

«УТВЕРЖДАЮ»

И.о. ректора Волгоградского
государственного
технического университета
д.х.н., профессор

 Навроцкий А.В.
«01» ноября 2024г.



ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

на диссертационную работу

Сеничева Валерия Юльевича

«Научные и технологические основы получения высокопрочных и абразивостойких полиуретановых эластомеров»,

представленную на соискание учёной степени доктора технических наук по специальности 2.6.11 «Технология и переработка синтетических и природных полимеров и композитов»

Рассмотрев диссертационную работу В.Ю. Сеничева «Научные и технологические основы получения высокопрочных и абразивостойких полиуретановых эластомеров» в соответствии с п. 24 «Положения о присуждении учёной степени», отмечаем следующее.

Актуальность темы исследования

Диссертационная работа В.Ю. Сеничева посвящена разработке методов получения литьевых полиуретановых эластомеров. Учитывая большой интерес к таким материалам, обладающим выгодным сочетанием физико-механических характеристик и относительной простотой технологии переработки, данные эластомеры могут рассматриваться как перспективные материалы для изготовления не только широко распространенных резинотехнических изделий, используемых в народном хозяйстве, но для крупногабаритных изделий для бумажной промышленности и горно-обогатительной техники, эксплуатируемой, в том числе, в районах Крайнего Севера. Всё это вместе взятое, как и возможность численной оценки деформационного поведения полиуретановых эластомеров в данном ряду, делает работу, несомненно, актуальной.

Научная и практическая значимость результатов диссертационных исследований, полученных автором

Основные достижения диссертанта, отражающие научную значимость работы, заключаются в следующем:

Разработаны оригинальные методы управления характеристиками полиуретановых эластомеров путем направленного молекулярного дизайна полимерных цепей в направлении обеспечения оптимального термодинамического сродства между жесткими и мягкими сегментами полимерных цепей.

Установлено, что для разработки морозостойких полиуретановых эластомеров необходимо осуществлять уменьшение указанного выше сродства, что дает возможность эффективно снижать нижнюю границу температурного диапазона высокоэластичности эластомера. Впервые установлена взаимосвязь между структурой, физико-механическими свойствами литьевых полиуретановых эластомеров типа с их абразивной износостойкостью. Установлены оптимальные содержания жестких сегментов в указанных эластомерах применительно к получению материалов с повышенной абразивной стойкостью.

Впервые с привлечением данных по плотности пространственной сетки установлены физические особенности абразивного износа полиуретановых эластомеров, а также особенности воздействия на абразивный износ этих эластомеров относительной влажности воздуха.

Разработан численный подход для оценки зависимости напряжения от деформации полиуретановых эластомеров с учетом особенностей их надмолекулярной структуры и релаксационных характеристик, позволяющий оценивать деформационное поведение указанных эластомеров с учетом скорости механического нагружения.

Практическая значимость работы состоит в разработке новых методов создания высокопрочных и абразивостойких материалов на основе полиуретановых эластомеров литьевого типа. Разработаны ряд композиций эластомеров и связующих для получения материалов, используемых в промышленности, а также композиционные модификаторы трения на основе структурных пластификаторов и стеаратов щелочноземельных металлов.

Результаты исследований и выводы работы могут представлять интерес и использоваться в организациях и научных центрах, занимающихся синтезом и исследованием полимеров уретанового типа: Федеральный

исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии РАН (г. Черноголовка), Институт проблем нефти и газа СО РАН (г. Якутск), Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН, АО «Научно-исследовательский институт химии и технологии полимеров им. академика В.А. Каргина с опытным заводом» (г. Дзержинск), Национальный исследовательский Томский государственный университет, Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева, АО «Научно-исследовательский институт полимерных материалов» г. Пермь).

Апробация работы

Материалы работы были представлены на более чем десяти российских и международных конференциях. Диссертационная работа написана по классической схеме и включает в себя введение, обзор литературы по теме диссертации, обсуждение полученных результатов, экспериментальную часть, список цитируемой литературы и приложение. Диссертационная работа написана на 296 страницах, содержит 77 таблиц, 127 рисунков и 380 наименований цитируемой литературы. Приложение написано на 3 страницах и содержит данные по актам внедрения.

Во **введении** автор останавливается на актуальности темы исследования, степени её разработанности, цели, научной новизне и теоретической значимости работы.

Литературный обзор посвящён современным тенденциям развития синтеза и материаловедения полиуретанов и полиуретанмочевин, включает в себя достижения в области поиска основных взаимосвязей между строением и физико-механическими свойствами полиуретановых эластомеров, в том числе сегментированных. Кроме того, в литературный обзор включены данные об использовании таких методов управления свойствами полиуретановых материалов как пластификация и ввод наполнителей, отражены особенности использования в синтезе полиуретанов таких олигомеров как простые и сложные олигоэфиры, ароматические и алифатические диизоцианаты, а также удлинители цепи различного типа. Следует отметить, что в обзоре приведены также весьма интересные данные по теоретическим методам оценки зависимости напряжения от деформации для сшитых эластомеров и взаимосвязи строения полиуретановых эластомеров с уровнем их абразивного износа.

Структура и объём литературного обзора существенных возражений не вызывают.

Во второй главе приведены сведения о реактивах, приборах и методиках, использованных в работе. Приведены сведения об оригинальной методике оценки пространственной сетки эластомеров с использованием кольцеобразных образцов, подвергавшихся набуханию в органических жидкостях и последующему нагружению.

В третьей главе представлены результаты исследования различных композиций полиуретанов и полиуретанмочевин в зависимости от строения полимерной цепи и фазовой организации. Особенностью работы являлось использование композиций, позволяющих при отверждении получать эластомеры с двухфазной структурой.

Большая часть объема главы посвящена изучению серий эластомеров, в которых благодаря переменному составу реакционных композиций удалось проследить каким образом термодинамическое сродство между жесткой и эластичной фазой эластомеров влияет на конечные характеристики последних.

Так, для серии образцов на основе форполимеров СКУ-ПФЛ, синтезированного из простого олигоэфира типа олиготетраметиленоксиддиол с $M \sim 1000$ и 2,4-толуилنديизоцианата, и П-10.000, синтезированного из олигодивинилизопрендиола с $M \sim 4500$ и 2,4-толуилنديизоцианата, удалось получить смесевые композиции с крайне интересной зависимостью прочности от соотношения между используемыми форполимерами, которые весьма сильно отличаются по своей полярности и не смешиваются друг с другом. Данная зависимость была объяснена с использованием непротиворечивых экспериментальных данных по фазовой структуре образцов серии, что позволило сделать вывод об оптимальных соотношениях между компонентами с точки зрения достижения высокой прочности и увеличения времени жизнеспособности.

Для серии образцов полиуретанмочевинного типа на основе форполимеров, синтезированных из олиготетраметиленоксиддиола с $M \sim 1400$ и $M \sim 2100$ и 2,4-толуилنديизоцианата, форполимера, синтезированного из олигопропиленоксиддиола с $M \sim 1400$ и 2,4-толуилنديизоцианата, а также форполимера, синтезированного из олигодиендиола СКД-ГТР-А с $M \sim 2000$, диссертанту удалось проследить влияние набухания в пластификаторах различного строения на свойства отвержденных эластомеров. Как было установлено, большая часть пластификаторов оказывает на физико-

механические характеристики исследованных эластомеров влияние, схожее с теми эффектами, которые ранее были известны для схожих эластомеров с аморфной структурой. Однако при набухании в трибутилфосфате было обнаружено исключительно сильное падение упругих и прочностных показателей образцов эластомеров, что было объяснено частичным или полным разрушением доменов уретанмочевинных жестких сегментов данным пластификатором.

Установленные способности пластификаторов различного типа к изменению фазовой структуры полиуретановых эластомеров были использованы для оптимизации характеристик нескольких полиуретанмочевинных композиций на базе форполимера, синтезированного из олигодиендиола СКД-ГТР-А, и имеющих заданную концентрацию пластификаторов. Полученный положительный эффект увеличения прочности был связан со смещением равновесия в процессе фазового разделения в полимерной системе и увеличением в ней относительного содержания жестких доменов.

В главе также приведены интересные результаты по влиянию влаги на физико-механические характеристики полиуретановых эластомеров. Полученные результаты были объяснены диссертантом исходя из концепции временной пластификации эластомеров водой. Связать полученные результаты с представленными ранее данными о влиянии пластификаторов на упруго-прочностные характеристики полиуретановых эластомеров удалось на примере серии образцов, синтезированных на основе олиготетраметиленоксиддиола с $M \sim 2000$, дифенилметандиизоцианата и 1,4-бутандиола. С привлечением данных ИК-спектроскопии диссертант доказал, что введение малополярных пластификаторов (на примере диэтилгексилсебацата) способствует повышению устойчивости физико-механических характеристик материала во влажной атмосфере. Обнаруженный эффект может быть использован при разработке морозостойких эластомеров

В главе также приведен вариант модификации структуры полиуретанового эластомера за счет упорядочивания взаимного расположения эластичных сегментов цепи разного строения. Указанный вариант предусматривает последовательный синтез олигомеров с терминальными изоцианатными и гидроксильными группами. На примере серии образцов полиуретанового типа, синтезированных из олиготетраметиленоксиддиола и олигопропиленоксиддиола была показана возможность существенного

улучшения прочностных характеристик эластомера только за счет улучшения степени регулярности полимерной цепи.

В четвертой главе даны результаты исследования зависимости абразивного износа полиуретановых эластомеров от молекулярного строения полимерной цепи и фазовой структуры. С использованием методов ИК-спектроскопии, ДСК-калориметрии и оптической микросъемки был установлен примерный механизм «сухого» износа исследованных образцов, связанный с частичным разрушением жестких сегментов и развитием механохимических окислительных процессов. Были установлены области оптимальных значений содержания в сегментированных полиуретанах жестких сегментов в зависимости от используемых при их синтезе простых или сложных олигоэфиров. Полученные результаты были интерпретированы с учетом когезионных свойств полимеров, влияющих на степень фазового разделения между жесткими и мягкими сегментами. В главе также рассмотрен эффект резкого усиления абразивного износа под действием кристаллизации, что было связано диссертантом с негативным воздействием кристаллизации на деформационно-прочностные характеристики исследованных образцов. Анализ феноменологических концепций, используемых для количественного описания взаимосвязи абразивной стойкости эластомеров с их физико-механическими свойствами, позволил диссертанту выделить как наиболее адекватную обратную зависимость величины объемного износа от прочности на раздир, для последней был установлен высокий уровень коэффициента корреляции (до 0,98).

В рамках материалов главы содержатся также результаты разработки модификаторов трения, в качестве основы которых рассмотрены стеараты щелочноземельных металлов, другие минеральные наполнители и жидкие пластификаторы. Было установлено, что концентрационная зависимость абразивного износа от доли введенных модификаторов носит ярко выраженный экстремальный характер, причем оптимальное количество модификатора в зависимости от его типа находится в пределах 0,4÷0,6 масс. % (0,35÷0,55 объемных). Установлено, что при использовании смесевых модификаторов их позитивный эффект на снижение износа улучшается, что было использовано для разработки оригинальных смесевых модификаторов, внедренных на ряде предприятий.

В пятой главе даны результаты исследования возможности улучшения морозостойкости полиуретановых эластомеров за счет регулирования строения полимерной цепи и фазовой структуры исследованных материалов.

На основе проведенного анализа взаимосвязи молекулярной основы полиуретанов было предложено такое направление создания высокопрочных и морозостойких эластомеров как полиуретаны и полиуретанмочевины на основе простых олигоэфиров, в качестве которых преимущественно обладают олигоэфиры типа олиготетраметиленоксиддиолов. В работе доказано, что для понижения температуры стеклования таких эластомеров до уровня -70°C целесообразно использовать малополярные пластификаторы типа эфиров себаценовой кислоты, которые не только обеспечивают снижение температуры стеклования, но и оказывают позитивное влияние на степень фазового разделения и, соответственно, на прочностные характеристики в сопоставимых условиях (при равенстве относительного содержания пластификаторов в материале).

Полученные результаты позволили разработать оригинальное связующее полиэфируретанмочевинного типа на основе олиготетраметиленоксиддиола с $M \sim 1400$ и пластификатора диэтилгексилсебацата, имеющее высокие деформационно-прочностные свойства при низких температурах.

В **шестой главе** представлены результаты разработки модельного подхода в рамках теории высокоэластичности, позволяющего оценивать деформационное поведение эластомеров с сильным межмолекулярным взаимодействием с учетом скорости механического нагружения. Диссертантом проведен анализ причин несоответствия классической теории высокоэластичности экспериментальному поведению полиуретановых эластомеров и сделан вывод о возможности получения теоретических выражений, адекватно описывающих экспериментально наблюдаемые зависимости напряжения от деформации указанных эластомеров, на основе концепции перестраивающихся сеток Тобольского. Сочетание данной концепции с учетом релаксационных свойств реальных эластомеров позволило получить оригинальное выражение, описывающее зависимость напряжения от деформации сшитых эластомеров в условиях растяжения с постоянной скоростью. Многочисленные эксперименты дали возможность диссертанту получить параметры предложенного модельного подхода и оценить его адекватность. В ходе работ по улучшению модельного подхода он был дополнен учетом концепции конечности растяжимости полимерных цепей и распространен на случай эластомеров, набухающих в пластификаторах. Апробация уравнений представленного подхода была выполнена на нескольких сериях образцов сшитых уретановых эластомеров.

Экспериментальная часть позволяет воспроизвести полученные результаты. Все полученные серии образцов охарактеризованы современным набором физико-механических испытаний и физико-химических методов анализа, включая ИК-спектроскопию, ДСК-калориметрию и методы набухания. Результаты и их интерпретация сомнения не вызывают.

Выводы соответствуют найденным результатам. Автореферат в целом соответствует содержанию диссертации. Список литературы соответствует литературному обзору и обсуждению результатов. В Приложении приведены данные по актам внедрения результатов диссертации. По работе в целом имеются ряд небольших замечаний, относящихся, прежде всего, к представлению известных данных в литературном обзоре. Так, при достаточно широком рассмотрении свойств полиуретановых эластомеров на основе сложных и простых олигоэфиров практически не затронут вопрос использования поликапролактондиолов. Также относительно малое внимание было уделено полиуретанам на основе олигокарбонатдиолов, имеющих весьма важные перспективы для использования в промышленности.

По работе имеются также небольшие замечания, относящиеся к её оформлению.

Заключение

Оценивая работу в целом, можно заключить, что представленная диссертация является актуальной, логически завершенной научно - квалификационной работой, завершенным, творческим и содержательным исследованием, которое вносит существенный вклад в материаловедение эластомеров полиуретанового типа.

Указанные замечания не снижают общего положительного впечатления от работы и, резюмируя вышесказанное, можно заключить, что диссертационная работа В.Ю. Сеничева «Научные и технологические основы получения высокопрочных и абразивостойких полиуретановых эластомеров» по своей актуальности, новизне, практической значимости полностью соответствует п. 9 «Положения о порядке присуждения учёных степеней» (утверждённого Постановлением Правительства РФ 842 от 24 сентября 2013 г. в текущей редакции), а её автор - Валерий Юльевич Сеничев – заслуживает присуждения учёной степени доктора технических наук по специальности

2.6.11 «Технология и переработка синтетических и природных полимеров и композитов» за новые научно обоснованные технические и технологические решения, внедрение которых вносит значительный вклад в развитие отрасли полимерного материаловедения страны, связанного с разработкой и применением новых полиуретановых эластомеров.

Диссертация, автореферат и отзыв обсуждены «30» октября 2024 г под председательством академика РАН И.А. Новакова на расширенном заседании кафедр химико-технологического факультета с привлечением докторов наук (в отрасли химических и технических наук) и профессоров в количестве 14 человек, а также 5 кандидатов наук и единогласно одобрены «30» октября 2024 г (протокол № 2).

Заведующий кафедрой «Аналитическая, физическая химия и физико-химия полимеров» ВолгГТУ, академик РАН, доктор химических наук по специальности 02.00.06 –

Высокомолекулярные соединения

Почтовый адрес: 400005, г. Волгоград, пр. В.И. Ленина, д. 28.

Тел.: 8(8442) 24-80-00

e-mail: ianovakov@vstu.ru

Иван Александрович Новаков

Зам. заведующего кафедрой «Химия и технология переработки эластомеров» Волгоградского государственного технического университета, канд. техн. наук (02.00.06 – Высокомолекулярные соединения), доцент

Почтовый адрес: 400005, г. Волгоград, пр. В.И. Ленина, д. 28.

Тел. 8(8442) 24-80-31

e-mail: nvsidorenko@vstu.ru

Нина Владимировна Сидоренко

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Волгоградский государственный технический университет». 400005, г. Волгоград, проспект им. В.И. Ленина, д. 28. Тел. (8442) 23-00-76 rector@vstu.ru



Вход. № 05-8241

«02» 12 2024 г.

подпись

Подписи: Новаков И.А., Сидоренко Н.В.
Удостоверяю 30.10.2024

Наименование отдела

(подпись)