A. Makarova, A.I. Slobodinyuk, E.V. Pogoreltsev, M.V. Kulakova // Journal of Physics: Conference Series. - 2020. -Vol. 1515. - P. 042025. WOS, Scopus. **DOI:** 10.1088/1742-6596/1515/4/042025
58. **Senichev, V.Yu.** Abrasive resistance of polyetherurethane ureas / V.Yu. Senichev, E.V. Pogoreltsev // Journal of Physics: Conference Series. - 2021. -Vol. 2094. - P. 042077. WOS, Scopus. **DOI:** 10.1088/1742-6596/2094/4/042077.
59. **Сеничев, В.Ю.** Взаимосвязь абразивной стойкости уретансодержащих эластомеров и их строения / В.Ю. Сеничев, Э.В. Погорельцев // Техническая химия. От теории к практике: сборник тезисов докладов. - 2022. - С. 210.
60. **Сеничев, В.Ю.** Изменение деформационного поведения эластомеров после набухания в пластификаторах / В.Ю. Сеничев, А.И. Слободинюк, М.А. Макарова, Е.Р. Волкова // XXI Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. Химия и технология материалов: сборник тезисов докладов. - 2019. - С. 356
61. **Сеничев, В.Ю.** Проблемы материаловедения уретан-содержащих полимеров на основе полиэфиров / В.Ю. Сеничев // Техническая химия. От теории к практике: сборник тезисов докладов. - 2019 - С. 9.
62. **Сеничев, В.Ю.** Моделирование процессов деформации сшитых эластомеров различной фазовой структуры / В.Ю. Сеничев, М.А. Макарова, А.И. Слободинюк. // XXIII

Петербургские чтения по проблемам прочности: сборник тезисов докладов. - 2018. - С. 233.

63. **Сеничев, В.Ю.** Исследование деформационного поведения полиуретановых эластомеров на основе сложных полиэфиров / В.Ю. Сеничев, В.В. Терешатов, Е.Р. Волкова, М.А. Макарова, А.И. Слободинюк, С.Ф. Красносельских. // *Nastolení moderní vědy: сборник тезисов докладов.* - 2017. - С.63.
64. **Сеничев, В.Ю.** Исследование физико-механического поведения сшитых сегментированных полиуретанов и полиуретанмочевин / В.Ю. Сеничев, В.В. Терешатов, М.А. Макарова, М.С. Федосеев, Р.М. Якушев, С.Ф. Красносельских. // *Физико-химия полимеров: Синтез, свойства и применение: сборник тезисов докладов.* - 2015. - С.221.
65. Стрельников, В.Н. Формирование морозостойких гетерогенных эластичных полиуретановых композитов, работоспособных при температурах до минус 60°C / В.Н. Стрельников, М.А. Макарова, **В.Ю. Сеничев**, А.В. Кучин, П.А. Ситников // *Физико-химия полимеров: Синтез, свойства и применение: сборник тезисов докладов.* - 2014. - С.232.
66. **Сеничев, В.Ю.** Модифицированная модель описания деформационного поведения сшитых эластомеров / В.Ю. Сеничев, Е.Р. Волкова, Ю.Г. Целищев, М.С. Федосеев, Ж.А. Внутских, М.А. Макарова, Р.М. Якушев. // *Международной конференции по химии и физикохимии олигомеров: сборник тезисов докладов.* - 2013. - Т.2. - С.28.
67. **Сеничев, В.Ю.** Обобщенный подход для описания кривых напряжение-деформация сшитых эластомеров / В.Ю. Сеничев, В.В. Терешатов, М.А. Макарова, Е.Р. Волкова, С.Ф. Красносельских. // *Новината за напреднали наука: сборник тезисов докладов- 2013.* - Т.51. - С. 8.
68. **Сеничев, В.Ю.** Исследование деформационного поведения сшитых однофазных эластомеров / В.Ю. Сеничев, В.В. Терешатов. // *Физико-химия полимеров: Синтез, свойства и применение: сборник тезисов докладов- 2013.* - Т.19. - С.136.
69. Makarova, M.A. Ecologically clear high-density thermoplastic composites for protection against radiation / M.A. Makarova, V.V. Tereshatov, **V.Yu. Senichev**, S.F. Krasnoselskikh, E.R. Volkova, Zh.A. Vnutskih, A.I. Slobodinyuk // *Russian-French Symposium on composite materials. Book of abstracts-* 2012. - P.152.
70. **Сеничев, В.Ю.** Полиэфируретаны с эффектом памяти формы на основе сложных полиэфиров / В.Ю. Сеничев, В.В. Терешатов, М.А. Макарова, М.С. Федосеев, Е.Р. Волкова, С.А. Астафьева, Ж.А. Внутских, А.И. Слободинюк, В.И. Карманов // *Наукоемкие химические технологии: сборник тезисов докладов.* - 2012. - С.498.
71. **Сеничев, В.Ю.** Новая модель теоретического описания зависимости напряжение-деформация для сшитых однофазных эластомеров / В.Ю. Сеничев, В.В. Терешатов // *Техническая химия. От теории к практике: сборник тезисов докладов.* - 2012. - С.289.
72. Макарова, М.А. Кинетика формирования полиуретановых блоксополимеров с начальной стадией микрофазового разделения на основе олигодиизоцианатов и их смесей / М.А. Макарова, **В.Ю. Сеничев**, А.И. Слободинюк, Е.Р. Волкова, М.С. Федосеев, В.В. Терешатов // *Олигомеры: сборник тезисов докладов.* - 2011. - Т.2. - С.104.
73. **Senichev, V.Yu.** The Influence of Binary Plasticizer on the Structure and Properties of Polyurethane Urea with Various Soft Segments / V.Yu. Senichev, V.V. Tereshatov, M.A. Makarova, E.R. Volkova, V.N. Strelnikov, V.I. Karmanov, D.M. Devyaterikov // *Technical Chemistry from Theory to Praxis* - 2011. - P. 79.
74. **Сеничев, В.Ю.** Высокоплотные композиты на термопластичном полиуретановом связующем. / В.Ю. Сеничев // *Техническая химия. От теории к практике: сборник тезисов докладов.* - 2010. -Т.3. - №3. -С. 418.
75. Волкова, Е.Р. Исследование физико-механических свойств жестких полиуретановых композитов низкотемпературного отверждения / Е.Р. Волкова, В.В. Терешатов, М.А. Макарова, **В.Ю. Сеничев** // *XIX Петербургские чтения по проблемам прочности: сборник тезисов докладов.* - 2010. - Т.2. - С.192.

76. Терешатов, В.В. Формирование структуры и свойств экологически чистых высокоплотных полиуретановых термопластов с гибридным наполнителем / В.В. Терешатов, **В.Ю. Сеничев**, С.Ф. Красносельских, В.И. Карманов, Ж.А. Внутских, Е.Р. Волкова // Физикохимия процессов переработки полимеров: сборник тезисов докладов. - 2009. - С.95.
77. Терешатов, В.В. Влияние пластификатора на механические и термические свойства полиуретановой композиции со смешанными полибутадиеновыми и полиэфирными гибкими блоками / В.В. Терешатов, **В.Ю. Сеничев**, С.В. Терешатов, М.А. Макарова // Аэрокосмическая техника, высокие технологии и инновации: сборник тезисов докладов. - 2009. - С.40.
78. Терешатов, В.В. Новые представления о пластификации эластомеров блочного строения со специфическим взаимодействием / В.В. Терешатов, **В.Ю. Сеничев**, М.А. Макарова, С.Ф. Красносельских, М.С. Федосеев // Полимерные композиционные материалы и покрытия: сборник тезисов докладов. - 2008. - С.3.
79. Терешатов, В.В. Влияние природы гибких и жестких блоков на устойчивость сегментированных полиуретанов к действию химически агрессивных сред / В.В. Терешатов, **В.Ю. Сеничев**, С.Ф. Красносельских // Наука о полимерах: сборник тезисов докладов. - 2017. - Т.3. - С.239.
80. **Сеничев, В.Ю.** Общая и избирательная сорбция компонентов бинарных жидкостей сшитыми эластомерами / В.Ю. Сеничев, Е.Я. Денисюк, В.В. Терешатов // Техническая химия. Достижения и перспективы: сборник тезисов докладов. - 2006. -Т.2. - С.205-209.
81. Сеничев, В.Ю. Описание вязкоупругих свойств эластомеров на основе сегментированных полиуретанмочевин / В.Ю. Сеничев, С.В. Терешатов // Аэрокосмическая техника и высокие технологии: сборник тезисов докладов. - 2003. - С.150.
82. **Сеничев, В.Ю.** Аналитическое описание концентрационной зависимости температуры стеклования в пластифицированных полимерных композициях / В.Ю. Сеничев, В.В. Терешатов // Аэрокосмическая техника и высокие технологии: сборник тезисов докладов. - 2002. - С.237.
83. Терешатов, В.В. Механическое поведение пластифицированных полиуретановых эластомеров / В.В. Терешатов, **В.Ю. Сеничев**, Э.Н. Терешатова, М.А. Макарова, Е.Р. Волкова // Олигомеры - 2000: сборник тезисов докладов. - 2000. - С. 20.
84. Терешатов, С.В. Закономерности физико-механического поведения сегментированных полиуретанов с дисперсной фазой / С.В. Терешатов, **В.Ю. Сеничев**, Э.Н. Терешатова // Полимерные материалы и двойные технологии технической химии: сборник тезисов докладов. - 1999. - С.30.
85. Терешатов, В.В. Прогнозирование влияния пластификаторов на вязкоупругие и прочностные свойства сшитых эластомеров / В.В. Терешатов, **В.Ю. Сеничев** // Сырье и материалы для резиновой промышленности: сборник тезисов докладов. - 1998. - С. 257.
86. Терешатов, В.В. Анализ изменения механических свойств полибутадиенуретановых сеток при их набухании / В.В. Терешатов, **В.Ю. Сеничев** // VI Международная конференция по химии и физико-химии олигомеров: сборник тезисов докладов. -1997. - С.169.
87. **Сеничев, В.Ю.** Параметры растворимости полиуретанов / В.Ю. Сеничев // Синтез и свойства сетчатых полимеров и композиций на их основе: сборник тезисов докладов. - 1990. - С.16.