

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА 24.2.287.03,
СОЗДАННОГО НА БАЗЕ ФЕДЕРАЛЬНОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОГО УЧРЕЖДЕНИЯ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«ВОРОНЕЖСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИНЖЕНЕРНЫХ
ТЕХНОЛОГИЙ», МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ПО ДИССЕРТАЦИИ НА СОИСКАНИЕ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ ДОКТОРА НАУК

аттестационное дело № _____

решение диссертационного совета от 15 ноября 2024 г. № 9

О присуждении **Ворончихину Василию Дмитриевичу**, гражданину РФ,
ученой степени доктора технических наук.

Диссертация «Научно-практические основы модификации эластомерных материалов функционализированными олигодиенами» по специальности 2.6.11.Технология и переработка синтетических и природных полимеров и композитов принята к защите 12 августа 2024 г., протокол № 5 диссертационным советом 24.2.287.03, созданным на базе федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Воронежский государственный университет инженерных технологий», 394036, г. Воронеж, проспект Революции, 19, приказ №76/нк от 26.01.2023 г.

Соискатель Ворончихин Василий Дмитриевич 1977 года рождения. В 1999 г. окончил Сибирский государственный технологический университет с присвоением квалификации инженер по специальности «Технология переработки пластических масс и эластомеров». В 2003 году защитил кандидатскую диссертацию на тему «Физико-химические и антиоксидантные свойства продуктов сульфидирования орто-третбутилфенола» по специальности 02.00.04 – «Физическая химия» в диссертационном совете Д 212.253.02, созданном на базе ФГБОУ ВО «Сибирский государственный технологический университет»; выдан диплом кандидата технических наук

серии КТ № 107638. С 2013 г. по 2016 г. прикреплен для подготовки докторской диссертации на кафедре химической технологии твердых ракетных топлив, нефтепродуктов и полимерных композиций (ранее кафедра химической технологии пластмасс и эластомеров) ФГБОУ ВО «Сибирский государственный университет науки и технологий имени академика М.Ф. Решетнева» (ранее ФГБОУ ВО «Сибирский государственный технологический университет»).

Работает заведующим кафедрой химической технологии твердых ракетных топлив, нефтепродуктов и полимерных композиций ФГБОУ ВО «Сибирский государственный университет науки и технологий имени академика М.Ф. Решетнева».

Диссертация выполнена на кафедре химической технологии твердых ракетных топлив, нефтепродуктов и полимерных композиций ФГБОУ ВО «Сибирский государственный университет науки и технологий имени академика М.Ф. Решетнева», Министерство науки и высшего образования Российской Федерации.

Научный консультант – доктор технических наук, профессор **Карманова Ольга Викторовна**, ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет инженерных технологий», кафедра технологии органических соединений и переработки полимеров, заведующий кафедрой.

Официальные оппоненты:

Каблов Виктор Федорович, доктор технических наук, профессор, профессор кафедры «Химическая технология полимеров и промышленная экология» Волжского политехнического института (филиала) ФГБОУ ВО «Волгоградский государственный технический университет»;

Люсова Людмила Ромуальдовна, доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой «Химии и технологии переработки эластомеров имени Ф.Ф. Кошелева» ФГБОУ ВО «МИРЭА - Российский технологический университет»;

Вольфсон Светослав Исаакович, доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой «Химии и технологии переработки эластомеров» ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет

дали положительные отзывы на диссертацию.

Ведущая организация – федеральное государственное бюджетное учреждение науки ФГБУН «Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля Российской академии наук» г. Москва, в своем положительном отзыве, подписанном Поповым Анатолием Анатольевичем, доктором химических наук, профессором, заведующим лабораторией физико-химии композиций синтетических и природных полимеров, указала, что диссертационная работа Ворончихина Василия Дмитриевича представляет собой завершённое научное исследование, направленное на решение актуальной научно-практической задачи по разработке новых научных подходов и совокупности технологических решений, направленных на эффективное применение промышленно выпускаемых олигодиенов и вовлечение в производственную деятельность новых функциональных олигомеров при создании каучук-олигомерных композиций с улучшенным комплексом свойств.

Соискатель имеет 143 опубликованных работы по теме диссертации, в том числе 26 статей в рекомендованных ВАК изданиях, 16 из которых проиндексированы в базах Scopus и Web of Science (общий объем статей 9,29 усл. п. л., авторский вклад соискателя составляет 7,36 усл. п. л.). Получено 4 патента РФ на изобретения, 2 международных заявки на изобретения

Наиболее значимые работы по теме диссертации:

1. Ворончихин, В.Д. Модификация 1,4-*цис*-полибутадиенового каучука олигодиенами / В.Д. Ворончихин, К.А. Дубков, Д.П. Иванов, С.В. Семиколенов, Д.В. Ершов, И.А. Ильин, Г.И. Панов // Известия вузов. Серия: Химия и химическая технология. – 2009. – Т. 52. – № 1. – С. 94-97.

2. Ворончихин, В.Д. Влияние добавки низкомолекулярных каучуков на свойства смесей и резин. 1. Модификация композиций на основе 1,4-*цис*-

бутадиенового каучука / В.Д. Ворончихин, К.А. Дубков, Д.П. Иванов, С.В. Семиколонов, Д.В. Ершов, И.А. Ильин, Г.И. Панов // Каучук и резина. – 2009. – № 5. – С. 25-28; International Polymer Science and Technology. – 2010. – V. 37. – № 5. – P. T/35-T/38.

3. Ворончихин, В.Д. Влияние добавки низкомолекулярных каучуков на свойства смесей и резин. 2. Модификация композиций на основе бутадиен-нитрильного каучука / В.Д. Ворончихин, К.А. Дубков, Д.П. Иванов, С.В. Семиколонов, И.А. Ильин // Каучук и резина. – 2011. – № 1. – С. 4-7 ; International Polymer Science and Technology. – 2011. – V. 38. – № 12. – P. T/5-T/7.

4. Ворончихин, В.Д. Методология создания каучук-олигомерных композиций. 1. Экспериментальный подход / В.Д. Ворончихин // Известия вузов. Серия: Химия и химическая технология. – 2013. – Т. 56. – № 4. – С. 70-75.

5. Шабунина, Н.А. Применение функциональных олигодиенов для модификации композиций на основе 1,4-*цис*-изопренового каучука СКИ-5 / Н.А. Шабунина, В.Д. Ворончихин, О.В. Карманова, Ю.Ф. Шутилин // Вестник Воронежского государственного университета инженерных технологий. – 2013. – № 4. – С. 160-164.

6. Твердов, А.И. Промышленное производство диеновых олигомеров в Российской Федерации / А.И. Твердов, В.Д. Ворончихин // Известия Санкт-Петербургского государственного технологического университета. – 2013. – № 22 (48). – С. 36-38.

7. Ворончихин, В.Д. О плотности упаковки олигомерных соединений / В. Д. Ворончихин, Н.А. Шабунина, К.А.Дубков, Д.П. Иванов, С.В. Семиколонов // Journal of Siberian Federal University. Chemistry. – V. 7. – 2014. – № 2. – С. 236-241.

8. Dubkov, K.A. Scrap Tyre Rubber Depolymerization by Nitrous Oxide: Products and Mechanism of Reaction / K.A. Dubkov, S.V. Semikolenov, D.P.

Ivanov, D.E. Babushkin, V.D. Voronchikhin // Iranian Polymer Journal. – 2014. – V. 23. – P. 881-890.

9. Semikolenov, S.V. New Type of Liquid Rubber and Compositions Based on it / S.V. Semikolenov, A.V. Nartova, K.A. Dubkov, V.D. Voronchikhin // Environmental Science and Pollution Research. – 2014. – V. 21. – P. 12163-12169.

10. Шабунина, Н.А. Микроструктура и молекулярные характеристики функциональных олигодиенов / Н.А. Шабунина, В.Д. Ворончихин, Е.И. Лесик, А.В. Берестюк, О.В. Карманова, Ю.Ф. Шутилин // Каучукирезины. – 2017. – Т. 76. – № 2. – С. 74-77 ; International Polymer Science and Technology. – 2018. – V. 45. – № 1. – P. 27-30.

11. Ворончихин, В.Д. Применение углерод-олигомерного наполнителя из регенерированных закисью азота резин в составе эластомерных композиций / В.Д. Ворончихин, М.А. Худолей, К.А. Дубков, Д.П. Иванов, С.В. Семиколонов // Журнал прикладной химии. – 2017. – Т. 90. – Вып. 4. – С. 485-490 ; Russian Journal of Applied Chemistry. – 2017. – V. 90. – № 4. – P. 582-587.

12. Ворончихин, В.Д. Исследование свойств адгезионно-активных композиций на основе полярных каучуков / В.Д. Ворончихин, В.В. Сверхдюр, С.Ю. Воронина, А.Ю. Власов, О.А. Белов, А.В. Иванов // Клеи. Герметики. Технологии. – 2019. – № 2. – С. 15-20.

13. Ворончихин, В.Д. Модификация композиций на основе этилен-пропилен-диеновых каучуков с помощью олигомерного ненасыщенного поликетона / В.Д. Ворончихин, К.А. Дубков, О.В. Сороченко, Д.П. Иванов, С.В. Семиколонов // Журнал прикладной химии. – 2020. – Т. 93. – Вып. 2. – С. 197-204 ; Russian Journal of Applied Chemistry. – 2020. – V. 93. – № 2. – P. 197-203.

14. Voronchikhin, V.D. To the calculation of the compatibility of oligomers with high molecular weight rubbers / V.D. Voronchikhin, M.S. Tovbis, S.Yu. Voronina, O.V. Karmanova // Journal of Siberian Federal University. Chemistry. – 2020. – V. 13. – № 1. – P. 31-39.

15. Ворончихин, В.Д. Влияние олигомерного ненасыщенного поликетона на вулканизацию эластомерных композиций в присутствии сульфенамида Ц / В.Д. Ворончихин, О.В. Сороченко, С.В. Семиколенов, Д.П. Иванов, Д.Э. Бабушкин, К.А. Дубков // Известия Академии наук. Серия химическая, 2020. – № 11. – С. 2171-2176 ; Russian Chemical Bulletin, International Edition. – 2020. – Vol. 69. – № 11. – P. 2171-2176.

16. Voronchikhin, V.D. To The Question of Compatibility of Resin Used When Creating Polymeric Composite Materials / Voronchikhin V.D., Golubev A.V. // Solid State Technology. – 2020. – V. 63 – Iss. 6. – P. 10747-10752.

На диссертацию и автореферат поступили 17 отзывов, все отзывы положительные: **Тужиков О.О.** – д.т.н., доцент, заведующий кафедрой «Общая и неорганическая химия» ФГБОУ ВО «Волгоградский государственный технический университет»; **Третьякова Н.А.** – д.т.н., руководитель проектов Центра НИОКР «Нефтехимия и полимеры» ООО «Газпромнефть – Промышленные инновации»; **Соколова М.Д.** – д.т.н., доцент, г.н.с. Института проблем нефти и газа СО РАН (ИПНГ СО РАН), обособленное подразделение ФГБУН Федерального исследовательского центра «Якутский научный центр СО РАН»; **Чудинов Е.А.** – д.т.н., профессор, академик РАН, начальник управления разработки химических источников тока ООО «РЭНЕРА»; **Петрова Н.Н.** – д.х.н., доцент, профессор-заведующий химического отделения института естественных наук ФГАУ ВО «Северо-Восточный федеральный университет имени М.К. Аммосова»; **Яковлев В.А.** – д.х.н., руководитель Инжинирингового центра ИК СО РАН ФГБУН «Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН»; **Прокопчук Н.Р.** – д.х.н., профессор, Член-корреспондент НАН Беларуси, профессор кафедры полимерных композиционных материалов УО «Белорусский государственный технологический университет», **Шашок Ж.С.** – д.т.н., профессор, профессор кафедры полимерных композиционных материалов УО «Белорусский государственный технологический университет»; **Беляев П.С.** – д.т.н., профессор, профессор кафедры

«Материалы и технология» ФГБОУ ВО «Тамбовский государственный технический университет»; **Ильин А.А.** – д.х.н., профессор, заведующий кафедрой «Химическая технология органических покрытий» ФГБОУ ВО «Ярославский государственный технический университет», **Власов В.В.** – к.т.н., доцент кафедры «Химическая технология биологически активных веществ и полимерных композитов» ФГБОУ ВО «Ярославский государственный технический университет»; **Козулин Д.А.** – к.х.н., заведующий кафедрой химии и технологии переработки полимеров ФГБОУ ВО «Вятский государственный университет», **Шилов И.Б.** – к.х.н., с.н.с., доцент, доцент кафедры химии и технологии переработки полимеров ФГБОУ ВО «Вятский государственный университет»; **Игуменова Т.И.** – к.т.н., директор Воронежского филиала ФГБУ «Ордена Ленина и ордена Трудового Красного Знамени «Научно-исследовательский институт синтетического каучука им. академика С.В. Лебедева»; **Пичугин А.М.** – к.т.н., директор ООО «Научно-исследовательский центр «НИИШП»; **Сафрыгин А.В.** – к.х.н., инженер-технолог I категории Института резины и РТИ ПАО «Уральский завод РТИ»; **Насыров И.Ш.** – к.х.н., заместитель генерального директора по развитию (по науке) АО «Стерлитамакский нефтехимический завод»; **Якубович О.П.** – к.т.н., первый заместитель генерального директора – технический директор АО «Красноярский машиностроительный завод»; **Веселов И.В.** – к.т.н., профессор, президент ООО «Научно производственный коммерческий центр ВЕСКОМ»; **Гамлицкий Ю.А.** – к.ф.-м.н., доцент, г.н.с. ООО «Научно производственный коммерческий центр ВЕСКОМ»; **Соловьев В.П.** – главный технолог службы главного технолога АО «Красноярский завод синтетического каучука».

Содержание критических замечаний, содержащихся в отзывах, сводится к следующему: из текста автореферата не ясно, в составе каких изделий использовались разработанные эластомерные материалы; не совсем понятно, что подразумевается автором, приводя в разделе достоверности полученных результатов ссылку к использованию современных информационных средств;

в тексте автореферата диссертации желательно было бы более четко привести вывод (ы) по совместимости олигодиенов с каучуками (стр. 21); в автореферате (стр. 20-21) при рассмотрении изменений относительной вязкости растворов смесей эластомеров и олигодиенов (рис. 3) не указан выбранный тип «общего» растворителя, который по своему параметру растворимости в идеале должен быть максимально близок к расчетным значениям, приведенным в табл. 4.; в автореферате диссертации не отмечена практическая возможность совмещения функционализированных олигомеров с высокомолекулярными каучуками на стадии растворов; в автореферате было бы целесообразно представить результаты оценки применения карбоксидированного олигодиена в качестве пленкообразователей; как влияют олигодиены на стойкость резин к термоокислительному старению; есть ли у олигодиенов потенциал для применения в составе клеевых композиций, в качестве основы или добавок, повышающих адгезию; учитывая, что шины и рукава являются армированными изделиями, в автореферате диссертации необходимо было бы представить данные о свойствах резинокордных систем; в табл. 12 и 13 необходимо было представить данные по дозировкам пластификаторов и регенерата соответственно для понимания целесообразности замены на новые функциональные продукты; в табл. 13 автореферата показаны основные характеристики для бортового кольца. Однако не указано, для какой шины используется данная резина; планируется ли синтез опытно-промышленных партий эластомеров с использованием функциональных олигодиенов; имеются ли планы по получению каучук-олигомерных композиций с функциональными группами, не описанными в данной работе? Если планируются, то с какими; учитывая, что низкомолекулярные каучуки проявляют свойства «временных» пластификаторов, в автореферате необходимо было привести данные о свойствах резин при пониженных температурах; было бы целесообразно в автореферате представить данные по влиянию олигомерных поликетонов, как нового типа жидких каучуков, на свойства металлоармированных образцов,

т.к. значительная доля ответственных резиновых изделий (шины, рукава и т.п.) изготавливается с использованием латунированной проволоки или металлокорда; на стр. 27 автореферата представлены данные по изменению вязкости бутадиен-нитрильных каучуков в присутствии олигомеров. При этом не приведены результаты реометрических и упруго-прочностных характеристик резин на основе этих модифицированных полимеров, что не позволяет оценить степень модификации; в автореферате не детализирован способ введения функциональных олигодиенов в бутадиен-нитрильный эластомер на стадии латекса, что может представлять значительную практическую ценность; проводилась ли оценка стойкости композиций, содержащих функциональные олигодиены, к воздействию пониженных или повышенных температур?; возможно ли применение поликетонов в качестве добавок для полимерных композиций, используемых при получении клеев или покрытий?; отсутствие в автореферате диссертационной работы информации о возможности использования олигомеров, имеющих в своей структуре карбонильные группы, в составе клеевых и заливочных композиций, которые могут быть использованы при изготовлении изделий различного назначения, в том числе электроники и аккумуляторной техники; из текста автореферата непонятна та роль, которую выполняют олигомеры в эластомерных композициях. Являются ли они «временными пластификаторами», или их можно рассматривать в полном понимании этого термина, т.е. веществами, которые понижают температуру стеклования и увеличивают морозостойкость. В работе, к сожалению, не приведены низкотемпературные параметры композиций до и после введения олигомеров; небольшой объем раздела по методам исследования, где они описаны достаточно конспективно. Это не позволяет понять реальный масштаб проведенных экспериментов и уровень их сложности; на рис. 7, 8 автореферата в табл. 8 приведены усталостные свойства резин, полученные при деформации 150 %. Такие деформации не реализуются в подавляющем большинстве РТИ. Более информативным было бы приведение усталостных испытаний не методом многократного

растяжения, а методом знакопеременного изгиба с вращением, что позволило бы получить усталостные характеристики при деформациях ~ 30 %; в табл. 12 в разделе «нормальные условия испытаний» указана прочность серийного материала 4,76 МПа при разрывном удлинении 483 %. Трудно себе представить такую резину, требуется пояснение; не приведены результаты испытаний по определению динамических свойств (компоненты комплексного модуля или показатель относительного гистерезиса). Без этих показателей трудно судить о теплообразовании резины в процессе эксплуатации в режимах циклического нагружения; метод карбоксидирования, разработанный в стенах института катализа, позволяет получать широкий спектр модифицированных карбонильными группами карбоцепных полимеров. В связи с этим, с нашей точки зрения в автореферате диссертации необходимо было бы более подробно остановиться на причинах выбора в качестве модифицирующего агента олигодиена типа СКД-9; отмечается отсутствие в автореферате информации о ключевых, наиболее значимых, докладах на научных и отраслевых конференциях; следует пояснить – чем обусловлено различное влияние исследуемых олигодиенов на упруго-прочностные свойства и динамические характеристики эластомеров (табл. 8) на их основе: это связано с характеристиками применяемого олигодиена или его влиянием на распределение наполнителя; в табл. 11 приведены «Технические характеристики «вторичного углеродсодержащего наполнителя». В качестве сравнения использованы образцы шифров Т900 и графит марки ГЛС-3. Очевидно, что технический углерод Т900 и графит марки ГЛС-3 (который, кстати, не применяется в технологии резины). Если это так, то почему эти материалы отнесены к «вторичным» углеродсодержащим материалам и почему именно они выбраны в качестве образцов сравнения?; и автореферата не совсем ясно, как влияет на изменение реологических и пласто-эластических свойств эластомерных композиций коэффициент упаковки для олигомера, рассчитанный с помощью предложенного автором метода и как на практике использовать эти данные при создании каучук-олигомерных композиций.

Выбор официальных оппонентов и ведущей организации обосновывается их многолетним опытом, профессионализмом и компетентностью в научно-исследовательских направлениях, смежных с тематикой диссертации по защищаемой специальности, что подтверждается наличием публикаций в данной отрасли науки, способностью оценить научную новизну, теоретическую ценность и практическую значимость диссертации.

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:

разработан новый расчетный метод прогнозирования совместимости высоко- и низкомолекулярных каучуков, отличающийся от известных методов учетом функциональности, молекулярной структуры и молекулярно-массовых характеристик каучуков и олигомеров, позволяющий рассчитать коэффициент упаковки цепных молекул олигомера, более точно установить величину параметра растворимости, и, как следствие, прогнозировать его пластифицирующее действие;

предложено и научно обосновано использование олигодиенов и продуктов регенерации резин, содержащих в молекулярной структуре статистически распределенные карбонильные группы для целенаправленного регулирования эксплуатационных свойств эластомерных материалов;

доказана перспективность концепции использования олигодиенов и продуктов регенерации резин, полученных методом карбоксидирования и содержащих в своей молекулярной структуре статистически распределенные карбонильные группы, в качестве модифицирующей добавки эластомерных композиций, доказан механизм структурообразования в смесевых высоко- и низкомолекулярных системах, содержащих функционализированные олигодиены;

Новые понятия **не вводились**.

Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что:

доказан механизм вулканизации олигодиенов, полученных методом карбоксилирования и содержащих в своей молекулярной структуре статистически распределенные карбонильные группы, механизм модификации функционализированными олигодиенами эластомерной матрицы, обеспечивающей увеличение взаимодействия между поверхностью наполнителя и полимерной компонентой композиции, что обуславливает повышение их ресурса эффективной эксплуатации в различных условиях;

применительно к проблематике диссертации результативно (эффективно, то есть с получением обладающих новизной результатов) использован новый метод расчета коэффициента упаковки олигомерных молекул, основанный на замене ванн-дер-ваальсового объема атомов и групп атомов, входящих в повторяющееся звено полимера на сумму инкрементов, учитывающую число функциональных групп или мономерных звеньев j -типа и их ванн-дер-ваальсовый объем, что позволило обосновать совместимость высоко- и низкомолекулярных каучуков на стадии латекса и при механическом смешении;

изложены методы расчета коэффициента упаковки и параметра растворимости, особенностям межфазного взаимодействия выбранных низко- и высокомолекулярных каучуков и наполнителей различного типа и природы, а также процессов структурообразования в каучук-олигомерных композициях;

раскрыты закономерности изменения реологических характеристик растворов, используя параметр растворимости δ , проблемы совместимости компонентов эластомерной матрицы на основе высокомолекулярных каучуков и функционализированных олигодиенов, а также сформулированы критерии получения каучук-олигомерных композиций с полярной или неполярной матрицей, содержащих функционализированные олигодиены с различной полярностью в качестве модифицирующих добавок;

изучены факторы, оказывающие влияние на реологические, реометрические, упруго-прочностные и деформационные свойства материалов

на основе смесей «полимер-олигомер», оценен вклад функционализированных олигодиенов на процессы структурообразования и межфазного взаимодействия в каучук-олигомерных системах;

проведена модернизация рецептур эластомерных композиций и показана возможность улучшения эксплуатационных свойств путем варьирования типа используемого функционализированного олигодиена, соотношения «полимер : олигомер», порядка введения олигомера в эластомерную матрицу.

Значение полученных соискателем результатов исследования для практики подтверждается тем, что:

разработаны и внедрены рецептуры эластомерных композиций с использованием функционализированных олигомеров и продуктов регенерации резин для производства изделий с улучшенными физико-механическими свойствами (устойчивостью к воздействию агрессивных сред, динамической выносливостью и др.) для различных условий эксплуатации. Разработанные рекомендации по модификации эластомеров и эластомерных композиций прошли промышленную апробацию и внедрены в производство 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 «ТЕСТА» (г. Красноярск). Материалы диссертационного исследования использованы 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 внедрена в учебный процесс факультета подготовки кадров ФГБОУ ВО «Сибирский государственный университет

науки и технологий имени академика М.Ф. Решетнева» в рамках курсов повышения квалификации сотрудников АО «Красноярский завод синтетического каучука».

определены перспективы практического применения разработанных эластомерных композиций, модифицированных функционализированными олигодиенами и разработана система практических рекомендаций по их использованию с учетом особенностей эксплуатации изделий на их основе;

создан комплекс практических рекомендаций по прогнозированию свойств эластомерных материалов, полученных на основе каучуков эмульсионной полимеризации модифицированных функционализированными олигодиенами на стадии синтеза;

представлены предложения по дальнейшему совершенствованию технологии получения эластомерных композиций с использованием функционализированных олигомеров и продуктов регенерации резин, обеспечивающие повышение степени взаимодействия между полимерной компонентой и поверхностью наполнителя за счет наличия функциональных соединений на границе раздела фаз.

Оценка достоверности результатов исследования выявила, что экспериментальные **результаты получены** на сертифицированном оборудовании с использованием современного комплекса методов исследования структуры и свойств высоко- и низкомолекулярных полимеров и смесей на их основе, а именно ИКС, ЯМР и УФ спектроскопия, ГПХ, ДТА, ТГА, стандартные методы испытания реологических, реометрических, физико-механических и диэлектрических характеристик изучаемых систем при н.у. и после разных видов старения;

теория построена на известных, воспроизводимых данных, согласуется с опубликованными экспериментальными результатами по теме диссертации;

идея базируется на анализе практики, известных литературных и собственных экспериментальных данных; обобщении передового опыта в области получения каучук-олигомерных материалов;

использовано сравнение результатов эксперимента, полученных с использованием авторских методов с результатами других авторов по исследуемой тематике;

установлено качественное соответствие авторских результатов и результатов, представленных в независимых источниках по исследуемой тематике;

использованы современные методы анализа, обработки информации и прогнозирования свойств полимерных композиций.

Личный вклад соискателя состоит в непосредственном участии во всех этапах диссертационного исследования: анализе и обобщении научно-технических данных последних лет, вошедших в литературный обзор; обосновании выбора объектов исследования; постановке цели и задач исследования; проведении научных экспериментов; обработке полученных экспериментальных данных; проведении расчетов; анализе и обсуждении полученных результатов и выводов; выдаче рекомендаций; представлении полученных результатов на конференциях и подготовке публикаций по выполненной работе.

В ходе защиты диссертации были высказаны следующие критические замечания:

1. В работе отмечено, что олигодиены вводились на стадии латекса. Использовали ли введение олигодиенов в раствор при растворной полимеризации каучуков?

2. Модификация каучука реализовывали на стадии латекса. Как проводили совмещение латекса и олигодиена? Это две разные системы – одна суспензия, другая – уже жидкая фаза.

3. Каково содержание эмульгирующих компонентов, если в систему вводили дополнительное количество эмульгатора? Какой эмульгатор вводили, тем, который используется в процессе полимеризации?

4. Конкретизируйте степень влияния при введении олигодиенов разной функциональности на технологические свойства и физико-

механические свойства вулканизатов при использовании олигодиенов и, например, полярных бутадиен-нитрильных каучуков. В работе не указан интервал масс. %.

5. Чем обоснован выбор техуглерода марок П514 и N330 (это наполнители разной структурности, с разным размером агрегатов)? Их выбор связан с их сорбционными свойствами? Почему именно эти марки техуглерода использованы? В выборе наполнителей есть логика (две марки техуглерода с разной структурностью и разной формой частиц, точнее агрегатов), но необходимы пояснения.

6. В работе поставлена задача по совмещению и изучению взаимодействия в каучук-олигомерных композициях, содержащих дисперсные и волокнистые наполнители. Каким образом проводили совмещение каучука, олигомера и волокнистого наполнителя?

7. Одним из экологических подходов, задачей, поставленной в работе, было получение, регенерация шинных резин. Какие стоимостные характеристики получаемых материалов? Есть спрос на этот материал? И где его можно применить?

8. Жидкий полибутадиен вводился в БНК. Какое влияние на маслостойкость оказывают олигомеры?

9. Олигодиены вводились в латекс? Латекс потом естественно направляется на коагуляцию (выделение). Какой коагулирующий агент используется? Бишофит, как на Красноярском заводе?

10. Как отразилось это на экологии (ухудшилось, улучшилось, не изменилось) эффект введения добавок в каучук?

11. В низкомолекулярных соединениях, если полярные группы находятся напротив друг друга, например в *пара*-положении бензольного кольца, то дипольный момент равен нулю. В СКД-0 – полярные группы параллельно расположены на концевых группах – дипольный момент равен нулю. Для СКД-ГТРА дипольный момент тоже должен быть равен нулю. В СКД-КТР дипольный момент тоже должен быть равен нулю, поскольку

молекулы симметричны. И только СКД-9 должен иметь какой-то дипольный момент, исходя из формального рассмотрения формул. Почему два разных олигомера имеют отличные от нуля дипольные моменты?

12. Олигодиен СКД-9 активирует процесс разложения ускорителей вулканизации. На слайде 20 приведен ИК-спектр и механизм. Какими ещё методами, кроме ИК-спектроскопии, доказывался механизм?

13. Цель исследований – «разработка научно-обоснованных принципов модификации». На слайде неотражена логика, не просматривается закономерность и среди трех добавок этих, по сравнению с СКД-9. В чем заключается главный принцип модификации добавками или другими, которые могут быть синтезированы? Можно ли априори синтезировать добавки с заданными свойствами, по какой-то схеме, руководить выходом того или иного олигомера? Каков главный принцип предложен? Есть ли какой-то прогнозный вывод из работы по синтезу добавок?

14. Вы сравниваете микробиологическую деструкцию продуктов с явным токсичным веществом. Нет ли изменения функциональных свойств (истирания и т.д.) эксплуатационных свойств композитов при использовании предложенных добавок. Или композиты можно использовать, как и все остальные, для двойного назначения.

15. Необходимо сформулировать некий подход, связанный с синтезом добавок, для того чтобы следующие за вами по-умному синтезировали, знали что они достигнут тех или иных эксплуатационных, экологических или других свойств. В чем главный принцип, который можно рекомендовать, выполнив такую огромную работу. Прогнозность этого? Что ключевое?

16. На 27 слайде – что экспериментальное, а что расчетное?

17. Вы заявляете новый расчетный метод прогнозирования совместимости высоко- и низкомолекулярных каучуков. Все-таки это метод? Почему метод? Метод – претендуете на фундаментальность. Или это способ?

18. Каковы преимущества предложенных композиций перед стандартными резинами, традиционными резинами по кинетике набухания? Кинетика набухания изучалась?

19. Что понимается под словосочетанием «гетерофазная система»?

Соискатель Ворончихин В.Д. ответил на задаваемые ему в ходе заседания вопросы и привел собственную аргументацию.

1. Ответ состоит из двух частей.

На первую часть вопроса. Во-первых, введение на стадии раствора пробовали для каучуков СКД и СКИ-3. У них повышалась хладотекучесть. Особенно это проявлялось на каучуке СКД. Во-вторых, современные тенденции производства растворных каучуков предполагают, что в их матрице должно быть как можно меньше олигомерной компоненты. Поэтому, мы в данном направлении в меньшей степени проводили исследования.

На вторую часть вопроса – выбор способа введения в латекс данных жидких каучуков в первую очередь обусловлен тем, что в Красноярске есть завод синтетического каучука, который эмульсионным способом выпускает бутадиен-нитрильные каучуки. И часть работы, которая здесь представлена выполнена исходя из интересов данного предприятия. Чтобы впоследствии, теоретически можно было бы данный процесс запустить.

2. Предварительно, жидкие каучуки переводили в эмульсию, т.е. подобран состав эмульгатора, который обеспечивал получение стабильной эмульсии. Стабильность разработанных составов была минимум от 24 до 36 часов. Этого вполне достаточно, с технологической точки зрения, чтобы можно было заправлять латекс каучуком.

3. В работе это показано. Я могу посмотреть и более точно ответить, потому что там были разные дозировки. Мы осуществляли подбор с тем, чтобы обеспечить максимальную стабильность эмульсии.

4. Во-первых, если рассмотреть технологические свойства. С увеличением содержания жидкого каучука уменьшается вязкость резиновых смесей, уменьшается степень структурирования полимерной композиции,

соответственно, понижается прочность, повышается относительное удлинение при растяжении. Динамическая усталостная выносливость увеличивается. Это наблюдали на вулканизатах как на основе полярных каучуков, так и на основе неполярных каучуков.

5. Это исходя из того, что в промышленности наиболее часто используют как раз N330 омского производства, П514 также омского производства, П234, П803. Т900 используется в меньшей степени, но также применим. Здесь представлены наиболее значимые результаты, более интересные с нашей точки зрения. Проводились исследования по всем маркам. N330 относится к активным маркам технического углерода, которые в максимальной степени сорбируют компоненты из окружающего микрообъема в эластомерной матрице. П514, относящийся к полуактивным маркам, естественно, он в меньшей степени способствует данному процессу. Размер частиц естественно влияет.

6. Когда рассматривали резиновые смеси, используемые для изготовления слоев клиновых ремней, в составе композиций используется рубленое волокно. Соответственно, первоначально, совмещали высоко- и низкомолекулярные каучуки, вводили затем компоненты вулканизирующей группы, кроме ускорителей. Далее вводился технический углерод. Затем вводился волокнистый наполнитель и затем остатки вулканизирующей группы. Последовательность была примерно.

7. Метод карбоксидирования позволяет, обрабатывая резиновую крошку, получать функционализированный регенерат. Сейчас эта разработка прошла лабораторный этап. Т.к. автором этой разработки является Институт катализа, он головной в этом направлении. Стоимость регенерата, который получается на данной лабораторной установке сейчас примерно 140 руб./кг. Это дорого. Но, одновременно, из резиновых смесей можно исключать масла, которые там присутствуют. В настоящее время компания Татнефть заказала Институту катализа совместно с нами работы по оценке возможности использования карбоксидированного регенерата для модификации битумов

вместо резиновой крошки, которую они используют для этих целей. Это битумы дорожные, битумы кровельные и битумные мастики.

Соответственно, одновременно разрабатывается технологическая линия по выпуску данного карбоксидированного регенерата. И по прогнозам, когда это выйдет на серийный уровень, стоимость будет в районе 30-35 руб./кг. Сейчас резиновая крошка, по крайней мере в нашем регионе, порядка 25-30 руб./кг. Т.е. цены сопоставимы.

8. Если в высокополярную матрицу, например, в бутадиен-нитрильный каучук с содержанием 40 нитрила акриловой кислоты, вводим жидкие каучуки, маслбензостойкость, естественно, уменьшается.

Но, если, рассматривать возможность применения для модификации БНКС-18, мягкой, либо жесткой, маслбензостойкость остается практически неизменной. В тоже время пластификатор можно оценивать как крайне положительный, потому, что фталатные пластификаторы, которые используются в настоящее время склонны к вымыванию при контакте с различными средами. Жидкие каучуки в процессе вулканизации подвергаются структурированию и уже вымываться всеми видами сред не могут. Т.е. наиболее эффективным можно рассматривать применение жидких каучуков подобного типа, т.е. диенового типа, в нитрильных резинах с меньшим уровнем содержания НАК.

9. Да, совершенно верно. Технологию подбирали под действующее производство. В качестве коагулирующего агента использовали хлористый магний.

10. На сточных водах – нет, не поменялось.

11. В данном случае представлены значения дипольных моментов именно тех функциональных групп, которые находятся на концах данных молекул. Мы рассматривали именно этот фактор – наличие дипольного момента у функциональной группы.

12. Да, параллельно проводилась работа по доказательству данного механизма на ЯМР-спектрометре. В тексте диссертации это представлено. Но

с нашей точки зрения, для количественной оценки изменения содержания сульфенамидов, лучше представить данные ИК-спектроскопии.

13. Основной принцип, который был использован – чем выше полярность функциональных групп, имеющих в структуре олигомеров, тем в большей степени будут проявляться поверхностно-активные свойства и, соответственно, будет лучше распределение наполнителя по объему смеси. Это приведет в свою очередь к повышению прочностных характеристик, либо к изменению диэлектрических. Соответственно, помимо полярности, необходимо ещё и молекулярно-массовые характеристики, т.е. чем выше молекулярная масса, тем в меньшей степени будет сказываться влияние данного олигомера на реологические свойства.

14. Первое. Если рассматривать те же самые резиновые изделия, то утилизации подвергаются, в основном, только шины. Все остальные РТИ, в том числе на основе нитрильных каучуков и других, они просто «уходят» на полигоны. Соответственно, там они, находясь длительное время, оказывают негативное воздействие на окружающую среду. Если мы заменяем жидким каучуком тот нефтяной пластификатор, который находится внутри, данное изделие на полигоне разлагается более быстро. Второе. При проведении работы использовали те рецепты по изготовлению изделий пищевого назначения, которые были на предприятиях Красноярска. Там, в том числе, были использованы продукты нефтепереработки. Соответственно, работа была также направлена на то, чтобы показать как исключить из данных рецептов продукты нефтепереработки, которые являются потенциально опасными, и заменить на жидкие каучуки.

15. Первое - смотреть на молекулярные характеристики, т.е. молекулярную массу и функциональность. Чем выше молекулярная масса, тем менее эффективно можно использовать данный продукт в качестве пластификатора для замены продуктов нефтяного происхождения. Второе – если мы создаем композиции на основе полярных каучуков, например, нитрильных, нам нужны олигомеры большей полярности. Это касается

олигомеров диенового ряда. Есть ещё жидкие каучуки бутадиен-нитрильные, которые также можно использовать в качестве «временных» пластификаторов. В данном случае речь идет именно о них.

16. Это всё только расчетные данные.

17. В предлагаемом варианте предлагается учитывать все молекулярные особенности того объекта, который мы рассматривали. Сейчас при расчете параметра растворимости учитывается только лишь молекулярный вес молекулярная структура обобщенного звена. Мы же предлагаем учитывать соотношение всех составляющих, т.е. 1,4-*цис*-структуры, *транс*-, 1,2-структуры, наличие функциональных групп. Т.е. всю ту особенность структурных элементов, которые присутствуют в макромолекулах.

18. Да. В доклад это не выносилось. Скорость набухания резин, содержащих жидкие каучуки, меньше, чем скорость набухания резин, содержащих традиционные пластификаторы.

19. При смешении высоко- и низкомолекулярного каучука не образуется истинного раствора. Соответственно, жидкий каучук распределяется в виде отдельных фазовых включений.

На заседании 15 ноября 2024 г. диссертационный совет принял решение за разработку новых научных подходов и совокупности технологических решений, направленных на эффективное применение промышленно выпускаемых олигодиенов и вовлечение в производственную деятельность новых функциональных олигомеров при создании каучук-олигомерных композиций, имеющих существенное значение для развития полимерной отрасли химической промышленности РФ присудить Ворончихину Василию Дмитриевичу ученую степень доктора технических наук по специальности 2.6.11. «Технология и переработка синтетических и природных полимеров и композитов».

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 17 человек, из них 8 докторов наук по специальности 2.6.11., участвовавших в заседании, из 18 человек, входящих в состав совета, проголосовали: за –17, против – 0, недействительных бюллетеней – 0.

Председатель совета по защите диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук, на соискание ученой степени доктора наук
24.2.287.03, д.х.н., проф.



Суханов Павел Тихонович

Ученый секретарь совета по защите диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук, на соискание ученой степени доктора наук
24.2.287.03, к.т.н.

Власова Лариса Анатольевна

Заключение подписано 15.11.2024 г.