

ОТЗЫВ

официального оппонента, доктора технических наук, доцента,
Наумовой Юлии Анатольевны на диссертационную работу Сеничева Валерия Юльевича
на тему: «НАУЧНЫЕ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПОЛУЧЕНИЯ
ВЫСОКОПРОЧНЫХ И АБРАЗИВОСТОЙКИХ ПОЛИУРЕТАНОВЫХ ЭЛАСТОМЕРОВ»,
представленной на соискание ученой степени доктора технических наук по научной
специальности 2.6.11. Технология и переработка синтетических и природных полимеров и
композитов

Актуальность темы диссертационной работы. Современный уровень развития техники требует внедрения полимерных материалов и изделий на их основе с улучшенным комплексом свойств, особенно в условиях ужесточения требований, предъявляемым к ним. Учитывая широкие возможности получения полиуретанов с различными вариантами молекулярного дизайна, следовательно, целенаправленного формирования их структуры, технологических и технических характеристик, в современной полимерной промышленности они являются одним из перспективных и динамично развивающихся классов полимеров. Особое внимание привлекают уретановые эластомерные материалы, востребованные в производстве резинотехнических изделий; клеев, герметиков и мастик для промышленного и гражданского строительства; изделий медицинского назначения и пр., благодаря уникальному сочетанию высоких износ- и агрессивностойкости, механических и вибродемпфирующих характеристик в широком температурном интервале. В связи с вышесказанным представленная работа, несомненно, является актуальной и созвучна современным проблемам химической технологии переработки эластомерных материалов.

Результаты работы направлены на совершенствование функциональных характеристик уретановых эластомеров, и соискатель выбрал стратегически важные векторы исследований и разработок в направлении высокопрочных, абразиво- и морозостойких уретановых эластомеров.

Анализ содержания, оформления работы и ее завершенность.

Диссертация состоит из введения, аналитического обзора, главы с описанием объектов и методов исследования, глав 3-6 с результатами и их обсуждением, заключения, списка сокращений и цитируемой литературы, приложений 1-3. Работа изложена на 296 страницах машинописного текста, проиллюстрирована 121 рисунком и содержит 73 таблицы. Список использованных и цитируемых литературных источников состоит из 381 публикаций.

Первая глава представляет собой содержательный обзор, анализ научных публикаций и достижений, посвященных получению, структуре, свойствам, методам переработки, способам модификации, применению, а также внедрению эластомерных композиций на основе полиуретанов. Следует отметить глубокое погружение соискателя в материал и теоретическую составляющую анализа эволюции уретановых эластомерных материалов (ПУЭ), что позволило обозначить и убедительно обосновать направление экспериментальных исследований автора в диссертации.

Вторая глава содержит описание объектов исследования, методов исследования, а также методики получения образцов.

Объектами исследования в работе являются: литьевые композиции полиуретанового типа на базе олигомерных диолов (простые и сложные олигоэфир), диизоцианатов и низкомолекулярных удлинителей цепи (бутандиол и МОСА, 4,4'-метилтен-*бис-орто*-хлоранилин), а также сшитые эластомеры, синтезированные на основе этих композиций. Автор представил технологические аспекты синтеза форполимеров и уретановых эластомеров, описаны привлекаемые физико-химические и физико-механические инструментальные методы исследований для изучения структуры и свойств полиуретанов и материалов на их основе, выполненные согласно ГОСТам.

Третья глава включает результаты исследований влияния состава уретановых эластомеров, условий синтеза форполимеров, их отверждения на структуру и свойства полиуретанов и полиуретанмочевин. С учетом анализа состава исходных мономеров, преполимеров, фазовой структуры блоксополимеров установлены закономерности, позволяющие целенаправленно управлять комплексом технологических, упруго-прочностных, технических показателей полиуретановых материалов в широком температурном диапазоне с учетом рабочих сред. Обращает внимание, что в главе автор особо выделяет фактор термодинамического сродства между гибкими и жесткими сегментами синтезируемых блоксополимеров. Использование данного фактора в качестве управляющего в формировании свойств получаемых блоксополимеров позволило, судя по приведенным в работе данным, достигать требуемого результата в тех случаях, когда традиционные рычаги управления свойствами по тем или иным причинам уже не могли быть использованы. По итогу исследований автором определены способы синтеза высокопрочных ПУЭ для ряда изделий.

Четвертая глава посвящена изучению влияния фазовой структуры и молекулярного дизайна макромолекул ПУЭ на абразивную стойкость литьевых эластомерных материалов. Большая часть объектов исследования представляла собой сшитые уретановые и уретанмочевинные эластомеры на базе простых полиэфиров, уделено внимание и ПУЭ на основе сложных олигоэфиров. Полученные результаты позволили выявить и сформулировать закономерности влияния содержания жестких сегментов в полимерной цепи на величину абразивного износа уретановых эластомеров и материалов на их основе. Полученные результаты имеют определенную новизну, поскольку до настоящего времени такого рода исследования детально проводились только для случая термопластичных полиуретанов. На основании анализа влияния твердости на показатели износа с учетом молекулярного дизайна ПУЭ, их физико-химических превращений при реализации абразивного износа разработаны эффективные способы модификации и получен положительный результат в направлении разработки абразивостойких уретановых эластомерных материалов.

Пятая глава содержит результаты работ по повышению морозостойкости уретановых эластомеров за счет совершенствования их структуры. Основной интерес вызывает, прежде всего, та часть главы, в которой представлены практические выводы, характеризующие полиуретаны на основе политетраметилendiолов (полифуриты) как наиболее перспективные для получения высокопрочных эластомеров с низкой температурой стеклования.

Шестая глава посвящена разработке численного подхода, позволяющего прогнозировать зависимости напряжения от деформации уретановых эластомеров как для равновесного растяжения, так и для растяжения с постоянной скоростью. Автор разработал модельный подход, сочетающий элементы теории высокоэластичности и известные модели линейной вязкоупругости. Обращает внимание, что в главе основное внимание уделено разработке выражений, связывающих упругость элементов использованной линейной модели вязкоупругости со степенью деформирования, что, на мой взгляд, является интересным вариантом модификации использованной модели вязкоупругости в сторону появления определенных свойств, характерных для нелинейных моделей. Возможно, такой подход будет плодотворным при выполнении тех или иных инженерных расчетов напряженно-деформированного состояния изделий из уретановых эластомеров с применением современных ПО.

В заключении диссертации обобщены в форме основных выводов результаты проведенных в работе исследований, имеющие важное теоретическое и прикладное значение. Представленные в диссертации исследования, результаты и выводы свидетельствуют о достижении обозначенной цели и успешном решении поставленных задач научного поиска в совокупности с прикладными разработками.

Материал, доступно, логично и грамотно изложенный в диссертации, оформлен в соответствии с требованиями к диссертациям на соискание научной степени доктора технических наук.

Степень обоснованности результатов, выводов и рекомендаций, сформулированных в диссертации.

Достоверность и обоснованность полученных результатов рецензируемой работы не вызывает сомнений, так как исследования проведены с применением комплекса современных инструментальных методов анализа полимерных материалов, ГОСТИрованных методов испытаний с использованием математических моделей и расчетов с высоким уровнем научного анализа экспериментальных данных. Результаты полученных исследований не противоречат основным положениям физико-химии полимеров.

Диссертационная работа прошла необходимую апробацию: основные результаты проведенных исследований опубликованы и в полной мере отражены в 88 печатных работах, в том числе, в 30 журналах, рекомендованных ВАК РФ и индексируемых в Scopus и Web of Science, а также в 34 трудах в сборниках трудов отечественных и международных конференций, в 16 главах монографий и 8 патентах.

Значимость полученных автором диссертации результатов для науки и практики.

Проведенные Сеничевым Валерием Юльевичем исследования имеют научную ценность и практическую значимость. Внесен вклад в развитие теоретических основ структурообразования и регулирования свойств уретановых эластомерных материалов путем направленного управления формированием гетерогенной структуры блоксополимеров, включающих «эластичную» и «жесткую» фазы с различной термодинамической совместимостью. Автору удалось достигнуть результатов, которые можно в целом охарактеризовать как научные и технологические основы получения

высокопрочных и абразивостойких уретановых эластомеров. В первую очередь можно выделить результаты, которые в наибольшей степени имеют научную значимость.

Научная новизна представленных исследований состоит в разработке научно обоснованных принципов создания уретановых эластомерных материалов с ранее недостижимым комплексом упруго-прочностных и трибологических характеристик в расширенном температурном диапазоне эксплуатации изделий на их основе, базирующихся на целенаправленном регулировании молекулярного дизайна ПУЭ в сочетании с эффективными способами их модификации:

- впервые установлена взаимосвязь между составом, структурой высокоэластичных полиуретанов и полиуретанмочевин литьевого типа с их физико-механическими свойствами и абразивной износостойкостью, что позволило разработать технологии синтеза полиуретанов с заданной формой гетерогенности;

- на основании данных по определению плотности «химической» и «физической» сеток доказана и определена роль структуры отвержденных ПУЭ в формировании упруго-прочностных и трибологических характеристик эластомерных материалов;

- установлены физические особенности абразивного износа уретановых литьевых эластомеров в зависимости от их состава и структурных параметров, что позволило автору разработать алгоритмы выбора и технологии применения пластификаторов и модификаторов трения для материалов на основе ПУЭ;

- впервые проведена количественная оценка воздействия относительной влажности воздуха на весь комплекс физико-механических характеристик уретановых эластомеров и приведены аргументы в пользу наличия эффекта их временной пластификации водой, при демонстрации, что наилучшую стабильность указанных характеристик в условиях действия влажности обеспечивают полиуретановые материалы на основе простого олигоэфира олиготетраметиленоксиддиола;

- сформирована система теоретических представлений о методах получения высокопрочных и абразивостойких уретановых эластомеров;

- разработан методологический подход для описания зависимостей напряжения от деформации уретановых эластомеров с учетом особенностей их надмолекулярной структуры и релаксационных характеристик в широком диапазоне скоростей механического нагружения.

Практическая значимость результатов не вызывает сомнений.

Разработаны и реализованы рецептурно-технологические принципы получения уретановых блоксополимеров и литьевых эластомерных материалов на их основе с комплексом ценных упруго-прочностных, трибологических и низкотемпературных свойств.

Разработаны эффективные синергические системы модификаторов трения на основе структурных пластификаторов и стеаратов щелочноземельных металлов, снижающие абразивный износ эластомерных материалов на основе полиуретанов в 1,5–2 раза.

На основании полученных результатов разработаны и внедрены уретановые литьевые эластомерные материалы, что позволило, согласно актам внедрения, со значимым положительным экономическим эффектом, решить задачи повышения уровня важнейших характеристик серийно выпускаемых полиуретановых составов (ООО

«ТехМашПолимер» и ООО «Эластопласт», г. Пермь), а также решить задачу разработки нового состава для гидроакустических изделий (АО «Концерн МПО-Гидроприбор», г. Санкт-Петербург).

Разработан метод прогнозирования напряженно-деформационного состояния сшитых ПУЭ, учитывающий особенности их состава и структуры, на базе которого можно осуществлять моделирование работы изделий на основе уретановых эластомеров.

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

Соответствие содержания автореферата основным положениям и выводам диссертации, качество оформления автореферата.

Материал, представленный в автореферате, и опубликованные диссертантом научные статьи отражают основные положения диссертации в полном объеме, соответствуют её содержанию и задачам исследования, раскрывают положения научной новизны и практической значимости. Автореферат диссертации изложен в объеме, достаточном для понимания существа проведённых исследований и оформлен в соответствии с предъявляемыми требованиями.

По диссертационной работе имеются следующие замечания:

1. Объекты в каждой главе экспериментальной части 3-6 являются самостоятельными и демонстрируют решение отдельных задач. Учитывая тему диссертационной работы, хотелось на примере одного типа ПУЭ проследить его эволюцию относительно предлагаемых решений по синтезу, модификации в направлении цели создания высокопрочного и абразивостойкого материала с повышенной морозостойкостью.

2. В главе 2 приводится «методика оценки плотности пространственной сетки полимера с использованием растяжения кольцеобразных образцов, набухших в растворителях». Не указаны условия проведения испытаний при использовании легколетучих растворителей для получения воспроизводимых и достоверных результатов.

3. В научной новизне, главах 3-5, соискатель в интерпретации результатов обращается к вопросам термодинамического сродства жестких и мягких блоков полиуретанов (в т.ч. в случае бинарных систем диоловых олигомеров) и важности процессов, протекающих на границе их раздела. Публикации автора свидетельствуют о наличии у соискателя данных по этому вопросу, в то же время, в диссертации и автореферате не приведены количественные характеристики, на основании которых можно судить о взаимной растворимости/совместимости компонентов гетерогенной системы, вопрос переходных слоев на их границе не рассматривается.

4. В работе не нашли отражение данные о роли технологических аспектов синтеза уретановых эластомеров при использовании «обратных» форполимеров в формировании структуры и свойств получаемых ПУЭ.

5. Вызывает вопрос применимости термина «наполнитель» по тексту диссертации и в автореферате в отношении «жесткой» фазы блоксополимеров и модификаторов трения, учитывая диапазон концентраций в последнем случае (до 1.5 % мас).

6. Тест диссертации перегружен сокращениями и аббревиатурами в названиях объектов, часто без расшифровки. По тексту диссертации ряд формул (математических,

химических) приводится без нумерации, опуская расшифровку входящих в них параметров.

7. Экспериментальный материал приведен без информации о статистической обработке данных, что вызывает вопрос о воспроизводимости результатов, не указаны оценки различия средних, что позволяет критически отнестись к трактовке закономерностей.

8. По тексту диссертации есть некоторая небрежность в обращении к именам ученых, на работы, которых ссылается автор. Присутствуют некоторые несоответствия в демонстрационных материалах и комментариях к ним (например, (глава 3) в подрисуночной подписи к рис. 3.9 отсутствует информация, к какому образцу относятся приведенные на графике зависимости; (глава 5) на рис. 5.16 приведены кривые напряжение-деформация для серий образцов, а на подписи к оси ординат дано обозначение «Прочность, МПа»; (глава 6) в табл. 6.5 вместо величин γ_s приведены значения γ , что очевидно является ошибкой и пр.)

9. В главе 6 для адекватного учета эффекта упрочнения (резкое увеличение напряжение при высоких значениях деформации) наряду с коэффициентом α , связанным с максимальной степенью относительной деформации материала, автором вводится дополнительный коэффициент γ_s . Автор охарактеризовал его как «поправочный структурный параметр», но желательным было бы дать ему больший физический смысл.

10. В названии диссертации, в тексте автор обозначил объект исследования – «полиуретановый эластомер», в то время как термин «эластомер» предполагает наличие полиприсоединения.

Изучение диссертации, автореферата и опубликованных автором работ позволяет сделать вывод о том, что исследование проведено соискателем самостоятельно, диссертация написана лично автором, на высоком научном и профессиональном уровне, обладает внутренним единством и содержит новые научные результаты, является законченным научным трудом, имеющим теоретическое и практическое значение. *Указанные в отзыве замечания не снижают значимости полученных результатов и не влияют на общую положительную оценку диссертации Сеничева В.Ю.*

Заключение о соответствии диссертации критериям, установленным «Положением о порядке присуждения ученых степеней».

Диссертационная работа Сеничева Валерия Юльевича на тему «Научные и технологические основы получения высокопрочных и абразивостойких полиуретановых эластомеров» отвечает паспорту научной специальности 2.6.11 Технология и переработка синтетических и природных полимеров и композитов в п.п. 1-4.

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» представляет собой законченную квалификационную работу, в которой изложены новые научно обоснованные технологические и технические решения по получению и переработке высокотехнологичных уретановых эластомерных материалов. Проведенная апробация предложенных решений в опытно-промышленных условиях и внедрение их на ряде действующих предприятий вносят значимый вклад в развитие современных стратегически важных отраслей промышленности страны.

Вход. № 05-8297
« 09 » 12 20 24 г.
подпись 