

ОТЗЫВ

официального оппонента доктора технических наук Спиридоновой Марины Петровны на диссертационную работу Голякевича Александра Александровича «Разработка и применение комплексных активаторов серной вулканизации диеновых каучуков», 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.

Активаторы вулканизации являются одними из важных компонентов вулканизующих систем, без которых, в большинстве случаев, нельзя получить технически ценные вулканические структуры. В настоящее время в резиноперерабатываемой промышленности при производстве шин и резинотехнических изделий в качестве активатора серной вулканизации широко применяется оксид цинка. Несмотря на то, что оксид цинка признан лучшим активатором серной вулканизации, в последнее время возникает все больше беспокойств по его влиянию на окружающую среду и организм человека. Это связано с тем, что в процессе производства, эксплуатации, а также при постэксплуатационном хранении и утилизации резинотехнических изделий соединения цинка, попадая в окружающую среду, накапливаются в почве, водоёмах и оказывают негативное воздействие на экологию. В этой связи, одной из актуальных задач является разработка компонентов, позволяющих снизить содержания оксида цинка в рецептурах резиновых смесей без потери эксплуатационных характеристик получаемых материалов.

Таким образом, тема диссертации Голякевича Александра Александровича, посвящённая разработке комплексного активатора вулканизации с пониженным содержанием оксида цинка, и получению резин различного назначения с высокими техническими характеристиками, является актуальной.

Анализ содержания, оформления работы и ее завершенность.

Диссертационная работа, изложена на 140 страницах печатного текста, содержит 41 таблицу, 29 рисунков и оформлена в соответствии с требованиями, предъявляемыми при оформлении НИР (ГОСТ 7.32-2017) и представляет собой завершённое исследование. Структура диссертации логична и последовательна. Диссертационная работа включает введение, главу 1 – «Аналитический обзор», главу 2 – «Объекты и методы исследования», главу 3 – «Экспериментальная часть и обсуждение результатов», Заключения, Списка сокращений и условных обозначений, Списка литературы (180 наименований) и 4 приложения. В диссертации представлены результаты теоретических и экспериментальных исследований, которые содержат информацию для решения поставленных задач.

Во введении обоснована актуальность темы работы, поставлены её цели, методология, новизна и практическая значимость. Сформулированы основные положения, выносимые на защиту.

Первая глава представлена литературным обзором, в котором описаны современные представления о механизмах взаимодействия компонентов вулканизующей группы при формировании сшитой структуры эластомера в процессе вулканизации. Подробно рассмотрена роль оксида цинка как активатора вулканизации и его влияние на свойства получаемых эластомеров. Представлены результаты современных исследований, направленных на снижение содержания оксида цинка в рецептурах резиновых смесей. Проведён анализ публикаций, посвящённых использованию различных минеральных носителей с разветвлённой поверхностью в качестве модифицирующих наполнителей и носителей для функциональных компонентов. Рассмотрены методы математического моделирования, применяемые для создания сложных многокомпонентных систем и эластомерных материалов.

Во второй главе «Объекты и методы исследования» представлены технические показатели компонентов, применяемых при получении комплексного активатора вулканизации и описаны методы, используемые при

изучении их свойств. Приведены рецепты резиновых смесей; методики, используемые автором для изучения вулканизационных свойств резиновых смесей, а также упруго-прочностных и структурных характеристик вулканизатов; методы математической обработки экспериментальных данных.

В главе 3 обсуждаются результаты исследований, направленные на создание комплексного активатора вулканизации диеновых каучуков, обеспечивающего высокие вулканизационные показатели резиновых смесей и упруго-прочностных свойств их вулканизатов.

В первом разделе третьей главы представлены результаты исследования технических показателей минеральных носителей различной природы, а также их адсорбционных свойств. Особое внимание удалено влиянию модификатора бентонитовых глин (свободной натриевой соды), на катионнобменную ёмкость минерала и на свойства эластомеров, полученных в присутствии опытных активаторов вулканизации. С помощью симплекс-решётчатого плана Шеффе был проведён эксперимент по оптимизации состава комплексного активатора вулканизации и условий его синтеза. Установлен диапазон содержания компонентов, обеспечивающих наилучшие показатели свойств, получаемых вулканизатов.

Второй раздел посвящен исследованию влияния цинковых белил с различной площадью удельной поверхности на вулканизационные свойства резиновых смесей и эксплуатационных показателей резин полученных в присутствии комплексного активатора вулканизации, в сравнении с эталонными резинами, в которых в качестве активаторной группы применяли традиционную активаторную систему «цинковые белила (тех же марок): стеариновая кислота». Анализ вулканизационных характеристик и рассчитанных кинетических параметров процесса вулканизации, а также физико-механических показателей резин позволил сделать вывод о влиянии степени дисперсности белил в составе комплексного активатора вулканизации на кинетику процесса вулканизации. Установлено, что

наилучшие показатели достигаются при удельной площади поверхности цинковых белил $5,2 - 7,5 \text{ м}^2/\text{г}$.

В третьем разделе приведены результаты исследования влияния содержания стеариновой кислоты в составе комплексного активатора вулканизации на свойства резиновых смесей и их вулканизатов. Установлено, что применение стеариновой кислоты в составе опытных активаторов вулканизации позволяет сократить её содержание в рецептуре резиновых смесей без ухудшения их свойств и эксплуатационных показателей эластомеров.

В четвертом разделе осуществлена разработка математической модели прогноза свойств эластомеров в зависимости от условий получения комплексного активатора вулканизации, с применением современного метода-нейронного моделирования. Разработанная модель, построенная с использованием банка данных более чем 800 записей экспериментов, позволяет прогнозировать условия синтеза и определять оптимальное содержание компонентов комплексного активатора вулканизации в соответствии с требованиями к эксплуатационным характеристикам эластомерных композиций с погрешностью не более 13%.

Пятый раздел посвящён изготовлению опытно-промышленной партии комплексного активатора вулканизации. В промышленных условиях на предприятии ООО «Совтех», г. Воронеж, получена опытная партия под брендом «Вулкатив С-1-1». Автором проведены испытания по установлению влияния размера частиц комплексного активатора на свойства эластомерных композиций. Установлено, что размер частиц 0,5-1 мм является оптимальным и обеспечивает наилучший комплекс свойств резиновых смесей и вулканизатов на их основе.

Проведены испытания с оптимальным размером частиц в рецептурах резиновых смесей с различными классами ускорителей. Установлено, что в присутствии комплексного активатора вулканизации во всех опытных образцах упруго-прочностные показатели были выше чем у эталонных. Это

позволяет сделать вывод о том, что опытный активатор вулканизации позволяет заменить цинковые белила в различных промышленных рецептурах резиновых изделий и шин.

Проведены результаты испытаний комплексного активатора вулканизации в рецептурах промышленных резиновых смесей формовых и неформовых изделий, обкладки конвейерной ленты, протекторе легковой, грузовой и сельскохозяйственных шин. Отмечено, что показатели опытных резин соответствовали нормам контроля.

В заключении обобщены основные результаты исследований и представлены выводы по работе, они содержательны, имеют как научную, так и практическую значимость. Приведенные результаты и выводы диссертации свидетельствуют о достижении поставленной цели и решении сформулированных задач исследования.

Материал, представленный в автореферате, и опубликованные диссертантом научные публикации в полном объеме отражают основные положения диссертационной работы, соответствуют ее содержанию и задачам исследования, раскрывают положения научной новизны и практической значимости. Автореферат изложен в объеме, достаточном для понимания существа проведенных исследований и оформлен в соответствии с предъявляемыми требованиями..

Публикации по теме диссертации.

По результатам исследования опубликовано 6 статей в рецензируемых научных изданиях, в том числе 3 рекомендованных ВАК. Материалы диссертации обсуждались на всероссийских и международных конференциях.

Научная новизна исследований и полученных результатов.

Научная новизна заключается в разработке и обосновании подходов к выбору минеральных носителей и компонентов для синтеза комплексных активаторов вулканизации, обеспечивающего снижение содержания оксида цинка в рецептурах резиновых смесей без ухудшения свойств резиновых изделий,

полученных в их присутствии.

Впервые предложено использование в качестве минерального носителя бентонита с катионообменной ёмкостью не менее 150 мг экв./100 г и содержанием влаги не более 5%, что обеспечило высокий уровень эксплуатационных показателей резин.

Разработанная математическая модель «состав-свойство» на основе многослойного персептрана, позволяет прогнозировать упруго-прочностные характеристики резиновых смесей, и сократить время оптимизации состава в зависимости от требований к эксплуатационным показателям конечных изделий.

Проведена модификация методики входного контроля комплексного активатора вулканизации по основному веществу в пересчёте на содержание оксида цинка, учтено влияние пробоподготовки и обработки результатов, что позволяет разработать нормативную документацию на комплексный активатор вулканизации.

Основными результатами работы являются:

- предложен подход к созданию комплексного активатора вулканизации с пониженным содержанием оксида цинка методом твёрдофазного синтеза на поверхности минерального носителя с развитой поверхностью;
- с помощью метода планирования эксперимента выявлены оптимальные концентрации компонентов комплексного активатора вулканизации, позволяющие получать продукт в непылящей форме и обеспечивать высокие показатели свойств эластомеров, полученных в его присутствии;
- выявлено влияние дозировки стеариновой кислоты и удельной поверхности оксида цинка применяемых для синтеза комплексного активатора вулканизации, а также степени дисперсности комплексного активатора вулканизации на свойства эластомеров;
- применен нейросетевой подход для создания математической модели комплексного активатора вулканизации, позволяющая производить расчёты с погрешностью $\approx 7\%$

Значимость полученных автором диссертации результатов для теории и практики.

В условиях реального производства выпущена опытно-промышленная партия комплексного активатора вулканизации и проведены его производственные испытания на предприятиях: ОАО «Белшина», г Бобруйск; ООО «РПИ КурскПром», г. Курск; АО «Балоковорезинотехника» г. Балаково. Показано, что применение комплексного активатора вулканизации в рецептурах шинных резин и резинотехнических изделий обеспечивает стабильность их технических показателей и соответствует нормам контроля, что подтверждает значимость технологических и технических решений, представленных в работе для резиновой промышленности РФ.

Степень обоснованности и достоверности научных положений, выводов и рекомендаций, изложенных в диссертации, обеспечена применением научно-обоснованных подходов, аттестованных методик исследований, государственных стандартов и современных методов и средств измерения, использованием современных литературных источников. Научные положения, выводы и рекомендации, сформулированные в диссертации, подкреплены фактическими данными и наглядно представлены в приведенных таблицах и рисунках.

Достоверность полученных результатов диссертации базируется на логичном, методически обоснованном подходе к постановке и решению задач, а также успешном достижении цели исследований.

По диссертационной работе имеются **замечания**, в частности:

1. В конце раздела 3.3 автор делает вывод, что «...содержание 0,75-1,5 масс. ч. стеариновой кислоты в комплексном активаторе вулканизации, в пересчёте на 100 масс. ч. каучука, обеспечивает удовлетворительные свойства резиновых смесей», но не подводит итоги по анализу свойств вулканизатов, хотя согласно (табл. 3.9) значения содержания стеариновой кислоты 0,75-1,5 не отвечает лучшим показателям упруго-прочностных свойств.

2. В разделе 3.2 автор делает не очевидный вывод о том, что «...индукционный период эталонных смесей при увеличении $S_{уд}$ от 4,4 до 18,1 м²/г сокращается до 1,93 минуты. Таким образом, образцы с опытным АВ-к обладают большей устойчивостью к преждевременной вулканизации.» Хотя продолжительность индукционного периода у эталонных образцов при $S_{уд}$ 4,4 и 5,2 м²/г меньше чем у опытных (табл. 3.6).

3. В разделе 3.4 не указан на основе какой рецептуры изготавливались резины для получения математической модели на основе аппарата нейросетевого моделирования.

4. В пункте 3.5.2 представлены результаты исследований образования стеарата цинка, проведённых с помощью ИК – спектроскопии Фурье, но не отражены количественные показатели образованного стеарата и не вступившей в реакцию стеариновой кислоты.

5. В заключении указано «...что применение АВ-к в рецептуре шинных резин может обеспечивать снижение себестоимости резиновой смеси на ≈5%, а также упрощение технологии и сокращение режима смешения на ≈3%.», но в работе расчёты технико-экономических показателей не представлены.

6. В работе обосновывается снижение содержания оксида цинка в рецептурах резиновых смесей, что имеет важное экологическое значение. Однако отсутствует комплексная оценка экологического эффекта от применения нового комплексного активатора вулканизации.

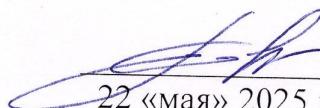
Отмеченные недостатки не являются принципиальными и не снижают ценности выполненного исследования.

Заключение.

Диссертационная работа Голякевича Александра Александровича «Разработка и применение комплексных активаторов серной вулканизации диеновых каучуков» является научно-квалификационной работой, в которой научно-обоснованы технические и технологические решения по созданию комплексного активатора вулканизации, обеспечивающего высокие физико-

механическими показатели эластомерных композиций шинных резин и резинотехнических изделий. По своей актуальности, научной новизне, уровню выполнения, объему, научной и практической значимости полученных результатов и личному вкладу автора соответствует критериям, установленным п. 9-14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842, а ее автор Голякевич Александр Александрович заслуживает присуждения степени кандидата технических наук по специальностям 2.6.11 - «Технология и переработка синтетических и природных полимеров и композитов».

Официальный оппонент доктор технических наук (02.00.06 – Высокомолекулярные соединения), доцент, директор Волжского политехнического института (филиал), Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Волгоградский государственный технический университет»



подпись

Спиридонова Марина Петровна

22 «мая» 2025 г.
Адрес Волжского политехнического института (филиал):
404121, г. Волжский, Волгоградская область ул. Энгельса, д. 42а.
Волжский политехнический институт (филиал), Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Волгоградский государственный технический университет», Тел. (8443) 38-10-49. E-mail: astra@volpi.ru
Адрес организации:

400005, Волгоград, пр. им. Ленина, 28.

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Волгоградский государственный технический университет». Тел.: (8442) 23-00-76. Эл. почта: rector@vstu.ru.

