

УТВЕРЖДАЮ

Ректор федерального государственного бюджетного
образовательного учреждения
высшего образования «Казанский национальный
исследовательский технологический университет»,
доктор технических наук Казаков Ю.М.



«26» ноября 2025.

ОТЗЫВ

ведущей организации – федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Казанский национальный исследовательский технологический университет»

на диссертацию Бердникова Владимира Владимировича «Технология получения растворных бутадиен-стирол- α -метилстирольных каучуков для шинных резин с улучшенными эксплуатационными характеристиками», представленную на соискание учёной степени кандидата технических наук по специальности 2.6.11 «Технология и переработка синтетических и природных полимеров и композитов»

Актуальность темы диссертационной работы.

На протяжении последнего десятилетия наблюдается значительное повышение требований к эксплуатационным свойствам шин. Важнейшими аспектами являются уменьшенный расход топлива, высокая безопасность их езды и улучшенные экологические характеристики. В связи с этим современные шины должны иметь улучшенные показатели сцепления с сухим, мокрым и обледенелым дорожным покрытием, сниженное сопротивление качению, хорошую износостойкость. Мировой опыт прошлых лет показал, что для удовлетворения данных требований хорошо себя зарекомендовал в изготовлении протекторных резин статистический бутадиен-стирольный каучук растворной полимеризации (ДССК) с высоким содержанием 1,2-звеньев бутадиена и содержащий функциональные группы в составе полимерной цепи.

Повышенный интерес представляет получение модифицированных каучуков ДССК, содержащих функциональные группы, расположенные вдоль полимерной цепи. Такой способ модификации позволяет ввести в состав макромолекулы гораздо большее количество полярных групп по сравнению с модификацией сополимера, осуществляемой по концам его цепи, благодаря чему удастся добиться существенного улучшения взаимодействия каучука с кремнекислотными наполнителями, что открывает возможность изготовления шинных резин с улучшенными эксплуатационными характеристиками. Введение функциональных групп вдоль полимерной цепи возможно осуществить проведением сополимеризации бутадиена со стиролом и третьим мономером, содержащим

функциональные (метильные) группы – α -метилстиролом. Известно, что применение сополимеров α -метилстирола способствует улучшению эксплуатационных свойств резин в условиях высоких температур, по сравнению с сополимерами стирола.

Важным в научном и практическом плане является получение модифицированных каучуков на импортозамещенном сырье.

В этой связи тема диссертации Бердникова Владимира Владимировича, посвящённая разработке технологии получения растворных бутадиен-стирол- α -метилстирольных каучуков для шинных резин с улучшенными эксплуатационными характеристиками является актуальной.

Анализ содержания, оформления работы и ее завершенность. Диссертационная работа содержит все необходимые разделы, отражающие суть проведённых исследований, работа изложена на 147 страницах машинописного текста, содержит 19 таблиц, 19 рисунков и представляет собой завершённое исследование. Состоит из введения, трёх глав, выводов, списка сокращений и условных обозначений, списка литературы (203 наименования) и 4 приложений. В диссертации представлены результаты теоретических и экспериментальных исследований, которые содержат информацию для решения поставленных задач.

Во введении обоснована актуальность темы работы, описаны её цели, методология, новизна и практическая значимость; сформулированы положения, выносимые на защиту, а также содержатся основные сведения об апробации работы на научных конференциях и публикациях по теме диссертации.

В литературном обзоре представлен анализ литературы по получению и применению растворных бутадиен-стирольных и бутадиен- α -метил-стирольных каучуков. Рассмотрены основные виды и характеристики иницирующих систем, включающих в себя инициатор и модификатор, используемых в анионной полимеризации для синтеза указанных сополимеров. На основании изученного материала сформулированы цель и основные задачи работы.

Во второй главе диссертационной работы представлены технические характеристики исходных продуктов для получения каучуков и составы композиций на их основе, изложены экспериментальные методики испытаний каучуков, резиновых смесей и вулканизатов и обработки результатов экспериментов.

Объектами исследований являлись каучуки растворной полимеризации марок ДССК-2560, ДССК-2560-М27, ДМССК-2560 и ДМССК-2560-М27, полученные с применением различных иницирующих систем «*n*-бутиллитий+модификатор» (серийный М-11, опытный М-11ЛБЦ), резиновые

композиции и их вулканизаты, при изготовлении которых в качестве полимерной основы использовали вышеперечисленные каучуки.

Автором использованы современные методы исследования свойств модификаторов *n*-бутиллития; микроструктурных и молекулярно-массовых характеристик каучуков, пласто-эластических, вулканизационных и упруго-прочностных свойств резиновых смесей и вулканизатов. Выбранные методы обеспечили высокую надёжность получаемых экспериментальных данных.

Глава 3 состоит из четырех разделов, в которых проведен анализ результатов исследований по получению бутадиен-стирол- α -метилстирольных каучуков и их применению в протекторных резинах автомобильных шин.

В работе приведена и описана схема получения модификаторов *n*-бутиллития двухстадийным способом. Получены модификаторы М-11 и М-11ЛБЦ - смешанные алкоголяты щелочного и щелочноземельного металлов, содержащие группы -RONA и $-(RO)_2Ca$, фрагменты которых при полимеризации оказывают влияние на формирование микроструктуры получаемого сополимера. Отмечено, что применение модификаторов способствует сближению констант сополимеризации мономеров (дивинила, стирола и α -метилстирола).

Впервые получены модифицированные статистические бутадиен-стирол- α -метилстирольные каучуки (ДМССК-2560 и ДМССК-2560-М27) сополимеризацией бутадиена со стиролом и α -метилстиролом периодическим способом в атмосфере азота в смешанном растворителе в присутствии комплексных органометаллических инициаторов, образующихся в режиме *in situ* при химическом взаимодействии *n*-бутиллития и модификатора, вводимых в мономерную шихту. В работе приведены технологические схемы получения каучуков ДССК-2560, ДССК-2560-М27, ДМССК-2560 и ДМССК-2560-М27. Установлено, что при повышении молярного соотношения М-11:*n*-BuLi при получении каучуков ДССК-2560 и ДМССК-2560 наблюдается увеличение содержания 1,2-звеньев бутадиена с 55,7 до 68,8 % и снижение 1,4-звеньев с 23,5 до 18,0 % – в *cis*-положении и с 20,8 до 13,2 % – в *trans*-положении. С точки зрения соотношения «стирол: α -метилстирол» в сополимере наилучшие микроструктурные характеристики каучуков наблюдались при соотношении М-11:*n*-бутиллитий=1,37. Результаты испытания вулканизатов показали, что ДМССК-2560 превосходит ДССК-2560 по условной прочности при растяжении – на 13 %, относительному удлинению – на 5 %.

Проведена серия экспериментов по наработке каучуков ДМССК с высокими вязкостям по Муни для их дальнейшего наполнения маслом, для чего предложено

использование уменьшенных дозировках *n*-бутиллития, в качестве модификаторов - М-11 и опытного М-11ЛБЦ. Установлено, что при М-11ЛБЦ сополимеризация протекает с конверсией мономеров 98% (по сухому остатку) за 1 час, выявлено снижение расхода *n*-бутиллития на сополимеризацию с 9,0 до 8,8 ммоль на 1 кг мономеров (на 2,3 %). Анализ результатов испытаний вулканизатов показал, что ДМССК-2560 на М-11ЛБЦ превосходит ДМССК-2560 на М-11 по прочности при растяжении на 41 %, по условному напряжению при 300% удлинении – на 42 %.

Осуществлено наполнение исследуемых каучуков ДССК-2560 и ДМССК-2560 маслом ТДАЕ в количестве 27 масс.ч. на 100 масс. ч. каучука, после чего полученные каучуки ДМССК-2560-М27 (в присутствии М-11 и М-11ЛБЦ) и ДССК-2560-М27 прошли испытания в протекторных резиновых смесях, включающих в себя кремнекислотный наполнитель, в условиях «ПолиЛаб Воронеж» и НТЦ ОАО «Белшина». При анализе комплекса физико-механических показателей, вулканизационных и упруго-гистерезисных свойств образцов выявлено преимущество применения каучуков ДМССК (особенно при использовании модификатора М-11 ЛБЦ) в протекторных резинах по свойствам: износостойкости, сопротивления качению, сцепления с обледенелой дорогой, условной прочности при растяжении, относительного удлинения, сопротивления многократному растяжению при 100% деформации.

В выводах обобщены результаты исследований на основе полученных результатов.

Значимость для науки результатов диссертационных исследований, полученных автором

Впервые получены тройные статистические сополимеры бутадиена, стирола и α -метилстирола с функциональными метильными группами вдоль полимерной цепи с применением каталитического комплекса, включающего *n*-бутиллитий и модификатор - смешанный алкоголь натрия и кальция на основе N,N,N',N' тетра(2-оксипропил)этилендиамина и ТГФС/ БЦ

С применением нового модификатора М-11ЛБЦ (при замене ТГФС циклического строения на БЦ линейной структуры, исключающей дезактивацию активного лития в инициаторе) получены сополимеры со статистическим распределением мономерных звеньев и регулируемой микроструктурой бутадиеновой части – повышенным содержанием 1,2-звеньев и винилароматической составляющей.

Установлено влияние молярного соотношения «модификатор: *n*-бутиллитий» на эффективность протекания реакции сополимеризации дивинила со стиролом и α -метилстиролом при образовании комплексного инициатора в реакционной среде в режиме *in situ* и выбрано его оптимальное значение.

Выявлен, что метильные группы, содержащиеся в составе новых бутадиен-стирол – альфа-метилстирольных сополимеров позволяет улучшить сродство макромолекул каучуков к поверхности кремнеземного наполнителя, что приводит к улучшению свойств протекторных резин на их основе.

Значимость для производства результатов диссертационных исследований, полученных автором

Практическая значимость диссертационной работы заключается в следующем:

Впервые разработан процесс получения модифицированных сополимеров бутадиена со стиролом и α -метилстиролом на основе *n*-бутиллития и его модификаторов – смешанных алкоголятов, позволяющий вводить метильные группы вдоль полимерной цепи. Предложены технические решения по снижению расхода инициатора и температуры полимеризации.

Показано, что протекторные резины, изготовленные на основе каучуков ДМССК-2560-М27 характеризуются улучшенным комплексом упруго-гистерезисных и физико-механических показателей по сравнению с образцами сравнения на основе промышленного каучука

ДССК-2560-М27, что подтверждается актами испытаний на предприятиях «ПолиЛаб Воронеж», НТЦ ОАО «Белшина».

По результатам диссертационной работы опубликовано 5 статей в рецензируемых журналах, рекомендованных ВАК, 22 публикации в сборниках и материалах конференций. Получено 2 патента РФ на изобретение. Подана 1 заявка на изобретение.

В тоже время по работе имеется ряд вопросов и замечаний

1. На стр. 79, 82 приведены описания первой стадии лабораторной и производственной схем получения модификаторов *n*-бутиллития, согласно которым для получения полупродукта модификатора – М-4 используется гидроксид натрия. Следует пояснить - по какой причине в синтезе применяется гидроксид натрия, а не металлический натрий?

2. На стр.102 в табл.3.3 указано, что максимальное содержание 1,2-звеньев бутадиена (68,8 %) в получаемых каучуках ДМССК наблюдается при молярном соотношении М-11 :*n*-бутиллитий=1,52. Проводились ли опыты по сополимеризации при более высоких соотношениях М-11:*n*-бутиллитий с целью исследования возможности получения каучуков ДМССК с содержанием 1,2-звеньев бутадиена выше 68,8 и определения максимально возможного их содержания при использовании данной иницирующей системы?

3. Не понятно каким образом метильные группы могут взаимодействовать с гидроксильными группами кремнеземного наполнителя. При этом не возможно образование ни водородной ни химической связи.

4. Из данных табл. 3.8 (стр.109.) следует, что индукционный период вулканизации у новых ДМССК в два раза меньше, чем у серийного ДССК , что может приводить к преждевременной вулканизации и подгаранию резиновой смеси.

5. Поскольку у гель-хроматограф имеется спектрофотометрический детектор желательным было определить и распределение по составу.

5. Отсутствуют обозначения и размерность осей на гель-хроматограмме (приложение 1 стр.141).

Указанные недостатки не снижают общего положительного впечатления от диссертационной работы Бердникова В. В.

Автореферат соответствует структуре и содержанию диссертационной работы.

Материалы диссертации представляют интерес для исследователей, работающих в области физико-химии, физико-механики высокомолекулярных соединений, могут быть использованы в учебном процессе при подготовке специалистов в соответствующих областях в вузах РФ, а так же в отраслях промышленности, связанных с получением и переработкой каучуков.

Заключение

Диссертационная работа Бердникова Владимира Владимировича на тему «Технология получения растворных бутадиен-стирол- α -метилстирольных каучуков для шинных резин с улучшенными эксплуатационными характеристиками» является завершённой квалификационной работой, в которой решена важная научно-техническая задача улучшения эксплуатационных и экологических характеристик шин, а также импортозамещения компонентов для получения каучуков. По своей актуальности, научной новизне, уровню выполнения, объёму, научной и практической значимости полученных результатов диссертационная работа полностью отвечает требованиям п. 9-14 Положения о порядке присуждения ученой степени кандидата наук, утвержденного Постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842 с изменениями по постановлению Правительства РФ от 11.09.2021 г. а ее автор Бердников Владимир Владимирович достоин присуждения ученой степени кандидата технических наук по специальности 2.6.11. Технология и переработка синтетических и природных полимеров и композитов. композитов».

Диссертационная работа, автореферат и отзыв обсуждены и одобрены на расширенном заседании кафедры Химия и технология переработки эластомеров ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет», протокол № 6 от «25»_ноября_2025 г.

Заведующий кафедрой химии и
технологии переработки эластомеров
ФГБОУ ВО «Казанский национальный
исследовательский технологический
университет», д.т.н., профессор
420015 г.Казань
ул.К.Маркса 68
8432314174
e-mail : svolfson@kstu.ru

С. И. Вольфсон

