

Официального оппонента на диссертационную работу Сеничева Валерия Юльевича на тему:

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

на соискание ученой степени доктора технических наук по специальности
2.6.11. Технология и переработка синтетических и природных полимеров и
композитов

Актуальность работы Валерия Юльевича Сеничева, представленной на соискание ученой степени доктора технических наук по специальности 2.6.11. Технология и переработка синтетических и природных полимеров и композитов, во многом, связана с применением в качестве основного полимерного связующего полиуретана, мировое потребление которого, как одного из ключевых «игроков» в индустрии пластмасс, составляет около 20 млн. т/год (в стоимостном исчислении порядка 95,13 миллиарда долларов) и, согласно прогнозам рынка полимеров, будет ежегодно увеличиваться примерно на 12 %.

Несмотря на существенные достижения в области химии полиуретанов, развитие современной экономики ставит перед его переработчиками новые задачи по производству высокотехнологичной инновационной продукции, в том числе для таких стратегически важных отраслей народно хозяйства как микроэлектроника, горнодобывающая, нефтедобывающая, нефтеперерабатывающая промышленность, машиностроение и др. Все это поддерживает высокий интерес к полиуретанам не только производственного сектора, но и науки, о чем свидетельствует постоянное увеличение числа исследовательских работ, статей и патентов (с 67 657 до 79 468 и с 198 810 до 226 164 соответственно, только за последнее десятилетие.) посвященных этому полимеру.

Не смотря на то, что в настоящей работе речь идет только об эластомерных полиуретанах (ПУЭ), включая полиуретанмочевины, ее можно и нужно рассматривать как существенный вклад в развитие современных представлений о химии и физике полиуретанов в целом, включая многообразие химических превращений при синтезе полимера; микрофазовое расслоение, связанное с образованием сильных водородных связей между жесткими сегментами полимера и их термодинамической несовместимостью с мягкими; способность жестких сегментов к ассоциации с образованием доменов, находящихся либо в стеклообразном, либо в кристаллическом состоянии; влияние на сегментарную структуру полимера природы удлинителей цепи катализаторов, различных модифицирующих добавок и др.

Все вышеперечисленные особенности полиуретанов, рассмотрены автором работы не только с теоретической точки зрения, но и с позиций многовариантных возможностей их применения на практике, включая обоснованный выбор и варьирование вида и соотношения диизоцианатов, олигоэфиров и удлинителей цепи; выявление общих физико — химических закономерностей и особенностей управления процессами их структурообразования; применение различных приемов модификации, таких как пластификация и наполнение; регулирование технологических параметров синтеза и переработки и др.

Анализ совокупного влияния этих факторов на структуру и функциональные свойства полиуретановых матриц, позволили Сеничеву В.Ю. предложить научно-обоснованные подходы к получению высокопрочных, абразивостойких, морозостойких, влагостойких полиуретановых эластомерных материалов, что подтверждено восемью патентами на изобретение и, приведенными в работе актами внедрения готовой продукции.

Целью работы, согласно формулировке автора, является разработка 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.

Хотя цель и отражает суть работы, считаю не совсем корректной ее формулировку, которая на мой взгляд лучше звучала так: Разработка научных подходов и технологических решений к проектированию составов и условий синтеза сегментированных полиуретанов и полиуретанмочевин с заранее прогнозируемым молекулярным дизайном, деформационно-прочностным поведением и функциональными характеристиками материалов на их основе.

Не зависимо от выше приведенных формулировок цели, будь она в авторском или в предлагаемом варианте, ее достижение полностью подтверждают пункты **научной новизны**, основными из которых являются следующие:

1. Впервые установлены закономерности регулирования структуры и свойств сшитых полиуретановых эластомеров за счет многовариантных способов варьирования термодинамического сродства между жесткими и мягкими сегментами полимера в процессе синтеза.

2. Предложены научно обоснованные подходы к созданию высокопрочных, абразивостойких, морозостойких полиуретановых эластомеров путём обоснования оптимального строения и соотношения жестких и эластичных сегментов в полимерной матрице как факторов, регулирующих их фазовое разделение.

3. Установлена степень влияния структурных фрагментов, затрудняющих межцепное донорно-акцепторное взаимодействие, и установлены условия получения полиуретановых эластомеров с «рыхлой»

надмолекулярной структурой, способной к упрочнению во время растяжения.

4. Впервые установлен и описан механизм экстремальной зависимости абразивной износостойкости полиуретанов и полиуретанмочевин сегментарного строения от вида исходных олигомеров и диизоцианатов, а также общего содержания в полимерной матрице жестких сегментов, обуславливающих разрушение сетки физических связей.

5. Впервые разработан инструментальный метод оценки плотности пространственной сетки сшитых эластомеров с использованием методики растяжения кольцевых образцов, набухших в растворителях.

6. Разработан метод расчета зависимости напряжения от деформации сшитых эластомеров с высоким уровнем межмолекулярного взаимодействия, позволяющий моделировать деформационное поведение полиуретановых эластомеров в процессе эксплуатации изделий на их основе.

Практическая значимость работы не вызывает сомнений и заключается в разработке составов, технологических режимов синтеза эластичных полиуретанов и полиуретанмочевин для переработки методом литья и производства материалов, обладающих комплексом ценных свойств в зависимости от условий эксплуатации: высокой абразивной стойкостью, морозостойкостью, влагостойкостью.

Комплекс разработанных научно-технологических решений позволил автору работы: повысить уровень важнейших характеристик серийно выпускаемых составов полиуретанов типа ТМП-201 и ТМП-203 (ТУ 2253-001-72188469-2015) со значительным увеличением срока службы изделий (предприятие ООО «ТехМашПолимер», г. Пермь), экономический эффект 16,3 млн. руб.; повысить уровень прочностных характеристик серийно изготавливаемых составов полиуретанового типа ЭП СКУ ПТ-74 (ТУ 22.29.29-011-2406306-2017) марок 1, 2 и 3 на 15-17 % для изготовления изделий с повышенным уровнем требований к абразивному износу (патент РФ 280266, предприятие ООО «Эластопласт», г. Пермь), экономический эффект 12,8 млн. руб.; достигнуть при разработке состава эластомера для изготовления гидроакустических изделий высоких физико-механических и других функциональных характеристик (патент РФ 2779254), предприятие АО «Концерн МПО-Гидроприбор», г. Санкт-Петербург).

Достоверность и обоснованность результатов подтверждена использованием современных методов исследования таких как ДСК, ТМА, ИК, ЭСМ, расчетными компьютерными методами, высокой точностью соответствия разработанных моделей полученным экспериментальным данным, широким освещением результатов работ в публикациях автора, а также внедрением научно-технических разработок в промышленное производство.

Основные результаты работы представлены в 87 научных публикациях, из них 30 статей в журналах, включая 23 публикаций в изданиях, рекомендованных ВАК, 7 индексируемых в международной базе Scopus;

главах 16-ти монографий, 8 патентах РФ и 33 тезисах докладов на конференциях различных уровней.

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.

Все главы диссертации по содержанию соответствуют своим названиям, материал структурирован и логично изложен. Экспериментальные данные наглядно представлены в виде графиков и информативных таблиц. Все разделы диссертации содержат постановку проблемы, ее экспериментальное решение и теоретическое обоснование, а также краткие выводы.

Автореферат диссертации и печатные труды полностью отражают все положения и результаты диссертационной работы Сеничева Валерия Юльевича.

Вместе с тем по работе есть несколько **вопросов и замечаний:**

Замечания по оформлению работы и стилю изложения материала.

1. Отсутствует единообразие в структурировании Глав диссертации. В части из них, таких как Глава 1, Глава 3, под заголовком Выводы по главе додаётся заключение без деления на пункты. В Главах 4, 5 вместо заключения представлены пронумерованные выводы, а в Главе 6 выводы вообще не представлены.

2. Практически ко всем рисункам, приведенным в Главе 1, заимствованным из литературных источников, отсутствуют ссылки. В подписях к рис. 3.1, 3.2 приведена кр. 7, которой нет на графиках, по видимому это кр. 1. Ссылка по тексту к таблице 4.4, относится к таблице 3.5 (перепутана нумерация).

3. Имеет место неаккуратное отношение к терминологии, например *инженерные свойства* (стр. 18); *молекулярный вес* (стр.26); *сильно перешишенные образцы* (стр.26); *сферолитные текстуры, суперструктуры* (стр.36); *приготавливаются полимеризацией* (стр.28); *энтальпии плавления порций* (стр.45); *неустраняемая деформация* (стр.45); *поразительное разнообразие величины скорости испытания* (стр.46); *механические испытания многих составов* (стр.46); *скорости критического значения деформации* (стр.47); для *построения* морозостойких ПУЭ (стр.179).

4. В работе слишком большое количество аббревиатур и сокращений, что, несмотря на приведенный список, очень затрудняет чтение диссертации. Например, «Для синтеза **СПУМ серии БММ...**» (стр.93); «Образцы СПУ-1 и СПУ-2 получали взаимодействием смесей с БД ФТП-1 и ФТП-2 (СПУ-1) и смесей ФТП-1 и ФТП-3 (СПУ-2) в эквимольном соотношении. Образцы СПУ-1Р и СПУ-2Р получали взаимодействием ФТП-1 с ОФП-1 (СПУ-1Р) и ФТП-1 с ОФП-2 (СПУ-2Р)» (стр.88) и др.

5. Отношение NCO: ОН индекса приводится разными способами, причем иногда не верно. По тексту диссертации «....ОН/NCO составляло

2,03» в автореферате для той же системы «...НСО/ОН составляло 2,08». Еще один вариант «.. соотношение НСО- и ОН-групп 2/1. (стр.11)».

Замечание по сути работы

6. По тексту работы автор не единожды, говоря о деформационном поведении образцов, употребляет термин **деформативность** (стр. 25 и др.). Насколько это применимо к полимерным материалам? И почему деформативность, а не деформируемость?

7. На стр. 38, автор работы приводит определение Пластификации: «Пластификация является широко используемым приемом, принятым в **резиновой промышленности**???? для снижения вязкости перерабатываемых **резиновых смесей**». Это действительно так, или, все-таки, применительно к резинам, определение дано не для **пластификации**, а для **пластикации**?

8. С чем было связано употребления термина **терминальные** гидроксильные группы и терминальные группы диизоцианатов по отношению к реакционно активным группам?

9. При исследовании абразивного износа, почему был выбран именно этот прибор и чем был обоснован выбор в качестве абразивного материала наждачной бумаги КК511Х Р60 с размером абразивных частиц 250-397 мкм.

10. При выборе растворителей для определения вклада в плотность пространственной сетки, для полиуретанов на основе простых олигоэфиров использованы толуол, который позволяет определять суммарную плотность сетки химических связей и стабильных физических связей, и трибутилфосфат для определения только плотность сетки химических связей. А для полиуретанов на основе сложных олигоэфиров?

11. Объясняя применение разных растворителей в работе говорится о **сепаратном** растворении? Может быть речь идет о **селективном**?

12. Считаю крайне не удачным употребление словосочетания «Литьевая технология изготовления полиуретановых эластомеров». Литье— это способ производства готовых изделий. Применительно к производству самих полиуретанов правильно было бы употреблять слово синтез и /или метод реакционного формования для отлива образцов.

13. Требуется пояснить, что имеется в виду под термином континуум? «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.3.7, стр.97)

14. В таблице 3.8 приведены значения равновесного объемного набухания образцов эластомеров в ряде жидкостей. При анализе результатов делается вывод, что наименьшее значение модуля для всех исследуемых материалов наблюдается при их набухании в ТБФ, так как в этом случае полностью разрушаются домены уретанмочевинных блоков в сегментированном полимере. На каком основании делается такой вывод и чем это доказано?

15. На стр. 105 диссертации, говорится, что *при* растяжении образцов, набухших в ДБФ, изменение плотности сетки в основном связано с «разбавлением» *сетки* пластификатором? Что имеется в виду под «разбавлением» сетки? И что такое *трехмерное набухание*?

16. На мой взгляд, крайне неудачно назван раздел 3.5.1. *Исследование взаимодействия атмосферной влаги с полиэфируретанами методом ИК-Фурье спектроскопии*. Наверное, правильно было бы так: Исследование взаимодействия полиэфируретанов с атмосферной влагой методом ИК-Фурье спектроскопии. В этой же Главе для выявления взаимодействия NH-групп с водой были проведены исследования на модельном олигоэфируретане, полученном путем взаимодействия Лапрола 1052 с фенилизоцианатом, взятыми в мольном соотношении 1:2. Почему именно такая модельная система и насколько результаты валидны для других систем?

В целом, указанные замечания и поставленные вопросы не снижают положительного впечатления о работе Сеничева Валерия Юльевича, которая по своему объему, научной новизне, практической значимости соответствует уровню и требованиям к диссертациям на соискание ученой степени доктора технических наук по специальности 2.6.11. Технология и переработка синтетических и природных полимеров и композитов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Диссертационная работа Сеничева Валерия Юльевича является законченной научно-квалификационной работой, в которой на основе реализации принципа направленного структурообразования, в основе которого регулирование структуры и свойств сшитых полиуретановых эластомеров за счет многовариантных способов варьирования термодинамического сродства между жесткими и мягкими сегментами полимера, решена проблема проектирования составов и задания оптимальных условий синтеза сегментированных полиуретанов и полиуретанмочевин с заранее прогнозируемым молекулярным дизайном, а также реализовано производство на их основе продукции с высокими деформационно - прочностными и другими функциональными характеристиками, внедрение которой способствует расширению ассортимента изделий на основе литьевых полиуретанов, а также играет важное значение для отрасли переработки полимеров и, в целом, для экономики страны.

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 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. 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. 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 требованиям п. 9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней» Постановления Правительства Российской Федерации от 24.09.2013 г. №842 (в редакции от 11.09.2021 г.), а ее автор Сеничев Валерий Юльевич заслуживает присуждения искомой ученой степени доктора технических наук по специальности 2.6.11 Технология и переработка синтетических и природных полимеров и композитов.

Официальный оппонент:

Доктор технических наук (специальность
05.17.06 Технология и переработка полимеров и композитов)
профессор, профессор кафедры химии и технологии
полимерных материалов и нанокompозитов
ФГБОУ ВО «Российский государственный
университет им. А.Н. Косыгина»
(Технологии. Дизайн. Искусство)
117997 Москва, ул. Садовническая 33. Стр.1
e-mail: esbokva@ya.ru
+7(903)675-91-71

Бокова Елена Сергеевна

5.11.2024

Вход. № 05-2296
« 09 » 12 2024 г.
подпись



Я подтверждаю подлинность подписи удостоверяю
и секретарь Ученого совета
ФГБОУ ВО «РГУ им. А.Н. Косыгина»
ФИО