

УТВЕРЖДАЮ

Первый проректор федерального
государственного бюджетного
образовательного учреждения

высшего образования «МИРЭА- Российский

технологический университет»,

д.х.н., профессор Прокопов Н.И.



«22» мая 2025 г.

ОТЗЫВ

ведущей организации – федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «МИРЭА - Российский технологический университет» на диссертацию Голякевича Александра Александровича «Разработка и применение комплексных активаторов серной вулканизации диеновых каучуков», представленную на соискание учёной степени кандидата технических наук по научной специальности 2.6.11. «Технология и переработка синтетических и природных полимеров и композитов»

Актуальность темы диссертационной работы.

На сегодняшний день для создания экологически безопасных резин особую актуальность приобретают исследования, направленные на минимизацию использования токсичных компонентов, в том числе и оксида цинка (цинковых белил), традиционно применяемого в качестве активатора серной вулканизации. Отказаться полностью от оксида цинка без ухудшения структурных параметров и свойств эластомеров при использовании серной вулканизации невозможно, поэтому ведутся работы по оптимизации рецептур и снижению концентрации оксида цинка в резиновых композициях до минимально эффективной дозировки, либо полной замены на альтернативные цинкосодержащие соединения, характеризующиеся сопоставимой активирующей способностью при меньшем вредном воздействии на окружающую среду. Массовое внедрение таких продуктов осложнено трудоёмкостью их синтеза, а также неудобной выпускной

формой, осложняющей развеску и дозирование в условиях реального производства.

В этой связи тема диссертации Голякевича Александра Александровича, посвящённая разработке комплексного активатора вулканизации с пониженным содержанием оксида цинка и исследованию возможности его применения в резинах шин и резинотехнических изделий с высокими эксплуатационными свойствами является актуальной.

Анализ содержания, оформления работы и ее завершенность.
Диссертационная работа содержит все необходимые разделы, отражающие суть проведённых исследований, работа изложена на 140 страницах машинописного текста, содержит 41 таблицу, 29 рисунков и представляет собой завершённое исследование. Состоит из введения, трёх глав, заключения, списка сокращений и условных обозначений, списка литературы (180 наименований) 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, научная новизна и практическая значимость; сформулированы положения, выносимые на защиту, а также содержатся основные сведения об аprobации работы на научных конференциях и публикациях по теме диссертации.

В аналитическом обзоре представлены современные представления о механизмах образования сетчатой структуры эластомеров при серной вулканизации в присутствии активатора вулканизации - оксида цинка и соактиватора - стеариновой кислоты. Приведены примеры образующихся комплексов вулканизующей группы и их влияние на свойства получаемых резиновых смесей и вулканизаторов.

Обобщены основные подходы к снижению содержания оксида цинка в резиновых смесях, представлены результаты исследований отечественных и

зарубежных учёных по созданию цинкосодержащих компонентов, полученных с использованием инертных минеральных носителей, позволяющих изготавливать резины без ухудшения эксплуатационных свойств. Проанализирован опыт применения методов математического моделирования при разработке композиционных материалов.

Во второй главе диссертационной работы представлены объекты и методы исследования. В качестве компонентов, применяемых при синтезе комплексного активатора вулканизации выбраны: алюмосиликаты - бентонитовые глины различных марок, а также диатомит и диоксид кремния (белая сажа). Представлены технические характеристики применяемых цинковых белил с различной площадью удельной поверхности и стеариновой кислоты. Приведены рецептуры резин и технические характеристики их компонентов.

Автором использованы современные методы исследования характеристик минеральных носителей; вулканизационных, упруго-прочностных и структурных свойств резиновых смесей и вулканизаторов. Описаны применяемые методы планирования эксперимента и математической обработки результатов эксперимента.

Глава 3 состоит из пяти разделов, в которых представлены результаты исследований по получению комплексного активатора вулканизации и его испытаниям в рецептурах опытных и промышленных резиновых смесей, а также применению математического моделирования при прогнозировании свойств резин в зависимости от состава и условий получения активатора вулканизации.

В работе приведены результаты исследований свойств минеральных носителей, влияющих на получение комплексного активатора вулканизации, таких как: содержание летучих, фракционный состав, оценена их сорбционная способность по ёмкости катионного обмена и показателю масляного числа. Методом симплекс-решетчатого планирования

эксперимента проведена оптимизация состава комплексного активатора вулканизации. Исходя из результатов испытаний полученного комплексного активатора вулканизации по влиянию на упруго-прочностные свойства вулканизатов на его основе, обоснован выбор типа и марки минерального носителя.

Изучено влияние цинковых белил с различной площадью удельной поверхности в составе комплексного активатора вулканизации на вулканизационные свойства резиновых смесей и упруго-прочностные показатели резин в сравнении с эталонными композициями, полученными в присутствии цинковых белил тех же марок. Изучено влияние концентрации стеариновой кислоты в комплексном активаторе вулканизации на свойства вулканизатов. Проведённые исследования позволили соискателю сделать вывод о целесообразности применения цинковых белил с $S_{уд}=5,2 - 7,5 \text{ м}^2/\text{г}$ и по содержанию стеариновой кислоты в комплексном активаторе вулканизации в количестве 0,75-1,5 масс. ч. в пересчёте на 100 масс. ч. каучука, обеспечивающих лучшие вулканизационные характеристики резиновых смесей и высокие физико-механические показатели опытных резин.

Анализ выборки из более 800 результатов экспериментов позволил установить существование нелинейной взаимосвязи условий синтеза и концентраций компонентов комплексного активатора вулканизации со свойствами получаемых эластомеров. Применение математического моделирования на основе нейросетевого аппарата с алгоритмом оптимизации Adam, позволило получить математическую модель с погрешность не превышающей 13%.

В промышленных условиях, согласно рекомендованного состава, изготовлена опытно-промышленная партия с пониженным содержанием оксида цинка (1,25 масс. ч. на 100 масс. ч каучука). Изучено влияние дисперсности комплексного активатора вулканизации на свойства резиновых

смесей, а также подтверждена его эффективность в рецептурах резин с различными серно-ускорительными системами. Установлено, что в вулканизатах, полученных в присутствии комплексного активатора вулканизации при всех исследуемых типах ускорителей содержание свободной серы было меньше, чем в эталонных (с цинковыми белилами и стеариновой кислотой).

Промышленная апробация комплексного активатора вулканизации проведена в рецептурах резин для формовых и неформовых изделий, обкладки конвейерной ленты, а также в протекторах легковой, грузовой и сельскохозяйственной шин. Показатели опытных резин не уступали нормам контроля промышленных рецептур.

В заключении обобщены результаты исследований и сформулированы выводы на основе полученных результатов.

Значимость для науки результатов диссертационных исследований, полученных автором.

Установлено что при получении комплексного активатора вулканизации со сниженным содержанием оксида цинка на процесс формирования конечных свойств эластомеров влияет тип минерального носителя, а именно - его сорбционные свойства. Установлено, что ёмкость катионного обмен, должна быть не менее 150 мг-экв./100 г, показано негативное влияние содержания свободной кальцинированной соды в выбранных марках бентонитовых глин на упруго-прочностные свойства эластомеров.

Определены условия синтеза и концентрации компонентов комплексного активатора вулканизации, обеспечивающие его получение в не пылящей форме и позволяющие изготавливать резины с высокими эксплуатационными показателями.

Показано влияние удельной поверхности оксида цинка и содержания стеариновой кислоты в составе комплексного активатора вулканизации на вулканизационные и механические свойства резин.

Установлено, что в процессе синтеза комплексного активатора вулканизации происходит образование стеарата цинка, присутствие которого совместно со стеариновой кислотой способствует улучшению диспергирования компонентов рецептуры резиновых смесей и ускорителей вулканизации. Показано, что в присутствии нового активатора сокращается содержание свободной серы и увеличивается плотность сшивки вулканизатов.

Практическая значимость результатов диссертационных исследований, полученных автором.

Практическая значимость диссертационной работы заключается в следующем:

- новый комплексный активатор вулканизации при применении в рецептурах резин позволяет снизить использование оксида цинка и его негативное влияние на окружающую среду;
- новая методика пробоподготовки комплексного активатора вулканизации при входном контроле продукта по содержанию основного вещества (оксида цинка), с учётом параметров комплексометрического титрования (образование труднорастворимых комплексов) позволяет использовать имеющуюся лабораторную базу предприятий шинной и резинотехнической промышленности;
- использование комплексного активатора вулканизации в рецептурах резин позволяет увеличить скорость вулканизации на $\approx 25\%$, прочность на $\approx 5-9\%$, относительное удлинение при разрыве – на $\approx 20\%$.

Разработанный активатор вулканизации прошел промышленную апробацию в рецептурах резин на предприятиях: ОАО «Белшина», г Бобруйск; ООО «РГИ КурскПром», г. Курск; АО «Балоковорезинотехника»

г. Балаково и внедрён в рецептуру беговой части протектора сельскохозяйственной шины, а также рекомендован к внедрению в технологический регламенты производства формовых резиновых изделий. Показано, что применение комплексного активатора вулканизации в рецептурах шинных резин и резинотехнических изделий обеспечивает высокие показатели технических свойств резин и соответствует нормам контроля.

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

В то же время по работе имеется ряд вопросов и замечаний

1. На стр. 8. «Показано, что применение комплексного активатора вулканизации обеспечивает улучшение вулканизационных свойств резиновых смесей при обеспечении требуемого уровня физико-механических показателей резин: скорость вулканизации увеличивалась на $\approx 25\%$ при незначительном сокращении индукционного периода, прочность возрастала на $\approx 5-9\%$, относительное удлинение при разрыве – на $\approx 20\%$ ». Некорректно говорить о незначительном сокращении индукционного периода и не давать численные значения.

2. Стр.52. Почему были использованы разные режимы смешения для эталонной и опытных смесей? Этот параметр должен быть одинаковым для корректности сравнения.

3. Какая функция использована при нейросетевом моделировании?
Какой метод оптимизации применяли?

4. Нет оценки физико-механических показателей резин в динамических условиях, хотя большинство РТИ работают именно в динамическом режиме нагружения.

5. Стр.8. Практическая значимость работы. «Разработаны технические решения получения активатора вулканизации с пониженным содержанием оксида цинка на основе минерального носителя с катионообменной ёмкостью 150 мг экв./ 100 г для применения в производстве шин и резинотехнических изделий широкого назначения.» Разве активатор на основе минерального носителя? Он на основе оксида цинка.

Однако указанные недостатки не снижают общего положительного впечатления от диссертационной работы Голякевича А. А.

Диссертационная работа Голякевича Александра Александровича на тему «Разработка и применение комплексных активаторов серной вулканизации диеновых каучуков» является завершенной квалификационной работой, в которой решена важная научно-техническая задача расширения сырьевой базы для производства шин и резинотехнических изделий с улучшенными техническими характеристиками с акцентом на экологию и на снижение себестоимости изделий, а также предложены технические решения по прогнозированию свойств резин на основе методов математического моделирования. По своей актуальности, научной новизне и практической значимости она отвечает требованиям п. 9-14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842 с изменениями по постановлению Правительства РФ от 11.09.2021 г., предъявляемым к кандидатским диссертациям.

Считаем, что соискатель Голякевич Александр Александрович заслуживает присуждения ученой степени кандидата технических наук по специальности 2.6.11. «Технология и переработка синтетических и природных полимеров и композитов». Диссертационная работа, доклад соискателя и проект отзыва были обсуждены и одобрены на заседании

кафедры химии и технологии переработки эластомеров имени Кошелева
Ф.Ф. ФГБОУ ВО «МИРЭА - Российский технологический университет»,
протокол № 10 от 22 мая 2025 г.

И.о.заведующего
кафедрой химии и технологии
переработки эластомеров имени Кошелева Ф.Ф.
ФГБОУ ВО РТУ МИРЭА, д.т.н. (специальность
05.17.06 - Технология и переработка полимеров
и композитов), профессор

Л. Р. Люсова

Подпись заверяю, печать

Подпись руки Люсовой Л. Р.

Специалист по кадрам
удостоверяю управления кадров

Чернышева В.Г.

