

## ОТЗЫВ

официального оппонента, доктора технических наук, профессора кафедры Химии и технологии переработки эластомеров им. Ф.Ф. Кошелева ФГБОУ ВО «МИРЭА - Российский технологический университет», доцента Наумовой Юлии Анатольевны на диссертационную работу Фирсовой Алены Валерьевны «Получение модифицированных статистических бутадиен-стирольных каучуков и композиций на их основе», представленную на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.17.06 – Технология и переработка полимеров и композитов.

**Актуальность работы.** Ужесточающиеся требования, предъявляемые к комплексу технико-экономических показателей шин, определяет необходимость освоения промышленностью синтетического каучука взамен существующего марочного ассортимента каучуков нового поколения. Наряду с повышением эффективности технологических процессов переработки эластомерных материалов, качества резиновых смесей и эксплуатационных показателей шин, особое внимание уделяется вопросам экологической безопасности как на стадиях производства шин, в том числе производства ингредиентов, применяемых в рецептурах шинных резин, так и при их эксплуатации. Все это в полной мере относится к растворным бутадиен-стирольным каучукам (рБСК).

В Российской Федерации разработана и внедрена технология производства рБСК со средним (45-50 %) и высоким (>60 %) содержанием винильных звеньев и 25-ным % содержанием стирола с использованием каталитической системы, которые могут применяться в протекторных резинах. В настоящее время продолжает возрастать объем производства и использования сополимеров бутадиена со стиролом со средним и высоким содержанием винильных звеньев в бутадиеновой части, а также содержащие функциональные группы в «голове» или «хвосте» полимерной цепи. Анализ современного состояния отечественного промышленного производства позволяет говорить о возможности выпуска рБСК марки ДССК, в том числе функционализированных ДССК в необходимом потребительском объеме. Применение данных каучуков в протекторных резинах легковых шин обеспечит не только улучшение эксплуатационных характеристик шин, но и экологическую составляющую, а именно, снижение потерь на качение шин, полученных на основе данного каучука.

В связи с этим диссертационная работа А.В. Фирсовой направлена на решение значимых научных, материаловедческих и технических задач в области

создания высокотехнологичных каучуков и эластомерных материалов на их основе.

Постановка задачи исследования базируется на комплексном изучении структуры и свойств функционализированных каучуков серии ДССК-2560Ф в зависимости от состава иницирующих систем, влиянии молекулярно-массовых и структурных параметров синтезируемых каучуков на свойства эластомерных материалов.

**Анализ содержания работы и ее завершенности.** Диссертационная работа изложена на 138 страницах машинописного текста, состоит из введения, трех глав, выводов, списка цитируемой литературы (158 наименований) и раздела приложение (включает 6 приложений). Текст диссертации содержит 17 рисунков и 45 таблиц.

Работа построена логично и оформлена в соответствии с требованиями нормативных документов.

Во введении приводятся данные об актуальности и степени разработанности темы диссертационной работы, определены цель и задачи исследования, отражены научная новизна, теоретическая и практическая значимость, а также сведения об апробации работы на различных научных конференциях и симпозиумах, в публикациях по теме диссертации.

В литературном обзоре (**глава первая**) приведены физико-химические и технологические аспекты синтеза и промышленного получения растворных бутадиен-стирольных каучуков с заданными структурными параметрами и свойствами, проанализированы тенденции их применения для производства шин. В главе представлен аналитический обзор достижений в области синтеза современных марок рБСК, уделено основное внимание синтезу функционализированных бутадиен-стирольных каучуков.

На основании проведенного анализа отечественной и зарубежной литературы А.В. Фирсова пришла к обоснованному заключению о перспективности получения новых иницирующих систем с использованием модификаторов *n*-бутиллития на основе спиртов, содержащих >NH-группу, фрагменты которых при полимеризации входят в состав сополимера в «голове» и «хвосте» полимерной цепи в зависимости от конечных целей и дальнейшей переработки каучуков.

Все вышесказанное позволило автору обоснованно подойти к выбору объектов и методов исследования, которые представлены **во второй главе**. В качестве объектов исследования в работе рассмотрены: бутадиен-стирольные каучуки растворной полимеризации, полученные в присутствии различных иницирующих систем «*n*-бутиллитий + модификатор» и эластомерные

материалы на их основе. В работе использованы современные физико-химические методы анализа структуры и свойств рБСК, технологических и технических показателей эластомерных материалов на их основе, свидетельствующие о высоком научном уровне и надежности полученных экспериментальных данных.

**Глава третья** посвящена представлению, анализу и обсуждению экспериментальных данных. Глава состоит из четырех разделов, отражающих результаты

- по получению модификаторов на основе алкоголятов щелочных, щелочноземельных металлов;
- синтезу функционализированных каучуков;
- моделированию процесса получения бутадиев-стирольных каучуков;
- данные исследований структуры и свойств каучуков серии ДССК-2560Ф (ДССК-2560Ф1, ДССК-2560Ф2, ДССК-2560ФН, ДССК-2560Ф3, ДССК-2560Ф4, ДССК-2560Ф5), резиновых смесей и резин на их основе;
- по освоению выпуска опытно-промышленных партий каучуков ДССК-2560Ф.

На первом этапе диссертантом получены модификаторы на основе смешанных алкоголятов щелочных и щелочноземельных металлов для формирования иницирующих систем, применение которых было запланировано при синтезе каучуков ДССК-2560Ф. В качестве модификаторов иницирующих систем был сделан выбор в пользу смешанных алкоголятов щелочных и щелочноземельных металлов на основе спиртовых производных жирного ряда и аминоксодержащих спиртовых производных ароматического ряда. Результаты отработки технологии получения алкоголятов в лабораторных условиях позволила установить направленность химических превращений и характеристики получаемых продуктов в зависимости от параметров процесса.

Таким образом, автором в работе получена серия смешанных алкоголятов М-11, М-11 А, М-11 Т, М-17, Анокс-1, Анокс-2 в лабораторных и промышленных условиях, что позволило в дальнейшем исследовать влияние природы спиртовой производной алкоголятов натрия, кальция, цинка на их активность и направленность действия в качестве модификаторов литийорганических соединений. Отмечено, что в результате реакции взаимодействия смешанных алкоголятов щелочных и щелочноземельных металлов с *n*-бутиллитием образуются комплексы, обладающие особыми химическими свойствами, отличающимися от свойств механических смесей компонентов. Показано, что при формировании иницирующей системы путем

последовательного добавление модификатора, электронодонора и бутиллития происходит образование гомогенного инициатора – литиевого амида в режиме «*in situ*», обеспечивающего высокую скоростью процесса полимеризации, получение полимера с узким молекулярно-массовым распределением и высокой регулирующей способностью в отношении 1,2- звеньев и 1,4-*транс*-структур.

Далее диссертантом осуществлен синтез функционализированных каучуков серии ДССК-2560Ф на пилотной установке с использованием полученных в работе модификаторов: ДССК-2560Ф1 (М-17), ДССК-2560Ф2 (Анокс-1), ДССК-2560Ф3 (Анокс-2), ДССК-2560ФН (Анокс-нано), ДССК-2560Ф4 (М-11А), ДССК-2560Ф5 (М-11Т). В диссертации отражены технологические аспекты синтеза функционализированных рБСК, обеспечивающие высокие полимеризационную активность иницирующей системы и содержания винильных звеньев в бутадиеновой части макромолекулы сополимера. Полученные экспериментальные данные представляют практический интерес, поскольку позволяют усовершенствовать технологию процесса получения функционализированных растворных бутадиен-стирольных каучуков серии ДССК-2560Ф в присутствии новых иницирующих систем и освоить их промышленное производство в рамках существующих технологических схем.

Третий раздел экспериментальной части посвящен математическому моделированию процесса синтеза растворных бутадиен-стирольных статистических сополимеров при использовании иницирующих систем, содержащих смесь алкиллития и алкоголята щелочного металла. Согласно выбранной диссертантом кинетической схемы процесса с использованием методов моментов и нелокальной оптимизации разработана процедура прогнозирования изменения степени превращения мономеров, значений среднечисленной и среднемассовой молекулярных масс, степени полимеризации и коэффициента полидисперсности в зависимости от условий синтеза в периодическом процессе.

В четвертом разделе автором проведено исследование структуры и свойств функционализированных каучуков серии ДССК-2560Ф и проведена комплексная оценка свойств модельных резиновых смесей и вулканизатов.

Исследования структуры и свойств каучуков серии ДССК-2560Ф были направлены на изучение влияния условий процесса полимеризации (соотношение модификатора к *n*-бутиллитию, наличие и природа добавок) на состав и молекулярные характеристики каучуков. Для каждого образца ДССК-2560Ф были определены содержание связанного стирола; 1,2-, 1,4-*транс*- и 1,4-*цис*- звеньев полибутадиеновой части сополимера; среднечисленная, среднемассовая молекулярные массы и индекс полидисперсности. Свойства

резиновых смесей оценивали преимущественно с позиции влияния условий синтеза рБСК на поведение в процессе вулканизации и реологические параметры. Показатели вулканизатов включали упруго-прочностные и эксплуатационные показатели резин, в том числе упруго-гистерезисные характеристики.

Сопоставительный анализ серийного образца рБСК, полученного с использованием модификатора М-11, и опытных образцов каучуков, где в качестве модификаторов использованы: М-17, Анокс-1, Анокс-нано, Анокс-2, М-11А и М-11Т, продемонстрировал целесообразность опытно-промышленного выпуска каучуков ДССК-2560Ф4 и ДССК-2560Ф5, полученных в присутствии М-11А и М-11Т. В то же время, было бы желательно привести обобщающий анализ по перспективам применения ДССК-2560Ф1, ДССК-2560Ф2, ДССК-2560Ф3 в эластомерных материалах, предназначенных изготовления «зеленых» шин и резинотехнических изделий.

Несомненным достижением диссертационной работы является установление оптимальных условий получения каучуков ДССК-2560Ф4 и ДССК-2560Ф5, структурные и молекулярно-массовые параметры которых позволяют получать протекторные резины с улучшенным комплексом технологических и эксплуатационных показателей.

**Научная новизна диссертационной работы** заключается в разработке автором научно обоснованных подходов к получению с использованием новых иницирующих систем функционализированных каучуков ДССК-2560Ф заданной микроструктуры с функциональными группами в «голове» и в «хвосте» полимерной цепи, обеспечивающих улучшенный комплекс упруго-гистерезисных характеристик резин и предназначенных для протекторных резиновых смесей «зеленых» шин.

Разработана математическая модель процесса статистической сополимеризации бутадиена со стиролом в присутствии разработанных иницирующих систем, применение которой позволяет эффективно решать задачи оптимизации технологических параметров синтеза каучуков с заданными структурными и молекулярно-массовыми характеристиками.

**Достоверность и обоснованность результатов исследований и выводов** обеспечена методически обоснованным применением апробированных методик и комплекса современных физико-химических, физико-механических методов исследования эластомерных материалов, положительным эффектом внедрения разработанных иницирующих систем в опытно-промышленных условиях на предприятии (Воронежский филиал ФГУП «НИИСК»).

**Практическая значимость диссертационной работы** состоит в получении растворных БСК нового поколения с функциональными группами в «голове» полимерной цепи заданной микроструктуры, обеспечивающих улучшенный комплекс технологических, физико-механических и упруго-гистерезисных характеристик эластомерных материалов, предназначенных для протекторных резиновых смесей «зеленых» шин. Использование модификаторов с функциональными группами при получении ДССК-2560Ф не требует модернизации технологической схемы в рамках существующего производства бутадиен-стирольных каучуков.

На основании результатов диссертационной работы получены и выпущены опытно-промышленные партии каучуков ДССК-2560Ф в производственных условиях ВФ ФГУП «НИИСК»; предложенный процесс подтвержден актами испытаний и патентом РФ.

**Полнота изложения материалов диссертации.** Результаты проведенных исследований опубликованы в 19 печатных работах, из них 6 статей – в том числе, 5 научные статьи в журналах, включенных в перечень российских рецензируемых научных журналов и изданий, рекомендованных ВАК РФ, 1 публикация в изданиях, включенных в международную реферативную базу данных *Scopus*, 12 тезисов научных докладов и 1 патент. Автореферат диссертации и публикации А.В. Фирсовой отражают содержание диссертационной работы.

В качестве замечаний по работе хотелось бы отметить следующее:

1. В работе не приведены данные, отражающие степень функционализации полученных в работе растворных бутадиен-стирольных каучуков.

2. В экспериментальной части (разделы 3.4.1-3.4.6) не представлены аргументы по выбору диссертантом условий и параметров процесса полимеризации каучуков серии ДССК-2560Ф, прежде всего, соотношений модификатор/*n*-BuLi.

3. Автором показано, что предлагаемая математическая модель для описания процесса получения рБСК может быть использована для имитационного моделирования при выборе оптимальных параметров процесса, так же изучено влияние температуры полимеризации и соотношения  $[LiBu]_0/[NaOR]_0$  на кинетику процесса и параметры молекулярно-массового распределения. Однако, к сожалению, в работе не представлены практические аспекты применения математической модели при организации процесса получения функционализированных каучуков серии ДССК-2560Ф.

4. Не вполне корректно определять значения энергии активации системы реакции, протекающих при анионной сополимеризации, на основании констант

скоростей элементарных реакций только при двух температурах (313 и 333 К) (раздел «Параметрическая идентификация математической модели», глава 3.3).

5. Было бы целесообразно составить рейтинг для всех синтезированных в работе каучуков согласно их влиянию на упруго-гистерезисные характеристики модельных протекторных резин по аналогии с образцами на основе ДССК-2560ФН, полученными в присутствии иницилирующей системы, содержащей одностенные углеродные нанотрубки.

6. В ряде таблиц диссертации и автореферата приведены характеристики резиновых смесей и резин в виде буквенных обозначений, которые не расшифрованы по тексту и не всегда согласуются с принятой аббревиатурой согласно ГОСТам.

7. Вызывает вопрос, обращение диссертанта к ASTM D 5289 при изучении кинетики вулканизации резиновых смесей, в то время как действует ГОСТ Р 54547-2011. Смесей резиновые. Определение вулканизационных характеристик с использованием безроторных реометров.

8. Для ряда экспериментальных данных, касающихся показателей резиновых смесей и резин, не приведены результаты статистической обработки данных, что не позволяет в полной мере провести сравнительный анализ средних значений анализируемых величин. В таблицах 3.20, 3.23, 3.32, 3.37 (диссертация) вызывает вопрос о рекомендованных диапазонах точности определения молекулярных характеристик каучуков.

9. В работе встречаются грамматические и синтаксические ошибки, нет в тексте диссертации таблицы 3.28, рисунка 3.10.

Сделанные замечания не снижают научную ценность работы, достоверность основных результатов и защищаемых выводов диссертационной работы А.В. Фирсовой.

Диссертационная работа Фирсовой Алены Валерьевны на тему: «Получение модифицированных статистических бутадиен-стирольных каучуков и композиций на их основе» соответствует пунктам 1-3 формулы и области исследований Паспорта специальности 05.17.06 – Технология и переработка полимеров и композитов.

Рецензируемая диссертация представляет законченную научно-квалификационную работу, в которой на основании проведенных комплексных исследований разработаны научно обоснованные решения и рекомендации по синтезу растворных бутадиен-стирольных каучуков нового поколения с регулируемой структурой и комплексом свойств, обеспечивающих улучшенный баланс технологических, физико-механических и упруго-гистерезисных характеристик эластомерных материалов, предназначенных производства «зеленых» шин.

На основании вышеизложенного, можно сделать вывод о том, что диссертационная работа А.В. Фирсовой на тему: «Получение модифицированных статистических бутадиен-стирольных каучуков и композиций на их основе» по своей актуальности, научной новизне и практической значимости полностью отвечает требованиям п. 9-14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842, а ее автор – Фирсова Алена Валерьевна, заслуживает присвоения степени кандидата технических наук по специальности 05.17.06 – Технология и переработка полимеров и композитов.

Официальный оппонент

Профессор кафедры химии и технологии переработки эластомеров имени Ф.Ф. Кошелева федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «МИРЭА - Российский технологический университет», доктор технических наук (специальность 05.17.06 – Технология и переработка полимеров и композитов), доцент

Наумова Юлия Анатольевна

20 февраля 2020 г.

119454 г. Москва, проспект Вернадского, дом 78  
Телефон +7 499 215-65-65  
e-mail: mirea@mirea.ru

Подпись профессора кафедры Химии и технологии переработки эластомеров имени Ф.Ф. Кошелева, д.т.н., доц. Наумовой Ю.А. заверяю

Первый проректор ФГБОУ ВО «МИРЭА -  
Российский технологический университет»

Прокопов Н.И.

