

ОТЗЫВ
на автореферат диссертации
Сеничева Валерия Юльевича
«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 темы диссертации

Выяснение взаимосвязей между структурными химическими и физическими факторами в сшитых полиуретановых эластомерах и их прочностью, износостойкостью, морозостойкостью является актуальным направлением полимерного материаловедения в связи с широким применением данных полимеров в ведущих отраслях производящей и добывающей промышленности, в том числе, в условиях северных широт РФ. Тема диссертации направленная на решение ряда конкретных задач для повышения эксплуатационных характеристик полиуретановых эластомеров является, несомненно, актуальной.

Научная новизна

Диссертация содержит новые научные результаты и положения.

- Автором 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.
- Новым является вывод автора, что отрицательное влияние относительной влажности воздуха на абразивную износостойкость полиуретанов и полиуретанмочевин литьевого типа связано с физическим взаимодействием полимер-вода по механизму временной пластификации.
- Автором доказано на количественном уровне, что в процессе абразивного изнашивания литьевых полиуретановых эластомеров происходит разрушение сетки физических связей, обусловленных наличием доменов жестких сегментов.
- Новым является метод оценки плотности пространственной сетки сшитых эластомеров с использованием методики растяжения кольцевых образцов, набухших в выбранных растворителях. Что важно, в зависимости от выбранного растворителя метод позволяет получить данные, как для плотности химической сетки, так и плотности физической сетки, обусловленной доменами жестких сегментов.
- Им 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. Изменяя характер и степень фазового разделения между сегментами путём физико-химической модификации эластомера можно в широких пределах регулировать как физико-механические характеристики полиуретановых материалов, так и их морозостойкость.

Обоснованность и достоверность научных положений, выводов и рекомендаций

Достоверность результатов диссертационной работы обоснована совпадением расчётов прочностных свойств полимеров по теоретическим моделям, предложенным автором, с экспериментальными данными по диаграммам деформирования образцов ПУЭ.

Результаты исследования прошли апробацию на многочисленных международных и российских научных конференциях (34), что подтверждает их обоснованность и достоверность.

Практическая ценность полученных результатов

Работа имеет очевидную практическую направленность, которая подтверждается патентоспособностью полученных результатов и рекомендациями по разработке составов литьевых полиуретановых материалов для повышения их стойкости к истиранию и эксплуатации при низких температурах.

В области получения полиуретановых композиций создано 8 патентов из них два патента по получению морозостойких полиуретановых композиций и два патента по получению модификатора износостойкости полиуретанов. Результаты работы внедрены на ряде предприятий, работающих в области производства полимеров: ООО «ТехМашПолимер» (г. Пермь), ООО «Эластопласт» (г. Пермь), АО «Концерн МПО-Гидроприбор» (г. Санкт-Петербург).

Значимость результатов для науки и практики

Результаты исследований значимы для материаловедческого направления науки в области полимеров. На их основе автор сформулировал ряд теоретических представлений о методах получения высокопрочных и абразивостойких полиуретановых эластомеров. Обосновал подход к созданию высокопрочных морозостойких полиуретановых эластомеров путём подбора оптимального строения жестких и эластичных сегментов в полимерной цепи для реализации их фазового разделения. Предложил метод расчета деформационных диаграмм сшитых эластомеров с высоким уровнем межмолекулярного взаимодействия, позволяющий моделировать деформационное поведение полиуретановых эластомеров.

В практическом плане автором предложены способы повышения стабильности физико-механических свойств полиуретановых эластомеров во влажной среде. Разработана методология создания модификаторов абразивной стойкости и рецептура модификаторов трения, способствующих повышению стойкости к истиранию полиуретановых материалов.

Замечания по автореферату

1. На стр. 15 автореферата указано «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». Не объяснён физический или химический смысл понятия «рыхлая» структура и соответственно не ясен метод количественного определения «рыхлости» структуры. Данные, подтверждающие это положение, не представлены.

2. При исследовании прочностных свойств полиуретанмочевин (табл. 4, рис. 4, рис. 5, рис. 6 автореферата) видно понижение жёсткости, прочностных свойств и падение плотности физической и химической сетки от объемной доли ТБФ, ДЭГС, ДБФ в эластомере. Однако на рис. 7. возникает заметный максимум на зависимости прочности и относительной критической деформации

полибутадиенуретанмочевины от относительного содержания ДЭГС в бинарном пластификаторе ДЭГС-ТБФ. Как указывает автор, появление максимума «связано со смещением равновесия в процессе фазового разделения в полимерной системе и увеличением в ней относительного содержания жестких доменов». Желательно пояснить предполагаемый механизм специфического фазового разделения. Т.е. почему по отдельности данные пластификаторы понижали прочностные свойства полиуретанмочевины, но при совместном действии вывели их на максимум.

3. Рекомендация. В дальнейших исследованиях направленных на повышение влагоустойчивости полиуретанов целесообразно рассмотреть влияние доступных компонентов с повышенной гидрофобностью, например, таких как фторированные или частично фторированные полиолы и/или сложные эфиры на их основе.

Заключение

Диссертация представляет собой завершенную научно-исследовательскую работу, на актуальную тему, выполненную на высоком научном уровне. Согласно п. 9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней» в диссертации Сеничева Валерия Юльевича на соискание ученой степени доктора наук представлены новые научно обоснованные материаловедческие технические и технологические решения в области создания абразивостойких, морозостойких, высокопрочных полиуретановых эластомеров, внедрение которых вносит значительный вклад в развитие страны. Работа удовлетворяет требованиям п. 9-11, 13, 14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24 сентября 2013 г. (в действующей редакции), предъявляемых ВАК к докторским диссертациям.

Автор Диссертации, Сеничев Валерий Юльевич, несомненно, заслуживает ученой степени доктора технических наук по специальности 2.6.11. Технология и переработка синтетических и природных полимеров и композитов.

Отзыв составил - Шелковников Владимир Владимирович,
доктор химических наук, специальность 1.4.4. - физическая химия,
Заведующий лабораторией органических светочувствительных материалов
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова
Сибирского отделения Российской академии наук (НАОХ СО РАН)
630090, Россия, г.Новосибирск, проспект Академика Лаврентьева, д. 9
Тел. 8-905-953-58-85, Электронная почта: vice@nioch.nsc.ru
Согласен на включение моих персональных данных в документы,
связанные с работой диссертационного совета, и их дальнейшую обработку.

Подпись _____
3 декабря 2024г.

Подпись Шелковникова В.В. заверяю

Ученый секретарь НАОХ СО РАН, к.х.н.



Р.А. Бредихин

03.12.2024

Вход. № 05-1329
« 16 » 12 2024г.
подпись _____