

ОТЗЫВ

**официального оппонента Люсовой Людмилы Ромуальдовны
на диссертационную работу Ворончихина Василия Дмитриевича «Научно-
практические основы модификации эластомерных материалов
функционализированными олигодиенами», представленную на соискание ученой
степени доктора технических наук по научной специальности 2.6.11. «Технология
и переработка синтетических и природных полимеров и композитов».**

Актуальность темы

В настоящее время трудно переоценить значение эластомерных материалов во всех областях промышленности. В ряде случаев уровень развития промышленного производства определяется достижениями в области их создания и применения. Как отмечали многие ведущие ученые, теоретическое понимание процессов, позволяющих предсказать технологические и технические свойства полимеров на основе их молекулярных характеристик, настолько важно, но настолько и затруднительно, что многие попытки научного подхода к технологии терпели крах, а успехи в области создания эластомерных материалов достигались не на основе теоретических предсказаний, а эмпирическим путем.

Наблюдающаяся в мире с конца прошлого столетия тенденция уменьшения промышленного выпуска новых эластомеров и ассортимента олигомерных и низкомолекулярных добавок для них, особенно в России, диктует необходимость использования принципиально нового подхода к созданию эластомерных композиций путем модификации полимерной основы, усовершенствования рецептуры и технологии их изготовления с учетом все возрастающих к ним требований. Нельзя не отметить и ужесточение экологических требований по применению продуктов нефтепереработки в товарах бытового и промышленного назначения.

В связи с этим диссертационная работа В.Д. Ворончихина, посвященная разработке новых эластомерных материалов, содержащих низкомолекулярные каучуки, и подходов к формированию каучук-олигомерных матриц, что позволило повысить качество полимерных изделий, увеличение их эксплуатационного ресурса при одновременном обеспечении экологической безопасности, является актуальной. Работа является продолжением и развитием работ наших выдающихся ученых А.А. Донцова, А.М. Огреля, Ю.Л. Морозова, Ю.С. Липатова, В.Ф. Каблова и многих других, в которой разработаны новые научные подходы и совокупности технологических решений, направленные на эффективное применение промышленно выпускаемых олигодиенов и вовлечение в производственную деятельность новых функциональных олигомеров при создании каучук-олигомерных композиций с улучшенным комплексом свойств. Несомненно, это является актуальной научно-технической проблемой, имеющей важное значение для экономики Российской Федерации в разрезе приоритетных направлений проектов технологического суверенитета.

Анализ содержания работы и ее завершенности

Представленная на отзыв диссертационная работа изложена на 468 страницах машинописного текста, состоит из введения, литературного обзора, описания методов и объектов исследования, изложения основных результатов и их обсуждения, выводов, списка сокращений и условных обозначений, списка использованных источников и приложений. Работа включает 145 рисунков, 92 таблицы, 508 наименований литературных источников, 22 приложения.

Во введении диссертационной работы обоснована актуальность диссертационной работы, сформулированы ее цели и задачи, отражены научная новизна, теоретическая и практическая значимость полученных результатов, приведена методология исследования, положения, выносимые на защиту, сведения об апробации работы.

В первой главе диссертационной работы представлен глубокий анализ отечественной и зарубежной научно-технической литературы в области теоретических и прикладных проблем в области создания и применения каучук-олигомерных композиционных материалов, что позволило определить цели и задачи исследования.

Во второй главе представлены основные характеристики используемых материалов, методы исследования, использованные автором для определения 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.

Третья глава посвящена сравнительному исследованию выпускаемых функционализированных олигодиенов, синтезируемых методом радикальной полимеризации и карбонилсодержащих олигомеров, получаемых селективной деструкцией высокомолекулярных диеновых каучуков.

Используя промышленно выпускаемые в Российской Федерации нефункциональный низкомолекулярный каучук СКД-0, функционализированные олигодиены СКД-КТР и СКД-ГТРА, а также синтезируемый в Институте катализа СО РАН карбонилсодержащий олигодиен СКД-9 автором для изучения свойств композиций с их участием сформирован ряд олигомеров по убыванию полярности, интенсивности межмолекулярного взаимодействия и реакционной способностью кислородсодержащих групп СКД-9 > СКД-КТР > СКД-ГТРА > СКД-0.

В данной главе представлены обобщенные результаты исследования микроструктуры и молекулярных характеристик исследуемых функционализированных олигодиенов, а также их реологические свойства.

В четвертой главе рассмотрен вопрос оценки совместимости функционализированных олигодиенов с высокомолекулярной матрицей в растворах и модельных смесях.

Автором отмечены вероятностные ошибки по определению совместимости высоко- и низкомолекулярных полимеров, а, именно, необходимость учета различий звеньев по химическому строению в макромолекулах (например, в сополимерах), различий по расположению функциональных групп (концевых или расположенных по длине цепи), различий по молекулярной массе или по микроструктуре звеньев (например, различий по содержанию *цис*- и *транс*-конфигураций).

Заслугой В.Д. Ворончихина является то, что он преобразовал известные методы расчета и предложил свою методику расчета коэффициента упаковки макромолекул и параметра растворимости, учитывающую вышеперечисленные ошибки.

Представленные расчетные 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 пятой главе рассматриваются вопросы влияния олигомерных каучуков на вулканизационно-кинетические характеристики модельных полимерных композиций.

Исследования, проведенные на модельных смесях олигомер – вулканизирующий агент, показали, что низкомолекулярные каучуки по интенсивности структурирования располагаются в ряд СКД-9 > СКД-КТР > СКД-ГТРА > СКД-0 в условиях, моделирующих процессы высокотемпературной вулканизации.

На основании проведенных исследований с использованием методов ИКС и ЯМР развиты представления о механизме вулканизации резиновых смесей в присутствии поликетонов диенового ряда. Установлена активация ускорителей сульфенамидного и тиазольного типа олигодиенами с карбонильными группами при вулканизации бутадиенового и бутадиен-нитрильного каучуков.

Шестая глава посвящена вопросам структурообразования в олигомерсодержащих эластомерных композициях. Исследования проводились на системах модельного и стандартного состава на основе каучуков общего и специального назначения.

Установлена зависимость реологических, вулканизационных свойств резиновых смесей и степени диспергирования наполнителей от содержания в эластомерной композиции олигодиена. Доказана взаимосвязь между молекулярной массой, функциональностью и пластифицирующим эффектом кислородсодержащих олигодиенов – снижение полярности в ряду СКД-9 → СКД-КТР → СКД-ГТРА → СКД-0 обуславливает усиление пластифицирующего действия олигомера в полярной матрице бутадиен-нитрильном каучук.

Теоретически обоснованы и экспериментально подтверждены зависимости влияния типа функциональных заместителей в диеновых олигомерах на интенсивность образования переходных слоев и межфазного взаимодействия в эластомерных композициях, содержащих дисперсные и волокнистые наполнители, а также в резинокордных системах.

Показана возможность повышения упруго-прочностных свойств резин на основе этиленпропиленового каучука, наполненного кремнекислотным наполнителем в присутствии олигодиенов при обработке ультразвуком.

Предложен и обоснован способ введения функциональных олигодиенов в бутадиен-нитрильный каучук на стадии латекса. Доказано, что совместное выделение каучука с олигодиеном обеспечивает улучшение технологических свойств эластомерного материала и увеличение работы разрушения вулканизатов от 3 до 40 %.

Автором показано, что метод карбоксидирования можно использовать в процессе переработки изношенных шин и РТИ для получения различных вторичных продуктов (регенерата, углеродного наполнителя), содержащих функциональные олигомеры в своем составе, и последующего их использования в качестве ингредиентов резиновых смесей.

В седьмой главе представлены результаты по применению функционализированных олигомеров в составе эластомерных композиций бытового и промышленного назначения.

Основным направлением использования низкомолекулярных каучуков в каучук-олигомерных композициях является их применение в качестве «временных» пластификаторов. Современные тенденции полимерного материаловедения

предполагают отказ от пластификаторов нефтяного происхождения из-за наличия в их составе ПАУ.

Автором подтверждена безопасность олигодиенов данными по их поражаемости плесневыми грибами рода *Trichoderma*. Полученные данные о нетоксичности олигомеров позволили рекомендовать их применение при изготовлении изделий бытового назначения, а также предложить использование в составе шинных резин взамен масел, получаемых при нефтепереработке.

Карбоксидированный регенерат, испытанный в промышленных рецептурах шин и РТИ с целью замены термомеханического, обеспечил повышения качества армированных полуфабрикатов за счет лучшего проникновения смеси в межпроволочное пространство и за счет повышения каркасности заготовок формовых РТИ. Наличие карбонилсодержащей олигомерной компоненты в составе регенерата позволило улучшить качество распределения наполнителей в смеси.

Проведенные испытания промышленных резин позволяют отметить преимущества олигокетона и продуктов переработки шин, получаемых методом карбоксидирования, перед традиционными функциональными олигодиенами.

В седьмой главе представлены также данные о практической апробации результатов работы на промышленных предприятиях. Был проанализирован прямой и косвенный экономический эффект от использования функционализированных олигодиенов в составе эластомерных композиций. Суммарный расчетный 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.

Полученные данные по всем главам автор проанализировал и обосновал с научной точки зрения. Сформулированные **выводы** по диссертационной работе отражают научную новизну и практическую значимость выполненной диссертационной работы.

Научная новизна исследований.

Научная новизна представленной диссертационной работы заключается в разработке и обосновании новых теоретических представлений о модификации эластомерных материалов олигодиенами с разной функциональностью, отличающихся от известных положений учетом параметров межфазного взаимодействия и структурообразования в каучук-олигомерных композициях на разных стадиях переработки эластомерных материалов, что позволило разработать автору материалы с комплексом улучшенных технологических и эксплуатационных свойств.

Новый расчетный метод расчета коэффициента упаковки молекул олигомеров, используя который В.Д. Ворончихиным была установлена величина параметра растворимости низкомолекулярных каучуков с учетом их функциональности и молекулярных характеристик, позволил более точно прогнозировать совместимость высоко- и низкомолекулярных каучуков на стадиях составления рецептур смесей различного назначения.

На основании проведенных исследований автором предложен механизм вулканизации карбоцепных каучуков в присутствии поликетонов диенового ряда. При этом для бутадиенового и бутадиен-нитрильного каучуков методами ИКС и ЯМР установлен эффект активации ускорителей сульфенамидного и тиазольного типа в

присутствии олигодиенов с карбонильными группами, проявляющийся в сокращении индукционного периода вулканизации и увеличении скорости вулканизации.

Автором установлены зависимости реологических и вулканизационных свойств резиновых смесей и степени диспергирования наполнителей от содержания в эластомерной композиции функционализированных олигодиенов, а также связь между их молекулярной массой, функциональностью и пластифицирующим эффектом.

Теоретически обоснована и экспериментально подтверждена зависимость интенсивности образования переходных слоев и межфазного взаимодействия в эластомерных композициях, содержащих дисперсные и волокнистые наполнители различной природы, от типа функциональных заместителей в олигодиенах.

На примере изучения эластомерных композиций, содержащих ранее не изученный функционализированный регенерат – продукт переработки шинных резин методом карбоксидирования, установлено, что наличие карбонилсодержащей олигомерной компоненты в регенерате обеспечивает необходимую пластичность резиновым смесям и, как следствие, обеспечивает улучшение их обрабатываемости на технологическом оборудовании.

Достоверность и обоснованность результатов исследований, представленных в диссертационной работе, подтверждается использованием различных стандартных и современных средств и методик исследований и анализом установленных свойств изучаемых эластомерных материалов.

Практическая значимость диссертационной работы

Проведенный комплекс работ позволил сформулировать научно обоснованные практические подходы к созданию каучук-олигомерных композиций и определить их как совокупность взаимосвязанных последовательных процессов по изучению свойств олигомеров, расчету их совместимости с высокомолекулярной матрицей, по оценке влияния на реологические, вулканизационные и упруго-прочностных свойств модельных, стандартных и промышленных композиций в различных условиях.

Основным достоинством направления использования низкомолекулярных каучуков в каучук-олигомерных композициях можно считать их применение в качестве «временных» пластификаторов тем более, что в настоящее время отказываются от пластификаторов нефтяного происхождения из-за наличия в их составе ПАУ.

Автором предложен и обоснован способ введения функциональных олигодиенов в эластомер на стадии латекса, обеспечивающий улучшение технологических свойств эластомерного материала и снижение энергопотребления на его обработку.

Изучены эластомерные композиции, содержащие ранее не изученный функционализированный регенерат – продукт переработки шинных резин методом карбоксидирования. Установлено, что наличие карбонилсодержащей олигомерной компоненты в регенерате обеспечивает необходимую пластичность резиновым смесям и, как следствие, обеспечивает улучшение их обрабатываемости на технологическом оборудовании.

Результаты работы прошли промышленную апробацию и внедрены в производственную деятельность на АО «Красноярский завод синтетического каучука», АО «Чебоксарское производственное объединение имени В.И. Чапаева», ООО «ЭЛКОНТ» (г. Ярославль), 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).

Положения научной новизны, представленные в работе, были внедрены в образовательный процесс в ФГБОУ ВО «Вятский государственный университет» и ФГБОУ ВО «Сибирский государственный университет науки и технологий имени академика М.Ф. Решетнева».

Рекомендации по практическому использованию результатов работы и выводов

Разработанный В.Д. Ворончихиным новый расчетный метод прогнозирования совместимости высоко- и низкомолекулярных соединений позволит на предприятиях сократить затраты времени и иных ресурсов на создание новых эластомерных материалов.

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

Результаты проведенных исследований в части применения ранее не изученных карбонилсодержащих олигодиенов, могут быть использованы в организациях, специализирующихся на фундаментальных и прикладных исследованиях эластомерных материалов, например, на предприятиях ГК «Ростех», СИБУР Полилаб (ПАО «Сибур», в ООО «Научно-исследовательский институт эластомерных материалов и изделий», ПАО «Уральский завод РТИ» и др.

Представленные в работе результаты исследований В.Д. Ворончихина позволяют рекомендовать их внедрение в образовательный процесс в организациях Министерства науки и высшего образования РФ, осуществляющих подготовку студентов по направлению «Химическая технология», например, в ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет», ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет инженерных технологий» и др.

Полнота изложения материалов диссертационной работы

Результаты диссертационной работы прошли необходимую апробацию на научно-практических конференциях различного уровня. По теме диссертационной работы было 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. Автореферат и публикации Ворончихина В.Д. достаточно полно отражают содержание диссертационной работы.

Замечания по диссертационной работе

1. На мой взгляд, текст диссертации несколько сумбурен, нет четкого разделения теоретических подходов с практическими, что осложняет восприятие материалов диссертации. Может быть, не следовало бы в каждой части делать теоретические выводы, а обобщить их в отдельной главе.
2. Выводы по главам слишком обширны, хотя можно было бы отметить главные, определяющие научную новизну и практическую ценность.
3. Не могу согласиться с положением, что «если значения δ двух веществ равны друг другу, то они будут взаимно растворимы (стр.114). В настоящее время доказано, что это может не соблюдаться в случае различий в параметрах растворимости,

характеризующих каждый тип взаимодействия (дисперсионный, полярный и за счет водородных связей). В частности, это показано в работах Ю.А. Наумовой.

4. Думаю, было бы целесообразным учитывать составляющие параметра растворимости при решении вопроса совместимости функциональных олигомеров с высокомолекулярной матрицей.
5. Для оценки токсичности и степени воздействия на живые организмы был предложен интересный метод оценки влияния функциональных олигомеров на интенсивность роста грибов (с. 333). Однако в качестве образцов грибов необходимо было использовать стандартные образцы культур из коллекции ВКМ, описанные в ГОСТах.
6. Имеются некорректные термины, не применимые в нашей специальности, например, диссипация прилагаемой нагрузки (стр. 29 автореферата), тогда как следует говорить о диссипации напряжения.
7. В работе желательно было соблюдать определенные, давно разработанные правила при количественной интерпретации результатов, обусловленные требованиями статистической обработки данных. Например, использовать метод наименьших квадратов при проведении кривых по экспериментальным точкам. В технической литературе необходимы количественные оценки, которые можно почерпнуть из соответствующей литературы, посвященной математической статистике (И.М. Агаянц «Азы статистики в мире химии», 2012, Изд. МИТХТ).

Заключение

Указанные замечания не снижают научную и практическую значимость выполненной автором фундаментальной работы, позволившей сформулировать теоретические и научно-практические подходы к созданию каучук-олигомерных композиций и определить их как систему взаимосвязанных последовательных процессов по изучению микро- и макроструктуры олигомеров и расчету их совместимости с высокомолекулярной матрицей, по оценке влияния функционализированных олигомеров на реологические свойства модельных систем (растворов, смесей «полимер-олигомер»), по изучению процессов на границе раздела фаз («полимер-олигомер», «полимер-олигомер-наполнитель», «олигомер-наполнитель») и процессов структурирования в присутствии вулканизующих агентов различного типа, по исследованию упруго-прочностных свойств модельных и промышленных композиций в различных условиях.

Диссертационная работа Ворончихина Василия Дмитриевича соответствует паспорту специальности 2.6.11. «Технология и переработка синтетических и природных полимеров и композитов» (пункты 1-4, 6).

Диссертационная работа Ворончихина Василия Дмитриевича «Научно-практические основы модификации эластомерных материалов функционализированными олигодиенами» представляет законченную научно-квалификационную работу, в которой изложены теоретические основы и научно обоснованы технические решения крупной научно-технической задачи создания эластомерных материалов нового поколения с улучшенными свойствами для различных отраслей промышленности РФ, направленные на эффективное применение функционализированных олигодиенов различного типа при создании каучук-олигомерных композиций с улучшенным комплексом свойств.

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

Доктор технических наук (специальность 05.17.06 «Технология и переработка полимеров и композитов»), профессор, заведующий кафедрой химии и технологии переработки эластомеров имени Ф.Ф. Кошелева Института тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова Федерального государственного бюджетного учреждения высшего образования «МИРЭА - Российский технологический университет»

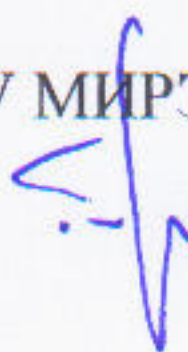
ФГБОУ ВО «МИРЭА - Российский технологический университет»,
119454 г. Москва, проспект Вернадского, дом 78
тел. раб.: +7 (499) 600-80-80 доб. 33458
тел. сот.: 8-903-118-33-08
E-mail: lyusova@mirea.ru



Люсова Людмила Ромуальдовна
28.10.2024

Подпись Люсовой Людмилы Ромуальдовны заверяю:

Первый проректор РТУ МИРЭА
д.х.н., профессор



Прокопов Н.И.