

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу

Ворончихина Василия Дмитриевича

«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»

Создание функциональных эластомерных материалов с комплексом ценных свойств является актуальным направлением фундаментальных и прикладных исследований, что обусловлено возрастающей потребностью различных отраслей промышленности в новых материалах. Несомненно, это относится и для развития на первый взгляд устоявшихся технологий, таких как разработка каучук-олигомерных материалов и изделий.

Необходимость повышения качества полимерных изделий, увеличения их эксплуатационного ресурса при одновременном обеспечении экологической безопасности определяет необходимость поиска новых рецептурных и технологических решений на всех стадиях их производства. В связи с этим разработка новых научных подходов и совокупности технологических решений, направленных на эффективное применение серийных олигодиенов и новых функциональных олигомеров при создании каучук-олигомерных композиций с улучшенным комплексом свойств, является актуальной научной проблемой, имеющей важное значение для экономики Российской Федерации в разрезе приоритетных направлений проектов технологического суверенитета.

В этой связи диссертационная работа Ворончихина Василия Дмитриевича, посвященная разработке научно-практических основ модификации эластомерных материалов функционализированными олигодиенами **является актуальной** как с теоретической, так и с практической точки зрения.

Несомненным доказательством актуальности проведенных исследований является то, что результаты работы в 2019-2020 гг. использовались при выполнении проекта по ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014-2020 годы», утвержденной постановлением Правительства Российской Федерации от 28 ноября 2013 г. № 1096 (проект № 05.607.21.0310 (RFMEFI60719X0310)).

Диссертация имеет логичное изложение материала и состоит из введения, 7 глав, выводов, списка использованных источников из 508 наименований, 22 приложений, изложена на 468 страницах, включающих 92 таблиц, 145 рисунков.

Во введении отражена актуальность выбранной темы, сформулированы цель и задачи исследования, научная новизна и практическая значимость результатов исследования, представлены основные положения, выносимые на защиту.

В первой главе «Анализ научных и прикладных проблем производства и эксплуатации каучук-олигомерных композиционных материалов» представлен обзор отечественной и зарубежной научно-технической литературы в области проблем производства и применения низкомолекулярных каучуков различного типа, производства каучук-олигомерных материалов и изделий на их основе. Также представлены сформулированные выводы и обоснована задача научного исследования.

Во второй главе «Объекты и методы исследования» представлена информация об использованных при выполнении работы низко- и высокомолекулярных каучуках, ингредиентах эластомерных композиций и других используемых материалах. Также представлены методы изучения структуры и свойств функционализированных олигомеров, методы исследования реологических, вулканизационных и упруго-прочностных свойств эластомерных материалов, методы обработки полученных результатов. Используемые в работе методы и оборудование являются современными и полностью соответствуют поставленным задачам.

В третьей главе «Сравнительное исследование функциональных олигодиенов» представлены результаты исследования молекулярных особенностей промышленных и опытных низкомолекулярных каучуков. Был сформирован ряд функционализированных олигодиенов с уменьшающейся полярностью кислородсодержащих групп, входящих в структуру олигомерных молекул, которые определяют интенсивность межмолекулярного взаимодействия и реакционную способность.

В четвертой главе «Взаимодействие компонентов в каучук-олигомерных системах» представляется авторское решение проблемы совместимости низко- и высокомолекулярных полимеров. Ворончихин В.Д. предложил при расчете коэффициента упаковки олиго- и макромолекул и параметра растворимости низко- и высокомолекулярных каучуков учитывать различия их звеньев в химическом строении и микроструктуре элементарных звеньев, в расположении функциональных групп, по молекулярной массе. Полученные данные позволили теоретически рассчитать совместимость высоко- и низкомолекулярных каучуков. Изучение реологических свойств систем «полимер-олигомер» и «полимер-олигомер-растворитель» подтвердило полученные расчетные значения совместимости и, как следствие, правильность предложенного метода расчета.

В пятой главе «Особенности вулканизации эластомерных композиций, содержащих функциональные олигодиены» представлены результаты исследований о влиянии низкомолекулярных каучуков на реометрические и вулканизационные свойства модельных эластомерных композиций.

Взаимодополняющими методами ИКС и ЯМР установлено активирующее действие олигодиенов со статистически расположенными карбонильными группами по отношению к ускорителям сульфенамидного и тиазольного типа в процессе вулканизации бутадиенового и бутадиен-нитрильного каучуков. Полученные данные позволили обосновать механизм вулканизации карбоцепных каучуков в присутствии олигомерных поликетонов.

В шестой главе «Исследование структурообразования в олигомерсодержащих полимерных композициях» обобщены результаты исследований процессов структурирования в композициях, содержащих функционализированную олигомерную компоненту.

Ворончихиным В.Д. теоретически предложены и экспериментально подтверждены зависимости влияния типа заместителей используемых в работе олигомеров на кинетику образования переходных слоев и характер межфазного взаимодействия в эластомерных композициях, содержащих наполнители различного типа. При этом особое внимание было уделено резинокордным системам с текстильным и металлическим кордам.

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

Доказана взаимосвязь структуры функционализированных олигодиенов и реометрических и вулканизационных характеристик резиновых смесей, в том числе от способа введения функциональных олигодиенов в каучук.

Автором также изучены продукты карбоксидирования резиновой крошки (регенерат, углеродный наполнитель), содержащие в своем составе функционализированную олигомерную компоненту, и показана возможность их использования в составе резиновых смесей.

В седьмой главе «Использование функциональных олигомеров в составе эластомерных композиций бытового и промышленного назначения» представлены результаты оценки эффективности применения функционализированных олигомеров в составе композиций, используемых при производстве изделий различного типа.

Подтверждение безопасности низкомолекулярных каучуков в сравнении с нефтяным маслом ПН-6ш позволяет рекомендовать их применение при изготовлении изделий, обеспечивающих меньшую экологическую нагрузку на окружающую среду. При этом проведенные испытания промышленных резин позволяют отметить ряд преимуществ опытного олигокетона и продуктов переработки шин, получаемых методом карбоксидирования (регенерата, углеродного наполнителя), по сравнению с промышленно выпускаемыми продуктами.

Представленные в приложениях акты и протоколы испытаний опытных резин определяют возможность серийного производства изделий на основе композиций, содержащих функционализированные олигодиены. Представленный суммарный расчетный экономический эффект от внедрения научных разработок при изготовлении резиновых изделий разного типа составляет более 35,0 млн. руб. в год.

Выявленные в работе закономерности обеспечивают возможность получения эластомерных материалов и изделий на основе модифицированных функционализированными олигодиенами каучуков общего и специального назначения с направленно регулируемыми свойствами и являются базой для дальнейшего развития полимерного материаловедения.

Научная новизна диссертационной работы заключается в разработке научного подхода к модификации эластомерных материалов олигодиенами с различной функциональностью. При этом был выявлен ряд важных закономерностей и эффектов:

- разработан научный подход прогнозирования совместимости высоко- и низкомолекулярных каучуков с учетом их молекулярных характеристик, позволяющий рассчитать коэффициент упаковки молекул и параметр растворимости олигомеров и каучуков

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

- с использованием ИКС и ЯМР установлен механизм вулканизации каучуков в присутствии поликетонов диенового ряда, заключающийся в эффекте активации ускорителей сульфенамидного и тиазолового типа олигодиенами с карбонильными группами благодаря протеканию реакций ускорителя с поликетонами, что приводит к увеличению скорости вулканизации бутадиенового и бутадиен-нитрильного каучуков.

Обоснованность и справедливость научных положений не вызывает сомнений.

Практическая значимость работы заключается в разработке практических рекомендаций по применению карбоксилсодержащих олигодиенов в составе эластомерных композиций.

Предложен способ введения функциональных олигодиенов в эластомер на стадии латекса. Показано, что при совместном выделении каучука с олигодиеном улучшаются технологические свойства композиций, а так же снижается энергопотребление при изготовлении композиций.

Впервые разработаны и промышленно апробированы составы эластомерных композиций, содержащих поликетоны диенового ряда для

изготовления формовых РТИ с повышенной стойкостью к углеводородам, морозостойкостью и динамической выносливостью.

Экономическая эффективность от внедрения разработок составила более 35 млн.рублей.

Выявленные в работе закономерности являются базой для дальнейшего развития полимерного материаловедения.

Выводы по диссертационной работе отражают основные итоги исследования. Достоверность полученных в работе результатов и сделанных выводов обеспечена использованием комплекса взаимодополняющих методов исследования с соответствующей обработкой экспериментальных данных.

Материалы работы регулярно докладывались и обсуждались на российских и международных конференциях. По результатам исследования опубликовано 143 работы, в том числе 26 статей в изданиях рекомендованных ВАК, 16 статей в изданиях Scopus и Web of Science , 4 патента РФ , 2 международных заявки на изобретения.

Автореферат диссертации и опубликованные автором статьи отражают содержание диссертационной работы.

Представленный в диссертации материал логично структурирован, изложен технически грамотно, оформлен в соответствии с требованиями, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени доктора наук.

В качестве замечаний по работе следует отметить:

1.В тексте работы значительное внимание направлено на изучение каучук-олигомерных систем на основе бутадиен-нитрильных каучуков, в том числе при совмещении низко- и высокомолекулярных каучуков на стадии латекса. При этом в работе не отражена возможность совмещения функционализированных олигомеров, с бутадиеновым каучуком на стадии растворов.

2.Широкое применение функционализированных олигомеров сдерживается, неудобной для дозирования консистенцией. Какие методы оптимизации выпускной формы или технологические приемы по упрощению дозирования олигомерных каучуков, изложенные в диссертационной работе, наиболее эффективны?

3.При изучении закономерностей формирования дисперсных систем, как правило, необходимо было бы рассмотреть стабильность получаемых многофазных смесей.

4.При расчете молекулярных характеристик олигодиенов необходимо было определить распределение по функциональности

5.Известно, что физико-механические и эксплуатационные характеристики готовых изделий зависят от молекулярных характеристик

полимерной матрицы после переработки. В этой связи интересно было бы изучить влияние типа функциональности олигодиенов на молекулярные характеристики эластомеров в процессе переработки и установления их взаимосвязи со свойствами конечных изделий.

Сделанные замечания не снижают высокий уровень научной и практической значимости диссертационной работы.

Диссертация соответствует паспорту специальности 2.6.11 «Технология и переработка синтетических и природных полимеров и композитов» по пунктам:

«п. 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.».

На основании выше изложенного считаю, что диссертационная работа Ворончихина Василия Дмитриевича является законченным научно-квалификационным исследованием, в котором решены важные теоретические и прикладные проблемы в области технологии и переработки полимеров и

функционализированными олигодиенами при создании полимерных композиций с улучшенным комплексом технологических, физико-механических и эксплуатационных свойств, имеющих важное народнохозяйственное значение.

По актуальности, новизне, уровню выполнения, объему, научной и практической значимости полученных результатов диссертационная работа полностью отвечает требованиям п.п. 9-14 «Положение о присуждении ученых степеней», утвержденных постановлением Правительства РФ №842 от 24 сентября 2013г., предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени доктора технических наук, 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

Заслуженный деятель науки РФ, Заслуженный деятель науки РТ,
Лауреат Государственной премии по науке и технике РТ,
Заведующий кафедрой «Химия и технология переработки эластомеров»
Федерального государственного бюджетного учреждения высшего образования «Казанский национальный исследовательский технологический университет», доктор технических наук по специальности 02.00.06, профессор



Вольфсон Светослав Исаакович

420015, Республика Татарстан, г. Казань, ул. К. Маркса, д. 68

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Казанский национальный исследовательский технологический университет»

тел. раб.: +7 (843) 231-41-74, тел. сот. 8-919-632-84-29

E-mail: svolfson@kstu.ru

Личную подпись Вольфсона Светослава Исааковича заверяю,

21.10.24 Казанский УОКР



И. И. Карин