

ОТЗЫВ

официального оппонента

доктора технических наук, профессора Каблова Виктора Федоровича на диссертацию Ворончихина Василия Дмитриевича на тему «Научно-практические основы модификации эластомерных материалов функционализированными олигодиенами», представленную на соискание ученой степени доктора технических наук по специальности 2.6.11. «Технология и переработка синтетических и природных полимеров и композитов» (технические науки)

Актуальность темы диссертационного исследования связана с необходимостью повышения качества полимерных изделий, увеличения их эксплуатационного ресурса при одновременном обеспечении экологической безопасности. Это требует поиска и разработки новых рецептурных и технологических решений на всех стадиях их производства и применения.

Повышение качества изделий из эластомерных материалов может быть достигнуто созданием матриц, сочетающих высоко- и низкомолекулярную карбоцепную компоненту. Низкомолекулярные каучуки хорошо совместимы с высокомолекулярными, что обеспечивает улучшение технологических свойств композиций на всех стадиях переработки полимерного материала. В этой связи установление взаимосвязи между составом, структурой и свойствами каучук-олигомерных композиций является одним из важнейших направлений создания высокоэффективных материалов с заданным комплексом технологических и эксплуатационных свойств, позволяющей значительно упростить и интенсифицировать технологию изготовления смесей и повысить качество готовых изделий. При этом ключевым фактором, обеспечивающим целенаправленное улучшение свойств композиции, является наличие полярных концевых и (или) статистически распределенных функциональных групп олигомера.

Разработка новых научных подходов и совокупности технологических решений, направленных на эффективное применение промышленно выпускаемых олигодиенов и вовлечение в производственную деятельность новых функциональных олигомеров при создании эластомерных материалов с улучшенным комплексом свойств является актуальной научной проблемой, имеющей важное значение для экономики Российской Федерации в разрезе приоритетных направлений реализуемых проектов технологического суверенитета.

Цель диссертационного исследования состоит в разработке научно-обоснованных принципов модификации эластомерных материалов функционализированными олигодиенами, исследовании процессов структурообразования в создаваемых каучук-олигомерных композициях и углублении фундаментальных представлений о механизме межфазного

взаимодействия «полимер-олигомер-наполнитель» и «олигомер-наполнитель» в присутствии дисперсных и волокнистых наполнителей, что обеспечивает разработку резиновых изделий с улучшенными техническими характеристиками.

Научная новизна представленной работы заключается в:

- разработке и обосновании нового подхода к модификации эластомерных материалов олигодиенами с разной функциональностью, учитывающий параметры межфазного взаимодействия и структурообразование в каучук-олигомерных композициях на разных стадиях переработки материала;
- разработке нового расчетного метода прогнозирования совместимости высоко- и низкомолекулярных каучуков с учетом их функциональности и молекулярно-массовых характеристик, позволяющего более точно рассчитать коэффициент упаковки молекул олигомера и величину параметра растворимости компонентов полимерной матрицы;
- уточнении механизма вулканизации каучуков в присутствии олигомерных поликетонов диенового ряда и установлении эффекта активации ускорителей сульфенамидного и тиазольного типа олигодиенами с карбонильными группами, проявляющегося в сокращении индукционного периода и увеличении скорости вулканизации;
- установлении зависимости реологических и вулканизационных свойств резиновых смесей, а также степени диспергирования наполнителей от содержания в эластомерной композиции олигодиенов; определении взаимосвязи между молекулярной массой, функциональностью и пластифицирующим эффектом олигодиенов различной полярности;
- теоретическом обосновании и экспериментальном подтверждении зависимости влияния типа функциональных заместителей в диеновых олигомерах на интенсивность образования переходных слоев и межфазного взаимодействия в эластомерных композициях, содержащих дисперсные и волокнистые наполнители;
- возможности повышения упруго-прочностных свойств резин на основе этиленпропиленового каучука, наполненного кремнекислотным наполнителем, в присутствии олигодиенов при обработке ультразвуком;
- представлении способа введения функциональных олигодиенов в эластомер на стадии латекса, позволяющем улучшить технологические свойства эластомерного материала;
- рекомендации к использованию метода карбоксидирования для получения из изношенных шин регенератов и углеродного наполнителя, содержащих олигомеры с функциональными группами.

Результаты, выносимые на защиту:

- новые подходы к модификации эластомерных материалов олигодиенами с разной функциональностью, отличающихся от известных положений учетом параметров межфазного взаимодействия и

структурообразования в каучук-олигомерных композициях на разных стадиях их жизненного цикла;

- новый расчетный метод прогнозирования совместимости высоко- и низкомолекулярных каучуков с учетом их функциональности и молекулярно-массовых характеристик; метод позволяет рассчитать коэффициент упаковки цепных молекул олигомера и более точно определить значение параметра растворимости совмещаемых материалов;

- механизм вулканизации карбоцепных каучуков в присутствии поликетонов диенового ряда, а также механизм активации ускорителей сульфенамидного и тиазольного типа;

- зависимость реологических и вулканизационных свойств резиновых смесей и степени диспергирования наполнителей от содержания в эластомерной композиции олигодиена и взаимосвязь между молекулярной массой, функциональностью карбонилсодержащих и пластифицирующим эффектом функционализированных олигодиенов;

- зависимости влияния типа функциональных заместителей в диеновых олигомерах на интенсивность образования переходных слоев и межфазного взаимодействия в эластомерных композициях, содержащих дисперсные и волокнистые наполнители;

- возможность использования функционализированных олигодиенов для повышения упруго-прочностных свойств резин на основе этиленпропиленового каучука, наполненных кремнекислотным наполнителем;

- способ введения функциональных олигодиенов в эластомер на стадии латекса и, связанное с этим, изменение технологических и технических свойств эластомерных материалов;

- использование продуктов карбоксидирования отработанных шин и РТИ, содержащих олигомеры с функциональными группами, в составе резин различного назначения.

Публикации по теме диссертационного исследования

Автором по теме диссертационного исследования опубликовано 143 работы, в том числе 26 статей в рекомендованных ВАК изданиях, 16 из которых проиндексированы в базах Scopus и Web of Science, 4 патента РФ на изобретения, 2 международных заявки на изобретения. Результаты диссертационной работы неоднократно представлялись на научно-практических конференциях различного уровня.

Теоретическая значимость результатов исследования заключается в разработке научно-обоснованных принципов модификации эластомерных материалов функционализированными олигодиенами, отличающихся от известных положений учетом параметров межфазного взаимодействия и структурообразования в каучук-олигомерных композициях на разных стадиях их жизненного цикла; в создании нового расчетного метода прогнозирования совместимости высоко- и низкомолекулярных соединений, который

позволяет в сочетании с установленными закономерностями вязкого течения олигомеров сократить затраты времени и иных ресурсов на создание новых композиционных материалов; в исследовании процессов структурообразования в создаваемых каучук-олигомерных композициях и углублении фундаментальных представлений о механизме межфазного взаимодействия «полимер-олигомер-наполнитель» и «олигомер-наполнитель» в присутствии дисперсных и волокнистых наполнителей;

Практическая значимость полученных результатов связана с улучшением технологических и технических свойств эластомерных материалов за счет их модификации функционализированными олигодиенами.

Предложенные автором технологические решения позволяют ускорить процесс изготовления резиновых изделий на разных стадиях производства и снизить экологические риски за счет отказа от мягчителей нефтяного происхождения.

Автором впервые разработаны и промышленно апробированы составы эластомерных композиций, содержащих поликетоны диенового типа, для изготовления формовых РТИ с повышенной стойкостью к углеводородам и динамической выносливостью. Отмечается, что использование функциональных олигомеров в резинах на основе бутадиен-нитрильных каучуков, предназначенных для изготовления комплектующих технологического оборудования, позволяет увеличить межремонтный период обслуживания оборудования.

Показана возможность использования девулканизаторов, полученных методом карбоксидирования, в составе эластомерных композиций для замены традиционно применяемых марок регенерата, что позволяет более эффективно решать вопросы утилизации эластомерсодержащих отходов.

Достоверность и обоснованность научных результатов

Корректность постановки задач, теоретическая обоснованность сформулированных утверждений, использование апробированных методов исследования, согласованность результатов теоретических расчетов и экспериментальных данных с результатами, полученными другими исследователями эластомерных материалов, подтверждают достоверность и обоснованность полученных результатов.

Соответствие содержания диссертации паспорту научной специальности

Научные результаты диссертационной работы соответствуют паспорту специальности 2.6.11. «Технология и переработка синтетических и природных полимеров и композитов», а именно:

«п. 2 2. Полимерные материалы и изделия: пластмассы, волокна, каучуки, резины, пленки, покрытия, нетканые материалы, натуральные, искусственные и синтетические кожи, клеи, компаунды, композиты, бумага,

картон, целлюлозные и прочие композиционные материалы, включая наноматериалы; свойства синтетических и природных полимеров, фазовые взаимодействия; исследования в направлении прогнозирования состав-свойства, технологии изготовления изделий и процессы, протекающие при этом; последующая обработка с целью придания специальных свойств; процессы и технологии модификации; вулканизация каучуков; сшивание пластмасс; фазовое разделение растворов; отверждение олигомеров.»;

«п. 3 Физико-химические основы процессов, происходящих в материалах на стадии изготовления изделий, а также их последующей обработки, в процессе эксплуатации; моделирование технологических процессов переработки; экологические проблемы технологии синтетических и природных полимеров и изготовления изделий из них; разработка теоретических основ и способов переработки отходов производств материалов на основе синтетических и природных полимеров; получение сопутствующих веществ при переработке полимерного сырья.»;

«п. 6 Полимерное материаловедение; методы прогнозирования и прототипирования; разработка принципов и условий направленного и контролируемого регулирования состава и структуры синтетических и природных полимерных материалов для обеспечения заданных технологических и эксплуатационных свойств; разработка и совершенствование методов исследования и контроля структуры; испытание и определение физико-механических и эксплуатационных характеристик синтетических и природных полимерных материалов и изделий; теоретические и прикладные проблемы стандартизации новых синтетических и природных полимерных материалов и технологических процессов их производства, обработки и переработки.».

Внедрение результатов исследования

Автором представлены акты, подтверждающие промышленную апробацию и внедрение в производственную деятельность на АО «Красноярский завод синтетического каучука», АО «Чебоксарское производственное объединение имени В.И. Чапаева», ООО «ЭЛКОНТ» (г. Яро-славль), ООО «РПИ КурскПром» (г. Курск), ООО «СОВТЕХ» (г. Воронеж), ООО «НТ-Новые технологии» (г. Воронеж), ООО «Ред Стил Тайерс» (г. Красноярск), ИП Лисютин В.В. (г. Красноярск), ООО «ШинТехРесурс» (г. Красноярск), ООО «Проффи.ру» (г. Красноярск), ООО «TESTA» (г. Красноярск).

Также отмечается, что материалы диссертационного исследования используются при чтении курса «Структура и свойства резины» в ФГБОУ ВО «Сибирский государственный университет науки и технологий имени академика М.Ф. Решетнева» (г. Красноярск) и курса «Структура и свойства материалов из полимеров» в ФГБОУ ВО «Вятский государственный университет» (г. Киров). Часть результатов диссертационной работы использована при повышении квалификации сотрудников АО «Красноярский завод синтетического каучука», организованном Факультетом подготовки

кадров ФГБОУ ВО «Сибирский государственный университет науки и технологий имени академика М.Ф. Решетнева».

Анализ содержания текста диссертации

Во введении обоснован выбор темы диссертации, ее актуальность, цель, объект, предмет и научная задача исследования, научная новизна, теоретическая и практическая значимость исследования, представлены основные положения, выносимые на защиту.

В 1-ой главе «Анализ научных и прикладных проблем производства и эксплуатации каучук-олигомерных композиционных материалов» отражен анализ отечественной и зарубежной научно-технической литературы в области теоретических и прикладных проблем производства олигомеров, получения и эксплуатации каучук-олигомерных материалов и изделий, что позволило определить цели и задачи исследования.

Во 2-ой главе «Объекты и методы исследования» представлена информация об использованных при выполнении работы низко- и высокомолекулярных каучуках, компонентах полимер-олигомерных композиций, продуктах комплексной переработки шин и других применяемых для исследований материалах, а также методы изучения структуры, физических и химических свойств функционализированных олигодиенов, методы оценки реологических, вулканизационных и упруго-прочностных свойств создаваемых модельных, стандартных и промышленных эластомерсодержащих систем и композиций, методы обработки полученных результатов. Используемые в работе методы и оборудование являются современными и полностью соответствуют поставленным задачам.

В 3-ей главе «Сравнительное исследование функциональных олигодиенов» представлены результаты сравнительного исследования микроструктуры, молекулярных и реологических характеристик серийных функционализированных олигодиенов, синтезируемых методом радикальной полимеризации и нового карбонилсодержащего олигомера, получаемых селективной деструкцией высокомолекулярных диеновых каучуков. Автором для комплексных исследований определен ряд функционализированных олигомеров бутадиенового типа по убыванию (возрастанию) полярности, интенсивности межмолекулярного взаимодействия и реакционной способности имеющихся в структуре молекул кислородсодержащих групп.

В 4-ой главе «Взаимодействие компонентов в каучук-олигомерных системах» автором представлено решение проблемы совместимости функциональных олигодиенов с высокомолекулярной матрицей.

Анализ известных методов расчета коэффициента упаковки олиго- и макромолекул и параметра растворимости низко- и высокомолекулярных

каучуков позволил автору разработать свою оригинальную методику расчета этих значений, учитывающую различия звеньев по химическому строению в макромолекулах (например, в сополимерах), по расположению функциональных групп (концевых или расположенных по длине цепи), по молекулярной массе или по микроструктуре звеньев (например, различие по содержанию *цис*- и *транс*-конфигураций). Полученные данные позволили теоретически спрогнозировать совместимость высоко- и низкомолекулярных каучуков. Проведенные экспериментальные исследования систем «полимер-олигомер» и «полимер-олигомер-растворитель» подтвердили правильность предложенного расчетного метода.

В 5-ой главе «Особенности вулканизации эластомерных композиций, содержащих функциональные олигодиены» представлены результаты исследований о влиянии функционализированных олигомерных каучуков на вулканизационные параметры модельных эластомерных композиций.

Методами ИКС и ЯМР автором установлена активация ускорителей сульфенамидного и тиазольного типа олигодиенами с карбонильными группами при вулканизации бутадиенового и бутадиен-нитрильного каучуков. Полученные данные обеспечили возможность уточнения механизма вулканизации карбоцепных каучуков в присутствии олигомерных поликетонов диенового ряда.

В 6-ой главе «Исследование структурообразования в олигомерсодержащих полимерных композициях» представлены результаты исследований процессов структурообразования в олигомерсодержащих эластомерных композициях.

Автором теоретически обоснованы и экспериментально подтверждены зависимости влияния полярности заместителей, используемых в работе олигомеров, на интенсивность образования переходных слоев и характер межфазного взаимодействия в эластомерных композициях, содержащих наполнители различного типа, в том числе в резинокордных системах.

Установлена зависимость степени диспергирования углеродных наполнителей от порядка ввода в эластомерную композицию олигодиена и от его содержания. При этом изучена возможность модификации олигомерами кремнекислотного наполнителя при их совмещении при ультразвуковой обработке для повышения упруго-прочностных свойств резин на основе этиленпропиленового каучука.

Доказана взаимосвязь реологических и вулканизационных свойств резиновых смесей с макро- и микроструктурой функционализированных олигодиенов. Автором обосновывается способ введения функциональных олигодиенов в бутадиен-нитрильный каучук на стадии латекса, обеспечивающий улучшение технологических свойств резиновых смесей и увеличение работы разрушения вулканизатов.

Автором показано, что метод карбоксидирования позволяет получать различные вторичные продукты (регенерат, углеродный наполнитель), содержащие функциональные олигомеры в своем составе, которые можно использовать в качестве ингредиентов резиновых смесей.

В 7-ой главе «Использование функциональных олигомеров в составе эластомерных композиций бытового и промышленного назначения» представлены результаты по оценке эффективности применения функционализированных олигомеров в составе композиций, используемых для производства различных товарных изделий.

Автором не типичным способом подтверждена безопасность низкомолекулярных каучуков – использовались результаты поражаемости функционализированных олигодиенов плесневыми грибами рода *Trichoderma*. Полученные данные о безопасности олигомеров позволяют рекомендовать их применение при изготовлении изделий для комплектации оборудования пищевого и медицинского назначения, а также предложить их использование в составе шинных резин взамен нефтяных масел.

Проведенные испытания промышленных резин позволяют отметить ряд преимуществ олигокетона и продуктов переработки шин, получаемых методом карбоксидирования (регенерата, углеродного наполнителя), перед серийно выпускаемыми продуктами.

Представленные данные характеризуют практическую ориентированность результатов работы и предполагают наличие экономического эффекта от внедрения в производственную деятельность. Суммарный расчетный прямой и косвенный экономический эффект от внедрения научных разработок (представленный в приложениях в актах апробации на промышленных предприятиях) при изготовлении резиновых изделий разной степени сложности составляет более 35,0 млн. руб. в год.

Выводы по диссертационной работе отражают научную новизну и практическую значимость выполненной диссертационной работы.

Автореферат и текст диссертации

Оформление диссертации соответствует требованиям ГОСТ Р 7.0.11-2011. Текст работы написан грамотно, соблюден научный стиль изложения. Автореферат в достаточной степени отражает содержание диссертации.

При изучении текста диссертации выявлены следующие вопросы и замечания

- В работе автор пишет о хорошей совместимости каучуков и олигомеров. Следует уточнить термин совместимости в контексте данной работы – речь идет о технологической совместимости, а не о термодинамической совместимости.

- При расчете параметра растворимости автор обоснованно предлагает формулу расчета коэффициента плотности упаковки, учитывающую особенности химического строения функциональных олигомеров. Модифицированный метод позволяет более точно рассчитать величину параметра растворимости. Было бы целесообразно сопоставить результаты расчета не только с расчетами по формулам Смолла и Хоя, но и с расчетами по методу Хансена

- Из текста диссертационной работы не совсем ясно, почему в работе были использованы только поликетоны, полученные из высокомолекулярного полибутадиена, и не использовались продукты карбоксидирования изопренового, бутадиен-стирольного или бутадиен-нитрильного каучуков.

- В главе 2 на рисунке 2.1 представлена схема установки для определения удельного объемного электрического сопротивления по трехэлектродной и двухэлектродной схеме. В то же время по тексту работы при получении результатов удельного объемного электросопротивления и их описании не отмечается какая именно схема была использована.

- В связи с тем, что низкомолекулярные каучуки используются в составе эластомерных композиций в качестве «временных» пластификаторов, в тексте работы и в автореферате необходимо было представить данные о свойствах каучук-олигомерных композиций при пониженных температурах.

- В работе показано, что закись азота эффективно разрушает карбоцепную основу не только чистых каучуков, но и резины с получением в качестве продуктов функционализированного регенерата и углеродного наполнителя. Однако в представленной работе нет данных по использованию в составе эластомерных композиций олигомерного продукта регенерации резин, который должен образовываться в этом процессе.

- В тексте автореферата и диссертационной работы было бы целесообразно представить ориентировочную стоимость нового типа олигомера, т.е. поликетона и регенерата, получаемого методом карбоксидирования.

Следует отметить, сделанные замечания не меняют общего положительного впечатления о диссертационной работе и не снижают ценности полученных результатов и выводов.

Заключение

Диссертационное исследование Ворончихина Василия Дмитриевича на тему «Научно-практические основы модификации эластомерных материалов функционализированными олигодиенами» является логичной и завершенной научно-квалификационной работой. По актуальности, новизне, уровню выполнения, объему, научной и практической ценности полученных результатов диссертационная работа полностью отвечает требованиям, предъявляемым к докторской диссертации (пункты 9-14 «Положение о присуждении ученых степеней», утвержденным постановлением

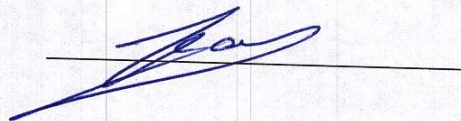
Правительства Российской Федерации № 842 от 24 сентября 2013 г.), а ее автор Ворончихин Василий Дмитриевич, заслуживает присуждения ученой степени доктора технических наук по специальности 2.6.11. «Технология и переработка синтетических и природных полимеров и композитов».

Официальный оппонент

Профессор кафедры «Химическая технология полимеров и промышленная экология» Волжского политехнического института (филиала) Федерального государственного бюджетного учреждения высшего образования «Волгоградский государственный технический университет», доктор технических наук (специальность 05.17.06 «Технология и переработка полимеров и композитов»), профессор

Каблов Виктор Федорович

« 17 » октября 2024 г.



404121, г. Волжский, Волгоградской области, улица Энгельса, 42а
Волжский политехнический институт (филиал) ФГБОУ ВО
«Волгоградский государственный технический университет»
тел. раб.: +7 (844) 333-74-58, тел. сот.: 8-902-362-13-41
E-mail: vkablov5@gmail.com

Личную подпись Каблова Виктора Федоровича заверяю,



Подписано: Каблов В.Ф.
удостоверяю Александр Владимирович
Зав. канцелярией ВПИ (филиал) ВолГТУ