

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА Д 212.035.08,
СОЗДАННОГО НА БАЗЕ ФЕДЕРАЛЬНОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОГО УЧРЕЖДЕНИЯ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«ВОРОНЕЖСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИНЖЕНЕРНЫХ
ТЕХНОЛОГИЙ», МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
ПО ДИССЕРТАЦИИ НА СОИСКАНИЕ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ КАНДИДАТА НАУК

аттестационное дело № _____

решение диссертационного совета от 9 сентября 2022г. № 24

О присуждении **Ярцевой Татьяне Александровны**, гражданину РФ, ученой степени кандидата технических наук.

Диссертация «Покровные резины на основе модифицированного полибутадиена с улучшенными характеристиками» по специальности 05.17.06 – «Технология и переработка полимеров и композитов» принята к защите 25 января 2022 г., протокол № 7, диссертационным советом Д 212.035.08, созданным на базе федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Воронежский государственный университет инженерных технологий», 394036, г. Воронеж, проспект Революции, 19, приказ №180/нк от 02.10.2018 г.

Соискатель Ярцева Татьяна Александровна 1982 года рождения, ведущий инженер-химик центра технического сервиса клиентов, Обособленное подразделение ООО ПСК «БИОСИНТЕЗ».

В 2006 г. окончила федеральное государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Воронежский государственный университет» с присвоением квалификации химик по специальности «Химия». С 2019 г. по 2022 являлась аспирантом заочной формы обучения на кафедре «Технологии органических соединений, переработки полимеров и техносферной безопасности» ФГБОУ ВО

«Воронежский государственный университет инженерных технологий» по направлению 18.06.01- Химическая технология, направленность подготовки «Технология и переработка полимеров и композитов» (приказ о зачислении в аспирантуру № 1462/ОПКВ от 31.08.2018).

Диссертация выполнена на кафедре технологии органических соединений, переработки полимеров и техносферной безопасности» ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет инженерных технологий, Министерство науки и высшего образования Российской Федерации.

Научный руководитель – доктор технических наук, профессор **Карманова Ольга Викторовна**, ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет инженерных технологий», кафедра технологии органических соединений, переработки полимеров и техносферной безопасности, заведующий кафедрой.

Официальные оппоненты:

Борейко Наталья Павловна, доктор технических наук, федеральное государственное унитарное предприятие «Ордена Ленина и ордена Трудового Красного Знамени научно-исследовательский институт синтетического каучука имени академика С.В. Лебедева», советник директора;

Насыров Ильдус Шайхитдинович, кандидат химических наук, ОАО «Синтез-Каучук», г. Стерлитамак, зам. генерального директора по развитию (по науке).

дали положительные отзывы на диссертацию.

Ведущая организация – федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «МИРЭА - Российский технологический университет» в своем положительном отзыве, подписанном **Люсовой Людмилой Ромуальдовной**, доктор технических наук, профессор, кафедра химии и технологии переработки эластомеров имени Ф.Ф. Кошелева, заведующий кафедрой; **Зуевым Антоном Сергеевичем**, доктор технических наук, доцент, кафедра химии и технологии переработки эластомеров имени Ф.Ф. Кошелева, указала, что диссертационная работа Ярцевой Татьяны

Александровны является самостоятельно выполненным, завершенным научным трудом, в котором изложено обоснованное решение поставленных задач, имеющих важное значение для промышленности синтетического каучука, резинотехнической и шинной промышленности.

Соискатель имеет 14 опубликованные работы по теме диссертации, из них в рецензируемых научных изданиях ВАК РФ опубликовано 6 статей (общий объем 8,54 усл. п. л., авторский вклад соискателя составляет 5,53 усл. п. л.).

Наиболее значимые работы по теме диссертации:

1. Ярцева, Т.А. Неодимовый полибутадиен, модифицированный тетрахлоридом олова и тетрахлоридом кремния. Свойства каучука и резин на их основе / Т.А. Ярцева, С.А. Лагунова, А.С. Лынова, А.В. Ткачев // Промышленное производство и использование эластомеров. - 2017. - № 3-4. - С. 45.

2. Золотарев, В.Л. Макроструктура и плато-эластические свойства цис -1,4 полибутадиена/В.Л. Золотарев, А.В. Малыгин, Б.А. Марков, Т.А. Ярцева // Промышленное производство и использование эластомеров. - 2011.-№2.- С. 18-20.

3. Золотарев, В.Л. К вопросу о сравнении неодимовых каталитических систем на основе версатата неодима и фосфата неодима в процессе полимеризации бутадиена / В.Л. Золотарев, Б.А. Марков, Т.А. Ярцева // Промышленное производство и использование эластомеров. -2013. - № 2. - С. 21-23.

4. Джабаров, Г.В. Морозостойкий полибутадиен, полученный на неодимовой каталитической системе / Г.В. Джабаров, А.С. Лынова, Т.А. Ярцева, С.В. Туренко и др. // Каучук и резина. -2019. - № 4.- С.180-185.

5. Ярцева, Т.А., Система для модификации неодимовых бутадиеновых каучуков / Т.А. Ярцева, Г.В. Джабаров, С.В. Лагунова и др. // Каучуки и резина.-2019.-№3.-С. 164-167.

6. Ярцева, Т.А. Использование модифицированного неодимового полибутадиена в рецептуре износостойкой обкладки конвейерных лент / Т.А. Ярцева, О.В. Карманова, Н.А. Михалева, А.В. Ткачев // Вестник ВГУИТ-2022.- №21.-С.210-214.

На диссертацию и автореферат поступило 10 отзывов, все отзывы положительные: **Кольцов Н.И.** – д.х.н., заслуженный деятель науки Чувашской республики, заслуженный работник высшей школы РФ, почетный работник высшего профессионального образования РФ, академик Российской Академии Естествознания, д.х.н., профессор, заведующий кафедрой физической химии и высокомолекулярных соединений ФГБОУ ВО «Чувашский государственный университет имени И.Н. Ульянова»; **Третьякова Н.А.** – д.т.н., заведующий химико-технологическим отделом ФГУП «Федеральный научно-производственный центр «Прогресс»; **Ворончихин Василий Дмитриевич** - к.т.н., заведующий кафедрой химической технологии твердых ракетных топлив, нефтепродуктов и полимерных композиций ФГБОУ ВО «Сибирский государственный университет науки и технологий имени академика М.Ф. Решетнева»; **Панов Юрий Терентьевич** - д.т.н., профессор, заведующий кафедрой «Химическая технология» ФГБОУ ВО «Владимирский государственный университет имени Александра Григорьевича и Николая Григорьевича Столетовых»; **Каблов Виктор Федорович** - д.т.н., профессор кафедры «Химическая технология и промышленная экология» Волжский политехнический институт (филиал) ФГБОУ ВО «Волгоградский государственный технический университет»; **Прокончук Николай Романович** - д.х.н., профессор, член корреспондент национальной академии наук Беларуси, заслуженный деятель науки Республики Беларусь, профессор кафедры полимерных материалов УО «Белорусский государственный университет» **Соколова Марина Дмитриевна** - д.т.н., директор Института проблем нефти и газа Сибирского отделения Российской академии наук, **Резниченко Дмитрий Сергеевич** - к.т.н., генеральный директор Общества с ограниченной ответственностью «Научно-исследовательский институт эластомерных материалов и изделий»; **Шашканова Ольга Юрьевна** - к.х.н., доцент кафедры химии ФГБОУ ВО «Липецкий государственный технический университет»; **Папков В.Н.** - к.т.н., заместитель директора по научной работе, заведующий лабораторией эмульсионной полимеризации Воронежского филиала

Федерального Государственного унитарного предприятия «Ордена Ленина и ордена Трудового Красного Знамени «Научно-исследовательский институт синтетического каучука» им. академика С.В. Лебедева», Игуменова Т.И. - к.т.н., заведующий лабораторией аналитических исследований полимеров и ингредиентов Воронежского филиала федерального Государственного унитарного предприятия «Ордена Ленина и ордена Трудового Красного Знамени «Научно-исследовательский институт синтетического каучука» им. академика С.В. Лебедева». Содержание критических замечаний, содержащихся в отзывах, сводится к следующему: не описан весь спектр фазовых и релаксационных переходов в эластомерных материалах на основе синтезированных каучуков, позволяющий дать обоснование результатам по оценке морозостойкости исследованных в работе резин; получено большое количество новых, имеющих научную и практическую ценность результатов, но они недостаточно проанализированы; отсутствует полная информация о модификаторе: производитель, объемы производства (реальные или потенциальные), состав модификатора, содержание основного вещества, чистота продукта, его свойства, форма выпуска; не приведены описания характеристик сырья и реагентов - бутадиена, растворителя, катализатора, антиоксиданта и др., которые использовались в лабораторных опытах и при выпуске опытно-промышленных партий СКД-НД-М; нужно было привести ИК-спектры СКД-НД и СКД-НДМ в доказательство того, что произошла химическая модификация каучука; каким образом можно выдерживать 0,5-1,0 час в аппарате полимеризат, заправленный раствором модификатора при температуре 60-80 °С, если процесс ведется в каскаде непрерывным способом, а температура полимеризата перед смешением с модификатором 100 °С; на какой стадии технологического процесса и за счет чего происходило снижение расхода пара при выпуске опытно-промышленной партии каучука СКД-НД-М?; как повлияет введение модификатора на стоимостные характеристики каучука, относительно серийной марки?; из автореферате не ясно - какое количество модификатора соответствует

диапазону длинноцепочечного разветвления каучука 4,0-6,0; чем обусловлено увеличение времени достижения оптимума вулканизации для модифицированных образцов; как отметил автором, одним из достоинств бутадиенового каучука является эластичность, хотелось бы видеть результаты динамических испытаний резин;

Выбор официальных оппонентов и ведущей организации обосновывается их многолетним опытом, профессионализмом и компетентностью в научно-исследовательских направлениях, смежных с тематикой диссертации по защищаемой специальности, что подтверждается наличием публикаций в данной отрасли науки, способностью оценить научную новизну, теоретическую ценность и практическую значимость диссертации.

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:

разработана новая экспериментальная методика получения модифицированного «неодимового» полибутадиена в присутствии гетероциклического фосфазосоединения, применение которого в покровных резиновых смесях обеспечивает улучшение их технологических свойств и эксплуатационных характеристик резин на их основе;

предложен и научно обоснован способ оценки свойств длинноцепочечного разветвления бутадиенового каучука по значению тангенса угла $\tan\delta$ (1200 %), позволяющий прогнозировать технологические свойства резиновых смесей на его основе;

доказана целесообразность применения неодимового полибутадиена, модифицированного гетероциклическим фосфазосоединением в рецептурах покровных резиновых смесей, заключающаяся в сокращении циклов смешения и снижении потреблении энергии при их изготовлении.

Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что:

доказана применимость тангенса угла механических потерь для оценки длинноцепочечного разветвления каучука, обуславливающего снижение вязкости по Муни резиновых смесей, улучшение качества экструдатов (при

сохранении высокого уровня физико-механических и упруго-гистерезисных свойств) при использовании модифицированного каучука со значением $\text{tg } \delta$ (1200 %), равным 4,0-6,0 в высоконаполненных рецептурах на основе его комбинации при содержании (8-18) масс. % с изопреновым и бутадиен-стирольным каучуками;

применительно к проблематике диссертации результативно (эффективно, то есть с получением обладающих новизной результатов) использован параметр $\text{tg} \delta$ (1200 %) каучука для определения оптимального диапазона показателя, обеспечивающего удовлетворительные технологические свойства резиновых смесей, упруго-прочностные свойства вулканизатов, а также комплекс существующих физико-химических методов исследования структуры и свойств каучуков, резиновых смесей и вулканизатов, в том числе метод ИК-спектроскопии для оценки микроструктуры каучуков, гелепроникающая хроматография для оценки молекулярно-массовых характеристик, дифференциальная сканирующая калориметрия для оценки температуры стеклования, метод определения коэффициента морозостойкости резин по эластическому восстановлению после сжатия согласно ГОСТ 13808-79, метод золь-гель анализа в соответствии с ГОСТ Р 54550-2011, стандартизированные методы оценки свойств резиновых смесей и вулканизатов, анализ разветвленности, гелеобразования с помощью RPA;

изложены подходы к улучшению перерабатываемости и улучшению морозостойкости при увеличении разветвленности структуры полимера и формировании микрогелевых образований при введении модификатора;

раскрыты причины улучшения перерабатываемости при сохранении высокого уровня упруго-гистерезисных свойств резин;

изучено влияние длинноцепочечного разветвления модифицированного полибутадиена тангенса угла $\text{tg } \delta$ на свойства резиновых смесей и вулканизатов на их основе; определен диапазон показателя $\text{tg } \delta$ (1200%) от 4 до 6, при котором резиновые смеси характеризуются пониженной вязкостью по Муни, высокими упруго-гистерезисными и физико-механическими свойствами резин;

проведена модернизация полимерной основы покровных резиновых смесей для улучшения их перерабатываемости и технических свойств резин на их основе.

Значение полученных соискателем результатов исследования для практики подтверждается тем, что:

разработана и внедрена технология получения неодимового модифицированного каучука. Выпущены опытные партии модифицированного полибутадиена СКД-НД-М, при получении которых обеспечивается значительное снижение затрат на теплоносители. Опытные партии модифицированного каучука СКД-НД-М прошли апробацию в ЦЗЛ ОАО «Белшина» и ООО «РПИ КурскПром».

определены перспективы применения модифицированного полибутадиена, так как при использовании в качестве модификатора гетероциклического фосфазосоединения получен каучук с улучшенной морозостойкостью.

создан комплекс практических рекомендаций по применению каучука в СКД-НД-М при содержании (8-18) масс. % в составе покровных резиновых смесей в комбинации с полиизопреновым и бутадиен-стирольным каучуками, что позволило улучшить технологичность резиновых смесей на 8-16 % и морозостойкость при обеспечении требуемого уровня физико-механических и упруго-гистерезисных свойств;

представлены направления совершенствования существующих методов получения покровных резиновых смесей, обеспечивающих улучшение их перерабатываемости, а также благодаря применению модифицированных полибутадиенов снижены энергозатраты на операции смешения.

Оценка достоверности результатов исследования выявила, что экспериментальные **результаты получены** на сертифицированном оборудовании с использованием современного комплекса методов исследования полимеров: ИК-спектрометр Nicolet iS10 (ф. «Thermoscientific»), гель-хроматограф «Breeze» (ф. «Waters»), лабораторные резиносмесители K1 Mk4 Intermix MIXER (ф. «Farrel»), Plasti-Corder Lab-Station фирмы Brabender ,

MV-2000, MDR-2000, RPA-2000 (ф. «Alpha Technologies»), лабораторный экструдер Plastograph EC Plus (L/D 19:10) с головкой типа Гарви (ф. «Brabender»), DMA 242 E Artemis;

теория построена на известных, воспроизводимых данных, согласуется с опубликованными экспериментальными результатами по теме диссертации;

идея базируется на анализе практики, известных литературных и собственных экспериментальных данных; обобщении передового опыта в области получения каучуков и композиций на их основе;

использовано сравнение результатов эксперимента, полученных с использованием авторских методов с результатами других авторов по исследуемой тематике;

установлено качественное соответствие авторских результатов и результатов, представленных в независимых источниках по исследуемой тематике;

использованы современные методы анализа, обработки информации и прогнозирования свойств полимерных композиций.

Личный вклад соискателя состоит в непосредственном участии во всех этапах диссертационного исследования: анализе и обобщении научно-технических данных последних лет, вошедших в литературный обзор; обосновании выбора объектов исследования; постановке цели и задач исследования; проведении научных экспериментов; обработке полученных экспериментальных данных; проведении расчетов; анализе и обсуждении полученных результатов и выводов; выдаче рекомендаций; представлении полученных результатов на конференциях и подготовке публикаций по выполненной работе.

В ходе защиты диссертации были высказаны следующие критические замечания:

1. Как влияют модификаторы, которые применяются в работе на экологические показатели конечного продукта и на стоимость продукта? Будут ли они оказывать какое-нибудь негативное влияние?

2. На АО «Воронежсинтезкаучук» были выпущены опытно-промышленные партии, и в частности, отмечено, что достигнуто снижение расхода энергии, что подтверждается экономическим эффектом. За счет чего достигнуты? В процессе модификации произошли структурные изменения в полимере, как они повлияли на дальнейшие процессы: дегазацию, обезвоживание?

3. Что происходит с химической точки зрения, когда в полибутадиен вводится гетероциклическое фосфазосоединение?

4. Степень кристаллизации увеличивается или снижается?

Соискатель Ярцева Т.А. ответила на задаваемые в ходе заседания вопросы и привела собственную аргументацию.

1. На экологические показатели введение предложенного модификатора не оказывает влияния. Дополнительное введение любого компонента приводит к увеличению стоимости, однако при получении модифицированного каучука снизился расход теплоносителей, поэтому существенного увеличения стоимости не происходит.

2. При опытно-промышленном выпуске модифицированного каучука отмечено снижение расхода теплоносителей, что, очевидно, связано с тем, что получен разветвленный каучук и растворитель легче диффундирует из полимера. Экономический эффект получен на стадии дегазации. При этом крошка полимера в качестве не потеряла, содержание влаги снизилось.

3. В данном случае использована постполимеризационная модификация, когда при росте полимерной цепи на ее конце находится активный неоним, при введении модификатора происходит «сшивание» макромолекул по неониму.

4. В работе определяли температуру стеклования. Считаем, что введение модификатора «гасит» кристаллизацию. Экспериментально степень кристаллизации не определяли, но в дальнейшем работа будет продолжена.

На заседании 9 сентября 2022 г. диссертационный совет принял решение за научно-обоснованную технологию получения неонимового полибутадиена с использованием гетероциклического соединения, применение его в рецептурах

покровных резин для улучшения технологических свойств резин и эксплуатационных показателей резин, предложенный метод оценки свойств каучука по значению $\text{tg } \delta$ (1200 %), позволяющий прогнозировать его перерабатываемость в составе резиновой смеси, имеющие существенное значение для развития страны присудить Ярцевой Т.А. ученую степень кандидата технических наук по специальности 05.17.06 – «Технология и переработка полимеров и композитов».

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 15 человек, из них 7 докторов наук по специальности 05.17.06, участвовавших в заседании, из 19 человек, входящих в состав совета, проголосовали: за - 15, против – 0, недействительных бюллетеней – 0.

Председатель совета по защите
диссертаций на соискание ученой
степени кандидата наук, на соискание
ученой степени доктора наук
Д 212.035.08, д.х.н., проф.

Суханов Павел Тихонович



Ученый секретарь совета по защите
диссертаций на соискание ученой
степени кандидата наук, на соискание
ученой степени доктора наук
Д 212.035.08, к.т.н.

Власова Лариса Анатольевна

Заключение подписано 09.09.2022