

ОТЗЫВ
ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА
на диссертационную работу Сеничева Валерия Юльевича
«Научные и технологические основы получения высокопрочных и
абразивостойких полиуретановых эластомеров»,
представленную на соискание ученой степени доктора технических
наук
по специальности 2.6.11– Технология и переработка синтетических и
природных полимеров и композитов

Полиуретаны и изделия на их основе являются одними из самых исследуемых и широко используемых классов высокомолекулярных соединений. Они входят в число полимеров с объемом производства в мире более 1 млн. тонн. Для наиболее развитых стран ежегодный рост потребления полиуретанов на душу человека находится на уровне 4-5%. Это обусловлено тем, что, варьируя условия и методы синтеза, можно создавать принципиально различные структуры полимерных цепей и, вследствие этого, получать конечные продукты с различными свойствами.

Диссертационная работа В.Ю. Сеничева посвящена рассмотрению проблематики полиуретановых композиций, используемых в качестве связующих для получения самых разнообразных продуктов, изделий и материалов. Особое внимание автор уделил полиуретановым эластомерам, поведение которых отличается особенной сложностью, связанной с проявлением самых многообразных эффектов, обусловленных такими явлениями как фазовое разделение, формирование сетчатой структуры, стеклование и кристаллизация, пластификация и взаимодействие с наполнителями. Несмотря на значительное количество работ отечественных и зарубежных ученых, уже проведенных в области синтеза, модификации и структурообразования эпоксидных систем, автору диссертации удалось на основе сделанного анализа характеристик и поведения полиуретанов и близких к ним по строению полиуретанмочевин предложить оригинальные научно обоснованные подходы к получению высокопрочных и абразивостойких полиуретановых эластомеров. Все это позволяет констатировать достаточно высокую **актуальность** представленной работы.

Диссертационная работа В.Ю. Сеничева состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, 4 глав с обсуждением результатов (всего 6 глав), заключения, списка сокращений, списка цитируемой литературы и 3 приложений, в которых приведены заключения о практическом

внедрении результатов. Текст диссертации изложен на 296 страницах машинописного текста и включает 121 рисунок и 73 таблицы, а также 381 библиографическую ссылку.

Во *введении* обоснована актуальность диссертационного исследования, сформулирована научная проблема, научная новизна и практическая ценность, представлено краткое содержание диссертации. *Глава 1* "Современные представления о структуре и свойствах полиуретановых блоксополимеров" 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.

В *главе 3* 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.

В *главе 4* приведены результаты исследования свойств полиуретанов и полиуретанмочевин в зависимости от фазовой структуры и молекулярного дизайна цепи. В результате установлено, в частности, что 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.

Показано, что использование пластификации при оптимизации ПУЭ определяется наличием в них физической сетки с узлами доменами уретанмочевинных жестких сегментов и способностью жидкости разрушать доменную структуру материала. Установлено, что максимальное значение прочности и относительной критической деформации материала достигается при соотношении ДЭГС и ТБФ 70/30.

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.

В *главе 5* представлены результаты исследования степени абразивной стойкости литевых эластомеров полиуретанового типа в зависимости от

фазовой структуры и молекулярного дизайна цепи. 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 на формирование абразивной стойкости полиуретановых эластомеров; определены пути снижения абразивного износа исследованных материалов за счет использования индивидуальных и смесевых модификаторов трения.

Глава 6 посвящена разработке морозостойких полиуретановых эластомеров. В результате проведенных исследований установлено, что основным структурным фактором, управляющим уровнем температуры стеклования полимерной матрицы, является степень фазового разделения между жесткими и гибкими сегментами полимерной цепи. 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.

Таким образом, автором решена научно-практическая проблема управления характеристиками полиуретановых эластомеров путем направленного молекулярного дизайна полимерных цепей и регулирования термодинамического сродства между жесткими и мягкими сегментами полимерных цепей, внедрение которых вносит значительный вклад в развитие страны.

Детально исследована взаимосвязь между структурой, физико-механическими свойствами полиуретанов и полиуретанмочевин литьевого типа с их абразивной износостойкостью и предложены методы ее повышения. Решена задача численного описания зависимости напряжения от деформации полиуретановых эластомеров с учетом особенностей их надмолекулярной структуры и релаксационных характеристик.

Автором получены результаты, характеризующиеся **научной новизной**, среди которых можно выделить следующие наиболее важные:

- 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, можно в широких пределах регулировать как физико-механические характеристики указанных материалов, так и их морозостойкость.

- Разработан численный подход для анализа влияния вязкоупругих свойств сшитых уретановых эластомеров на их деформационное поведение.
- Установлена степень влияния структурных фрагментов, затрудняющих межцепное донорно-акцепторное взаимодействие, на прочностные свойства литевых полиуретановых эластомеров.
- Впервые установлено, что зависимость между структурой полиуретанов и полиуретанмочевин литевого 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.
- Впервые изучено влияние относительной влажности воздуха на абразивную износостойкость полиуретанов и полиуретанмочевин литевого типа. Установлено, что ослабление абразивной стойкости при увлажнении полиуретанов связано с физическим взаимодействием полимер-вода по механизму временной пластификации.
- Впервые было доказано на количественном уровне, что в процессе абразивного изнашивания литевых полиуретановых эластомеров происходит разрушение сетки физических связей, обусловленных наличием доменов жестких сегментов.

Практическая значимость работы заключается в разработке ряда перспективных составов, которые внедрены на предприятиях, изготавливающих изделия из литевых полиуретанов. Новые составы позволили увеличить срок службы изделий, повысить их прочность и улучшить другие функциональные характеристики. Экономический эффект от их внедрения превысил 29 млн.рублей.

На указанные композиции, а также технические решения, способствующие улучшению их характеристик, оформлено 8 патентов.

Все полученные материалы охарактеризованы современным набором физико-механических испытаний и физико-химических методов анализа. Достоверность и обоснованность результатов также обусловлена широким освещением полученных результатов работ в публикациях, а также их внедрением в промышленное производство.

Основные результаты работы представлены в 87 научных публикациях, из них 30 статей в журналах, включая 23 публикации в изданиях, рекомендованных ВАК, 7 индексируемых в международных базах Web of Science и Scopus; 16 глав монографий, 8 патентах РФ и 33 тезисах докладов на

конференциях различных уровней. Автореферат диссертации в целом адекватен её содержанию.

В качестве *небольших замечаний* можно привести следующие:

- 1) В работе имеет место слишком большое количество аббревиатур (почти 40), что очень затрудняет восприятие материала диссертации.
- 2) Встречаются явные ошибки в описании переводных литературных данных, например:
 - «Потенциально более устойчивы к действию высоких температур полиуретаны на основе сложных олигоэфиров чем аналоги на основе сложных олигоэфиров», стр.43,
 - «При растяжении образцы сначала охлаждают для того, чтобы вызвать кристаллизацию, а затем нагревают в ДСК, получают в итоге два пика...», стр.44,
 - «Рост скорости испытания вызывает последовательный рост прочности, в то время как зависимость от скорости критического значения деформации не носит столь однозначный характер», стр. 47 и другие.
- 3) Работа недостаточно структурирована в части описания условий синтеза. В Главе 2 пишется, что «В качестве объектов исследования выбраны полиуретановые эластомеры, изготовленные по двухстадийной схеме, применяемой при изготовлении полиуретановых и полиуретанмочевинных материалов литьевого типа» (стр.71). Однако, уже в следующей главе (раздел 3.1) для нескольких образцов описывается синтез в три стадии, а дальше по тексту главы двухстадийная схема в ряде случаев дополняется подготовкой и вводом пластификаторов. Очевидно, что имело смысл все подобные варианты свести в одну Главу.
- 4) В Главе 2 предлагается новая методика для оценки плотности сетки по результатам механических испытаний «кольцеобразных образцов, набухших в растворителях». Пишется, что методика использует «данные, получаемые при физико-механических испытаниях образцов, набухших в специально отобранных растворителях». При этом, какие это «специально отобранные растворители» не упоминается.
- 5) В главе 6 отсутствует структурно выделенное заключение.
- 6) Нигде в тексте диссертации и в литературном обзоре, в частности, нет упоминаний работ школы профессора С.Г. Энтелиса – основоположников отечественной науки о полиуретанах, что совершенно неправильно.

Следует отметить, что высказанные замечания ни в коей мере не снижают положительной оценки работы В.Ю. Сеничева. Оценивая работу в целом, можно заключить, что диссертация Сеничева Валерия Юльевича является законченной научно-квалификационной работой, выполненной на современном научно-техническом уровне, вносящей вклад в развитие такой области полимерного материаловедения как полиуретановые эластомеры.

Таким образом, диссертационная работа Сеничева Валерия Юльевича на тему «Научные и технологические основы получения высокопрочных и абразивостойких полиуретановых эластомеров» соответствует паспорту специальности 2.6.11. Технология и переработка синтетических и природных полимеров и композитов:

- 1) в части п.2 «Полимерные материалы и изделия: композиционные материалы; исследования в направлении прогнозирования состава и свойств, технологии изготовления изделий и процессы, протекающие при этом; последующая обработка с целью придания специальных свойств; отверждение олигомеров».
- 2) в части п.3 «Физико-химические основы процессов, происходящих в материалах на стадии изготовления изделий, а также их последующей обработки, в процессе эксплуатации; моделирование технологических процессов переработки».
- 3) в части п.6 «Полимерное материаловедение; методы прогнозирования и прототипирования; разработка принципов и условий направленного и контролируемого регулирования состава и структуры синтетических и полимерных материалов для обеспечения заданных технологических и эксплуатационных свойств; совершенствование методов исследования и контроля структуры; испытание и определение физико-механических и эксплуатационных характеристик полимерных материалов и изделий».

По актуальности, научной новизне, практической значимости, полученным результатам и выводам диссертационная работа Сеничева Валерия Юльевича на тему «Научные и технологические основы получения высокопрочных и абразивостойких полиуретановых эластомеров» соответствует п. 9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24.09.2013 г. № 842 (в действующей редакции), а ее автор Сеничев Валерий Юльевич заслуживает присуждения ученой степени доктора технических

наук по специальности 2.6.11 Технология и переработка синтетических и природных полимеров и композитов.

Официальный оппонент:

доктор химических наук, профессор,
советник научного руководителя,
главный научный сотрудник

Федерального государственного
бюджетного учреждения науки Федерального
исследовательского центра проблем химической
физики и медицинской химии Российской академии наук

Бадамшина Эльмира Рашатовна
«20» ноября 2024 г.

Контактные данные:

тел.: +7(496) 522 4470, e-mail: badamsh@icp.ac.ru

Специальности, по которым официальным оппонентом
защищена диссертация:

00.02.06 – «Высокомолекулярные соединения»

05.17.07 – Химическая технология топлива и высокоэнергетических веществ

Адрес места работы:

142432, Московская область, г. Черноголовка, пр. академика Семенова, 1

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки

Федеральный исследовательский центр проблем химической

физики и медицинской химии Российской академии наук

Тел. +7(49652) 2-44-76; e-mail: director@icp.ac.ru

Подпись доктора химических наук, профессора, советника научного
руководителя, главного научного сотрудника

Федерального государственного бюджетного учреждения науки
Федерального исследовательского центра проблем химической физики и
медицинской химии Российской академии наук Бадамшиной Эльмиры
Рашатовны заверяю.

Учёный секретарь

Федерального государственного бюджетного
учреждения науки Федерального исследовательского
центра проблем химической физики и
медицинской химии Российской академии наук,

доктор химических наук



Б.Л. Психа
«20» ноября 2024 г.

Вход. № 05-8295
« 09 » 12 2024 г.
подпись