

ОТЗЫВ

официального оппонента, доктора технических наук, советника директора Федерального государственного унитарного предприятия «Ордена Ленина и ордена Трудового Красного Знамени Научно - исследовательский институт синтетического каучука имени академика С.В. Лебедева» Борейко Натальи Павловны на диссертационную работу Ярцевой Татьяны Александровны «Покровные резины на основе модифицированного полибутадиена с улучшенными характеристиками», представленную на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.17.06 – Технология и переработка полимеров и композитов.

Актуальность темы исследования

Поиски новых компонентов резиновых смесей для ответственных изделий, в частности, покровных резин (протекторных шинных, обкладки конвейерных лент), улучшающих свойства последних, сохраняют актуальность.

Бутадиеновые стереорегулярные каучуки используются в составе резиновых смесей для улучшения их эксплуатационных свойств, таких как повышенная износостойкость, сохранение работоспособности в широком температурном интервале.

Внимание соискателя привлекли бутадиеновые каучуки, полученные в присутствии каталитической системы на основе неодима (СКД-НД). Эти полимеры не содержат олигомеров бутадиена, характеризуются высокой регулярностью полимерных цепей и обеспечивают высокие технические характеристики резинам на его основе, однако, известно, что полибутадиены плохо перерабатываются в составе резиновой смеси.

Для улучшения полезных свойств материала (или придание новых) при сохранении имеющихся успешно используется химическая модификация полимеров. Нередко это самый быстрый и эффективный способ получения каучука с заданными свойствами.

Поэтому цель настоящей работы - модификации СКД-НД и исследование влияния модифицированного полибутадиена на свойства покровных резиновых смесей и вулканизатов на их основе, является своевременной и перспективной.

Для достижения этой цели поставлены следующие задачи:

- получение модифицированного полибутадиена СКД-НД-М и исследование его структуры и свойств;
- изучение свойств протекторных резин и вулканизатов на основе модифицированного полибутадиена;

-исследование свойств резин обкладки конвейерной ленты при замене СКД на СКД-НД-М.

Анализ содержания работы и ее завершенности.

Диссертация состоит из введения, трех глав (литературный обзор, описание объектов и методов исследования, экспериментальная часть и обсуждение результатов), заключения, списка цитируемой литературы из 228 наименований. Работа изложена на 131 странице, содержит 22 таблицы, 24 рисунка и 8 приложений.

Во введении обоснована актуальность, определены цель и задачи исследования, изложены научная новизна и практическая значимость работы, а также содержатся сведения об апробации работы на научных конференциях и публикациях по теме диссертации.

В **первой главе** приведён обзор рынка шинной промышленности и резинотехнических изделий. Рассмотрено применение бутадиеновых каучуков в рецептурах протекторных резин автомобильных шин и РТИ, обоснована необходимость улучшения характеристик резиновых изделий и покровных резин на основе полибутадиена. Показано, что химическая модификация синтетических каучуков оказывает влияние на эксплуатационные характеристики РТИ.

На основании проведенного анализа отечественной и зарубежной литературы сделано заключение о перспективности применения модифицированного полибутадиена на неодимовой каталитической системе для улучшения перерабатываемости и физико-механических свойств резин.

Во второй главе диссертационной работы представлены объекты и методы исследования.

Третья глава состоит из четырех разделов:

- исследование свойств модифицированных полибутадиенов, полученных в лабораторных условиях ;
- исследование свойств модифицированных полибутадиенов, полученных при проведении опытно-промышленного выпуска;
- исследование свойств резиновых смесей и вулканизатов в рецептуре конвейерных лент на основе комбинации каучуков СКИ и СКД;
- обоснование улучшения технологичности резиновых смесей на основе модифицированных каучуков.

Для выполнения поставленных задач были синтезированы образцы СКД-НД-М на каталитической системе, содержащей неodeканоат неодима. При конверсии исходного мономера 95–96 % масс. проведена модификация раствором гетероциклического фосфазотного соединения в нефрасе. Исследованы свойства модифицированных полибутадиенов, резиновых смесей и резин, на их основе.

Изучены свойства протекторных резин с содержанием 45 масс. ч. СКД-НД-М, а также резин для обкладки конвейерных лент на основе комбинации трех каучуков СКИ-3, СКС-30 АРКМ, СКД (СКД-НД-М -20 масс. ч.) и на основе комбинации СКИ-3: СКС-30 АРКМ: СКД (содержание СКД-НД-М - 34 масс. ч).

Показано, что использование модифицированного «неодимового» каучука в рецептурах на основе комбинации с изопреновым и бутадиен-стирольным каучуками наиболее эффективно, так как позволяет улучшить технологичность резиновых смесей на 8-16% и повысить их морозостойкость.

В модифицированных бутадиеновых каучуках определяли степень их разветвленности по показателю $\text{tg } \delta$ (1200%) на приборе РРА. Установлены пределы $\text{tg } \delta$ (1200%), определяющие улучшение технологических свойств резиновых смесей при сохранении хороших упруго-прочностных показателей и упруго - гистерезисных свойств резин.

Научная новизна диссертационной работы.

Впервые получен «неодимовый» полибутадиен с применением на стадии синтеза гетероциклического фосфазосоединения в качестве модификатора. Использование модифицированного полибутадиена в покровных резинах (протектор легковых шин и обкладка конвейерных лент) позволило снизить вязкость по Муни резиновых смесей и энергопотребление при их изготовлении, повысить морозостойкость резин.

Предложен метод оценки разветвленности каучука на приборе РРА по показателю $\text{tg } \delta$ (1200%) и установлен его диапазон, обуславливающий удовлетворительные технологические свойства резиновых смесей и высокие эксплуатационные характеристики резин.

Практическая значимость диссертационной работы заключается в расширении ассортимента бутадиеновых каучуков.

Опытные партии модифицированного полибутадиена СКД-НД-М, произведенные в АО «Воронежсинтезкаучук» без существенных изменений технологической схемы, прошли успешную апробацию в рецептурах резиновых смесей предприятий ОАО «Белшина» и ООО «РПИ КурскПром», о чем свидетельствуют приложенные акты испытаний.

Таким образом, подтверждена возможность замены СКД-Ті на СКД-НД-М, не содержащий олигомеров, в рецептуре для обкладки конвейерных лент.

Полнота изложения материалов диссертации.

Работа содержит достаточное количество экспериментальных данных. Оформление диссертации соответствует требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям. По теме диссертационной работы опубликовано 6 статей в журналах, рекомендованных ВАК, и 8 тезисов докладов, подана заявка

на патент РФ. Результаты работы докладывались и обсуждались на научно-практических всероссийских конференциях.

Содержание автореферата соответствует основным положениям и выводам диссертационной работы. Автореферат изложен в объеме, достаточном для понимания сути проведенных исследований, и оформлен в соответствии с предъявляемыми требованиями.

Замечания по диссертации и автореферату:

1. Отсутствует какая-либо информация о модификаторе. Во второй главе, в разделе 2.1 "Объекты исследования" на стр. 42 имеется единственная фраза "в качестве модификатора использовали гетероциклическое соединение, относящееся к классу фосфазосоединений", которая характеризует этот продукт, и приведена общая формула. Производитель, объемы производства (реальные или потенциальные), состав модификатора, содержание основного вещества, чистота продукта, его свойства, форма выпуска, ссылка на документацию неизвестны.
2. В разделе 3.1. "Исследование свойств модифицированных полибутадиенов, полученных в лабораторных условиях" при описании синтеза ПБ автор ссылается на статью Родионова, Д. А. "Современное состояние в области роторного смесительного оборудования для переработки полимеров" [205], в которой, конечно, ничего не сказано о синтезе каучуков.
3. Свойства лабораторных образцов каучука СКД-НД-М приведены в табл. 3.1. Результаты, которые содержатся в ней, должны послужить отправной точкой, основой для принятия решения о продолжении работы. К сожалению, обсуждения результатов исследования у автора нет. Содержание модификатора в полимере не указано, модифицированные полибутадиены имеют только порядковый номер (от 1 до 14). На стр. 54 есть фраза (цитата): "подавали модификатор в количестве от 1 до 10 моль в таблице 3.1 опыты расположены согласно увеличению содержания модификатора". Этой информации явно недостаточно! Замечу, что в автореферате (стр. 8) указана другая дозировка модификатора: «от 1 до 10 ммоль к лантаноиду». Обоснования оптимальной дозировки модификатора или содержания его в полимере в диссертационной работе нет!
4. В табл. 3.1 приведены неправильные значения коэффициента полидисперсности образцов СКД-НД-М: для СКД-НД-М № 13 M_w/M_n равно 5,53, а не 2,57, как указано в таблице, для СКД-НД-М №14 M_w/M_n - 7,43, а не 2,66. В работе имеются орфографические, стилистические, арифметические ошибки и опечатки.

Сделанные замечания не снижают научную ценность работы, достоверность основных результатов и защищаемых выводов диссертационной работы Ярцевой Татьяны Александровны.

Заключение о соответствии диссертации требованиям Положения о присуждении ученых степеней

Диссертационная работа Ярцевой Татьяны Александровны «Покровные резины на основе модифицированного полибутадиена с улучшенными характеристиками», представленная на соискание учёной степени кандидата технических наук по специальности 05.17.06 – Технология и переработка полимеров и композитов, является законченным научно-квалификационным исследованием, которое по актуальности, объёму материала, научной новизне и практической значимости в полной мере удовлетворяет пунктам 1-3 формулы и области исследований Паспорта специальности 05.17.06 и соответствует требованиям пунктов 9-14 «Положения о присуждении ученых степеней» № 842, утвержденного Постановлением Правительства Российской Федерации от 24.09.2013г., в редакции с изменениями от 21.04.2016 г. № 335 «О внесении изменений в положение о присуждении ученых степеней», а ее автор – Ярцева Татьяна Александровна, заслуживает присуждения учёной степени кандидата технических наук по специальности 05.17.06 – Технология и переработка полимеров и композитов.

Официальный оппонент

Советник директора Федерального государственного унитарного предприятия «Ордена Ленина и ордена Трудового Красного Знамени Научно - исследовательский институт синтетического каучука имени академика С.В. Лебедева», доктор технических наук (специальность 02.00.06 – «Высокомолекулярные соединения»)

Н.Борейко Борейко Наталья Павловна

*Подпись руки Борейко Натальи Павловны
удостоверено
Научный руководитель ФГУП «НИИСК»*



*Т.В. Тригорян
г. Санкт-Петербург,
ул. Гапсальская 9-1
ФГУП «НИИСК»
15.08.2022*