

МИНОБРНАУКИ РОССИИ
Федеральное государственное
бюджетное учреждение науки
Институт биохимической физики
им. Н.М. Эмануэля
Российской академии наук
(ИБХФ РАН)
Косыгина ул., д. 4, Москва, 119334,
Тел.: (499) 137-64-20, факс: (499) 137-41-01
E-mail:ibcp@sky.chph.ras.ru

ОКПО 40241274, ОГРН 1037739274308

ИНН/КПП 7736043895/773601001

01.10.2024 № 12113-6215/472
на № _____ от _____

УТВЕРЖДАЮ

Директор

Федерального государственного
бюджетного учреждения науки
Института биохимической физики
им. Н.М. Эмануэля
Российской академии наук



И.Н. Курочкин

«27» сентября 2024 г.

ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля РАН (ИБХФ РАН) на диссертационную работу 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».

Актуальность темы

Повышение требований к надежности изделий бытового и промышленного назначения обуславливает поиск и разработку новых эластомерных материалов. Применение низкомолекулярных каучуков в составе полимерных матриц является одним из эффективных способов повышения качества изделий, увеличения их эксплуатационного ресурса при одновременном снижении экологических рисков.

Применение функционализированных олигодиенов в эластомерных материалах обеспечивает образование областей с различными значениями модуля жесткости, приводящих к диссипации напряжений и, как следствие, способствующих увеличению эксплуатационной выносливости, особенно в динамическом режиме нагружений. Многовариантность процессов фазовой организации и структурообразования в эластомерных матрицах, содержащих функциональные олигодиены требуют теоретического обоснования и экспериментальных исследований.

Разработка новых научных подходов, сочетающих теоретические и технологические решения, направленных на эффективное использование имеющейся сырьевой базы и современных разработок в области малотоннажной химии при создании изделий с улучшенным комплексом свойств, является решением актуальной проблемы 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 кратко обоснована актуальность представленной диссертационной работы, сформулированы цели и задачи исследования, отражена научная новизна и практическая значимость полученных результатов.

В первой главе представлен анализ отечественных и зарубежных научных источников по теоретическим и прикладным проблемам получения и использования каучук-олигомерных композиций, их физико-химическим и упруго-прочностным свойствам. Это позволило автору определить и сформулировать цели и задачи исследования.

Во второй главе представлены основные характеристики используемых материалов, методы исследования структуры, физических и химических свойств функционализированных олигодиенов, методы изучения реологических, вулканизационных и упруго-прочностных свойств модельных, стандартных и промышленных смесей и композиций, методы обработки полученных результатов. Используемые в диссертационной работе методы и оборудование являются современными и полностью соответствуют поставленным задачам.

Третья глава содержит обобщенные результаты исследования микроструктуры ряда функционализированных олигодиенов с увеличивающейся полярностью, сравнение их молекулярных характеристик, реологических свойств и термостабильности в широком температурном диапазоне.

Использование современных методов исследования (ДСК, ДТА, ИКС и др.) позволило автору, применяя серийно выпускаемые низкомолекулярные каучуки СКД-0, СКД-КТР и СКД-ГТРА, а также синтезированный в Институте катализа СО РАН карбонилсодержащий олигодиен СКД-9, сформировать ряд олигомеров по убыванию полярности, интенсивности межмолекулярного

взаимодействия и реакционной способностью кислородсодержащих групп СКД-9 > СКД-КТР > СКД-ГТРА > СКД-0 и использовать его при последующих исследованиях модификации эластомеров и резиновых смесей.

В четвертой главе представлены теоретические подходы и экспериментальные решения вопроса оценки совместимости функционализированных олигодиенов с высокомолекулярной матрицей.

Автором отмечается, что существующие методы расчета коэффициента упаковки и параметра растворимости макромолекул при их применении к олигомерам имеют значительную погрешность, т.к. не учитывают их функциональность, микро- и макроструктурные особенности строения. Предложенная автором уточненная формула позволяет более точно рассчитать коэффициент упаковки макро- и олигомолекул, их параметры растворимости и взаимодействия, а также прогнозировать степень гетерогенности смеси «полимер-олигомер» и «полимер-олигомер-растворитель».

Проведенная автором серия экспериментов по оценке совместимости высоко- и низкомолекулярных каучуков продемонстрировала адекватность предложенного математического аппарата.

В пятой главе рассматриваются вопросы влияния олигомерных каучуков на вулканизационные характеристики модельных композиций.

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

Проведенные исследования методами ИКС и ЯМР позволили впервые обосновать механизм вулканизации резиновых смесей, содержащих поликетоны диенового ряда. При этом была установлена активация ускорителей сульфенамидного и тиазольного типа олигодиенами с карбонильными группами при вулканизации бутадиенового и бутадиен-нитрильного каучуков.

Шестая глава посвящена исследованию процессов структурообразования и межфазных явлений в олигомерсодержащих эластомерных композициях.

Автором проведены исследования по определению эффективного способа совмещения низко- и высокомолекулярных каучуков для обеспечения эффективной модификации разрабатываемого эластомерного материала. Был предложен и обоснован способ введения функциональных олигодиенов в бутадиен-нитрильный каучук на стадии латекса, обеспечивающий улучшение технологических свойств резиновой смеси на основе модифицированного полимера и увеличение работы разрушения вулканизатов.

Установлена степень влияния ряда олигодиенов с уменьшающейся полярностью (СКД-9 → СКД-КТР → СКД-ГТРА → СКД-0) на реологические и вулканизационные свойства резиновых смесей и степень диспергирования технического углерода от их содержания в эластомерной композиции.

Теоретически обоснованы и экспериментально подтверждены зависимости влияния типа функциональных заместителей в олигодиенах на характер межфазного взаимодействия в наполненных техническим углеродом эластомерных композициях, а также в системах «резина-металл» и «резина-текстильный корд».

Автором в работе показана возможность использования поликетона в качестве компонента клеевых композиций.

Показана возможность повышения прочностных свойств резин на основе насыщенных каучуков (СКЭПТ-50, Keltan 512), содержащих кремнекислотный наполнитель, совмещенный с функционализированными олигодиенами при обработке ультразвуком.

Автором показана возможность использования функционализированных олигодиенов для модификации эластомерных композиций, содержащих продукты переработки изношенных шин, т.е. резиновую крошку и волокнистый наполнитель. Также доказано, что метод карбоксидирования позволяет получать продукты переработки изношенных шин и РТИ, такие как регенерат и углеродный наполнитель, которые могут быть использованы в качестве ингредиентов резиновых смесей.

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

Современные тенденции полимерного материаловедения ставят своей целью отказ от использования ингредиентов нефтяного происхождения (в первую очередь пластификаторов) из-за присутствия в их составе канцерогенных примесей. Прямым и логичным решением данной проблемы является использование «временных» пластификаторов, т.е. низкомолекулярных каучуков – олигодиенов.

Автором подтверждена экологическая безопасность функционализированных олигодиенов, что позволяет их рекомендовать для применения при изготовлении изделий бытового и медицинского назначения в качестве не вымываемого пластификатора.

Автором изучено применение в промышленных рецептурах шин и РТИ регенерата, содержащего функционализированную олигомерную компоненту. Проведенные испытания показали, что опытный регенерат обеспечивает повышение качества полуфабрикатов по сравнению с традиционным термомеханическим регенератом.

Проведенные испытания промышленных резин позволяют отметить преимущества олигодиена и продуктов переработки шин, получаемых методом карбоксидирования, относительно применяемых в настоящее время ингредиентов.

Важной особенностью диссертационной работы является представленные данные о практической апробации результатов работы на промышленных предприятиях и оценка экономического эффекта от внедрения результатов исследований. Суммарный расчетный экономический эффект от внедрения научных разработок (представленный в приложениях диссертационной работы в актах от промышленных предприятий) при изготовлении резиновых изделий разной степени сложности составляет более 35,0 млн. руб. в год.

Полученные результаты по всем главам Ворончихин В.Д. 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 подходов к модификации эластомеров и резиновых смесей функционализированными олигодиенами, которые отличаются от известных учетом их индивидуальных молекулярных особенностей при оценке межфазного взаимодействия и структурообразования в эластомерных композициях на разных стадиях их переработки.

Автором разработан новый метод расчета коэффициента упаковки молекул олигомеров, учитывающий их функциональность и молекулярные характеристики. Используя данный метод возможно не только уточнять расчет параметра растворимости низкомолекулярных каучуков, но и более точно прогнозировать совместимость высоко- и низкомолекулярных каучуков.

На основании проведенных исследований автором впервые предложен механизм вулканизации карбоцепных каучуков в присутствии поликетонов диенового ряда. Методами ИКС и ЯМР установлен эффект активации распада ускорителей сульфенамидного и тиазольного типа в присутствии олигодиенов с карбонильными группами, который обеспечивает сокращение индукционного периода и увеличение скорости вулканизации резиновых смесей.

Автором установлен характер влияния дозировки и типа функциональных групп олигодиена на реологические и вулканизационные свойства резиновых смесей, на степень диспергирования технического углерода. Также определена взаимосвязь между молекулярной массой, функциональностью и пластифицирующим эффектом использованных в работе олигодиенов.

Теоретически обоснованы и экспериментально подтверждены зависимости влияния полярности функционализированных олигодиенов на

интенсивность образования переходных слоев и межфазного взаимодействия в эластомерных композициях, содержащих дисперсные наполнители и армирующие нити.

Автором предложен и обоснован способ введения функциональных олигодиенов в эластомер на стадии латекса, который обеспечивает улучшение технологических свойств эластомерного материала при его переработке на технологическом оборудовании.

Автором изучены эластомерные композиции, содержащие новый тип регенерированной резины - функционализированного регенерата, получаемого при обработке резиновой крошки закисью азота. Установлено, что в опытном регенерате присутствует олигомерная составляющая, которая не только обеспечивает необходимую обрабатываемость резиновым смесям, но и позволяет отказаться от использования масел или битумов при регенерации резин.

Достоверность и обоснованность результатов исследований, представленных в диссертационной работе, подтверждается совместным использованием стандартных и не стандартизованных методов исследований при постоянном анализе установленных свойств изучаемых эластомерных материалов.

Практическая значимость диссертационной работы

Реализованный автором комплекс теоретических расчетов и экспериментальных работ позволил сформулировать научно обоснованные подходы к модификации эластомерных материалов функционализированными олигодиенами, являющихся комплексом взаимосвязанных последовательных процессов по изучению свойств олигомеров, расчету их совместимости с высокомолекулярной матрицей, по оценке влияния на свойства модельных, стандартных и промышленных композиций.

Результаты работы прошли промышленную апробацию и внедрены в производственную деятельность при выпуске каучуков (АО «Красноярский завод синтетического каучука») и резиновых технических изделий различного типа (АО «Чебоксарское производственное объединение имени В.И. Чапаева», ООО «РПИ КурскПром», ООО «СОВТЕХ», ООО «Ред Стил Тайерс» и др.).

Отмечено, что представленные в работе результаты 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

Предложенные Ворончихиным В.Д. решения по применению функционализированных олигодиенов в составе эластомерных материалов

позволят ускорить процесс изготовления резиновых изделий на разных стадиях производства. В сочетании с исключением из состава композиций традиционных пластификаторов и мягчителей нефтяного происхождения это позволит повысить экологичность выпускаемой продукции.

Результаты проведенных исследований в части применения ранее не изученных карбонилсодержащих олигодиенов - поликетонов, могут быть использованы в организациях, специализирующихся на фундаментальных и прикладных исследованиях эластомерных материалов, например, в ООО «Научно-исследовательский институт эластомерных материалов и изделий».

Результаты теоретических и экспериментальных изысканий, отраженные в диссертационной работе, могут быть использованы учебном процессе при подготовке студентов по направлению «Химическая технология», например, в ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет», ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева» и др.

Полнота изложения материалов диссертационной работы

Результаты диссертационной работы прошли необходимую апробацию и были представлены на Международных, Всероссийских и региональных конференциях. По теме диссертационной работы 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 опубликованные научные публикации Ворончихина В.Д. достаточно полно отражают содержание диссертационной работы.

Замечания по диссертационной работе

1. Получение поликетонов методом селективной деструкции (методом карбоксилирования) позволяет получить различные полимеры и олигомеры с разной степенью функционализации. На наш взгляд в работе недостаточно обосновано использования именно поликетона СКД-9, имеющего именно такую молекулярную массу и функциональность.

2. Учитывая близкую молекулярную массу, полидисперсность, величину диполь-дипольного взаимодействия и структурных характеристик объектов исследования – функционализированных олигодиенов необходимо более точно отметить их различие по характеру влияния на технологические и упруго-прочностные свойства эластомерных материалов.

3. Требуется более развернутое пояснение степени влияния олигомерных каучуков на кинетику вулканизации серной и перекисной вулканизации относительно традиционно используемых масел-пластификаторов.

4. В представленной работе недостаточно четко сформулирована

эффективность использования функционализированных олигомерных каучуков в качестве диспергирующих добавок относительно масел-пластификаторов.

5. В диссертации не достаточно подробно представлена информация о доказательстве микрофазного распределения олигомерного каучука в высокомолекулярной матрице карбоцепного каучука.

6. В диссертационной работе не представлено обоснования температурных интервалов термогравиметрических исследований олигомеров, смесей «технический углерод – олигомер»

Заключение

Указанные замечания не снижают научную и практическую значимость выполненной автором работы, позволившей сформулировать теоретические и научно-практические подходы к созданию каучук-олигомерных композиций. Полученные результаты позволяют выявить логические закономерности связи микро- и макроструктуры олигомеров с их свойствами и рассчитать их совместимость с высокомолекулярной карбоцепной матрицей. Использование логически взаимосвязанных методов исследования позволило установить степень и интенсивность влияния функционализированных олигомеров на реологические свойства модельных, стандартных и промышленных композиций. Изучение межфазных явлений и процессов структурирования изученных каучук-олигомерных композиций обеспечило разработку рекомендаций по практическому применению функционализированных олигодиенов в составе промышленных резиновых смесей.

Представленная диссертационная работа безусловно заслуживает положительной оценки.

Диссертационная работа Ворончихина Василия Дмитриевича «Научно-практические основы модификации эластомерных материалов функционализированными олигодиенами» представляет законченную научно-квалификационную работу, в которой на основании логически взаимосвязанных теоретических и экспериментальных исследований предложены и научно обоснованы новые подходы и технологические решения по применению функционализированных олигодиенов эластомерных материалов с улучшенным комплексом эксплуатационных 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».

Диссертация, автореферат и отзыв обсуждены и единогласно одобрены на научном семинаре лаборатории физико-химии композиций синтетических и природных полимеров 25.09.2024 года.

Заведующий лабораторией физико-химии
композиций синтетических и природных полимеров,
доктор химических наук
(специальность 02.00.06 – Высокомолекулярные соединения),
профессор

Попов Анатолий Анатольевич



119334, г. Москва, ул. Косыгина, д. 4
ФГБУН Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля РАН (ИБХФ
РАН)
Тел.: +7 (499) 137-64-20
E-mail: ibcp@sky.chph.ras.ru

Подпись Попова Анатолия Анатольевича заверяю,

Ученый секретарь ИБХФ РАН к.б.н.



Скалацкая С.И.