

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 КАНДИДАТА НАУК

аттестационное дело № _____

решение диссертационного совета от 25 июня 2025 г. № 17

О присуждении **Голякевичу Александру Александровичу**, гражданину РФ, ученой степени кандидата технических наук.

Диссертация «Разработка и применение комплексных активаторов серной вулканизации диеновых каучуков» по специальности 2.6.11.Технология и переработка синтетических и природных полимеров и композитов принята к защите 25 апреля 2025 г., протокол № 15, 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 Голякевич Александр Александрович 1995 года рождения, в 2017 г. окончил федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Воронежский государственный университет инженерных технологий» с присвоением квалификации бакалавр по направлению 18.03.01 - «Химическая технология», в 2019 г. окончил магистратуру в этом же вузе с присвоением квалификации магистр по направлению 18.04.01 - «Химическая технология».

– с 2018 по 2021 работал в должности начальника бюро ТНБ Публичное акционерное общество «Воронежское акционерное самолётостроительное общество»

– с 2021 по 2024 год обучался в очной аспирантуре на кафедре «Технологии органических соединений, переработки полимеров и техносферной безопасности» ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет инженерных технологий» (с 20.10.2023 и по настоящее время кафедра технологии органических соединений и переработки полимеров) по направлению 18.06.01 - Химическая технология, направленность подготовки «Технология и переработка синтетических и природных полимеров и композитов».

В настоящее время работает старшим преподавателем кафедры технологии органических соединений и переработки полимеров ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет инженерных технологий».

Диссертация выполнена на кафедре технологии органических соединений и переработки полимеров ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет инженерных технологий, Министерство науки и высшего образования Российской Федерации.

Научный руководитель – 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:

Беляев Павел Серафимович доктор технических наук, профессор кафедры «Материалы и технология» ФГБОУ ВО «Тамбовский государственный технический университет»

Спиридонова Марина Петровна доктор технических наук, директора, профессор кафедры «Химической технологии полимеров и промышленной экологии» Волжский политехнический институт (филиал) ФГБОУ ВО «Волгоградский государственный технический университет», дали положительные отзывы на диссертацию.

Ведущая организация – федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «МИРЭА - Российский технологический университет», г. Москва, в своем положительном отзыве, заверенным Прокоповым Николаем Ивановичем, доктором технических наук, профессором, первым проректором ФГБОУ ВО «МИРЭА-Российский технологический университет»; подписанном и.о. заведующего кафедрой химии и технологии переработки эластомеров имени Кошелева Ф.Ф. доктором технических наук, профессора Люсовой Людмилой Ромуальдовной, указали, что диссертационная работа Голякевича Александра Александровича представляет собой завершённое научное исследование, направленное на решение актуальной 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.

Соискатель имеет 25 опубликованных работ по теме диссертации, из них в изданиях ВАК РФ опубликовано 3 статьи (общий объем 6,28 усл. п. л., авторский вклад соискателя составляет 4,7 усл. п. л.).

Наиболее значимые работы по теме диссертации:

1. Карманова О.В., Голякевич А.А., Шашок Ж.С., Лешкевич А.В., Сафонов К.Д. Влияние дисперсности комплексного активатора вулканизации на свойства резиновых смесей и резин. Вестник ВГУИТ. 2024; 86(4): 207-214. <https://doi.org/10.20914/2310-1202-2024-4>.

2. Разработка математической модели прогнозирования физико-механических свойств резин при введении комплексного активатора вулканизации / С. Г. Тихомиров, О. В. Карманова, М. Е. Семенов, Полуэктов Д. С., Голякевич А. А. // Теоретические основы химической технологии. – 2024. – Т. 58, № 6. – С. 740-749. – DOI 10.31857/S0040357124060069. / Development

of a Mathematical Model for Predicting the Physical and Mechanical Properties of Rubber When Introducing a Complex Vulcanization Activator / S. G. Tikhomirov, O. V. Karmanova, M. E. Semenov, D. S. Poluectov A. A. Golyakevich // Theoretical Foundations of Chemical Engineering. – 2024. – Vol. 58, No. 6. – P. 1991-1998. – DOI 10.1134/S0040579525601037.

3. Голякевич А.А Исследование влияния поверхности оксида цинка на вулканизацию полидиенов // Вестник ВГУИТ. 2025. Т. 87. № 1. С. 201–207. doi:10.20914/2310-1202-2025-1-201-207.

На диссертацию и автореферат поступили 11 отзывов, все отзывы положительные: **Редина Л. В.** – д.т.н., профессор кафедры «Химии и технологии полимерных материалов и нанокompозитов» ФГБОУ ВО «Российский государственный университет им. А. Н. Косыгина (Технологии. Дизайн. Искусство)»; **Кольцов Н. И.** – д.х.н., заведующий кафедрой «Физической химии и высокомолекулярных соединений», ФГБОУ ВО «Чувашский государственный университет им. И. Н. Ульянова»; **Прокопчук Н.Р.** – д.х.н., профессор, член-корреспондент Национальной академии наук Беларуси, заслуженный деятель науки Республики Беларусь, профессор кафедры «Полимерных материалов» УО «Белорусский государственный технологический университет» и **Шашок Ж. С.** – д.т.н., профессор кафедры «Полимерных материалов» УО «Белорусский государственный технологический университет»; **Панов Ю.Т.** – д.т.н., профессор, заведующий кафедрой «Химическая технология» ФГБОУ ВО «Владимирский государственный университет имени Александра Григорьевича и Николая Григорьевича Столетовых»; **Шилов И. Б.** – к.х.н., доцент кафедры «Химии и технологии переработки полимеров» ФГБОУ ВО «Вятский государственный университет»; **Насыров И. Ш.** – к.х.н., советник директора по производству изопрена и синтетических каучуков, Акционерное общество «Стерлитамакский нефтехимический завод» (АО «СНХЗ»); **Меньшутина Н. В.** – д.т.н., заведующий кафедрой «Химического и фармацевтического инжиниринга» ФГБОУ ВО

«Российский химико-технологический университет (РХТУ) им. Д. И. Менделеева; **Третьякова Н. А.** - д.т.н. руководитель проектов Центра НИОКР «Нефтехимия и полимеры», ООО «Газпромнефть - Промышленные инновации»; **Тужиков О. О.** - д.т.н. заведующий кафедрой «Общая и неорганическая химия» ФГБОУ «Волгоградский государственный технический университет»; **Игуменова Т. И.** – к.т.н., директор Воронежского филиала Федерального Государственного бюджетного учреждения "Ордена Ленина и ордена Трудового Красного Знамени «Научно-исследовательский институт синтетического каучука» им. академика С.В. Лебедева; **Ворончихин В.Д.** – д.т.н., заведующий кафедрой химической технологии твердых ракетных топлив, нефтепродуктов и полимерных композиций ФГБОУ ВО «Сибирский государственный университет науки и технологий имени академика М.Ф. Решетнева».

Содержание критических замечаний, содержащихся в отзывах, сводится к следующему: при интерпретации модели «состав : свойство» непонятно каким образом был определен диапазон оптимального состава и условий синтеза. Обсуждается роль бентонитовой глины как носителя в комплексном активаторе вулканизации, но не полностью раскрыт механизм её влияния на процесс вулканизации и структуру вулканизата. В тексте автореферата имеются опечатки; в работе представлены результаты расчёта констант скорости вулканизации на различных этапах, но не обоснован механизм вулканизации в присутствии комплексного активатора вулканизации. Автор утверждает об улучшении перерабатываемости резиновых смесей в присутствии комплексного активатора вулканизации, но в работе не представлены результаты реологических и пласто-эластических результатов испытаний резиновых смесей; в полученных результатах вулканизационных свойств резиновых смесей время индукционного периода меньше, чем у эталона, что не всегда является преимуществом, например, в толстостенных изделиях. В работе не уделено внимание возможным технологическим приемам по увеличению времени индукционного периода вулканизации в резиновых смесях; не представлены

данные, подтверждающие технико-экономические преимущества, применяемого комплексного активатора вулканизации; в диссертационной работе было бы интересно рассмотреть применение более дисперсных наполнителей в составе комплексного активатора вулканизации; на стр.3 есть предложение «Таким образом, существует острая необходимость по сокращению оксидов цинка в рецептурах резиновых смесей путём его замены на деривативы с высокой функциональной активностью по отношению к компонентам вулканизирующей группы». Уместно ли здесь использование термина «деривативы»?; подбор оптимального состава комплексного активатора и условий его синтеза проводились по результатам оценки свойств резиновой смеси по сравнению с эталонной смесью. В этой части работы, вплоть до стр.16, не понятно, на какой резиновой смеси проводились опыты; на странице 9 автореферата указан оптимальный диапазон состава и условий синтеза. Во всем исследуемом диапазоне наблюдаются одинаковые характеристики конечного продукта? Если нет, то по какому критерию данные параметры считаются оптимальными; выбор минерального носителя для комплексного активатора вулканизации «произведен на основе параметров, отражающих их способность к адсорбции других веществ». Почему исключена из дальнейших исследований белая сажа, для которой получено самое высокое значение масляного числа (табл. 1)?; в автореферате отсутствует информация о рецептурах резиновых смесей с указанием использованных типов каучуков. В автореферате не приводятся примеры синтеза модифицированных активаторов, что усложняет понимания проведенных синтетических работ; в автореферате нет упоминания и краткого описания, по существу, заявленной новой методики входного контроля параметров качества разработанного активатора вулканизации на минеральном носителе; в автореферате отмечается отсутствие данных о вредности, опасности или токсичности разработанных активаторов вулканизации в сравнении с традиционно используемыми.

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 комплексный активатор серной вулканизации диеновых каучуков, применение которого в резиновых смесях позволяет обеспечить их высокие эксплуатационные характеристики, упруго-прочностные свойства эластомеров и снизить содержание токсичного оксида цинка в резиновых изделиях;

новая методика прогнозирования упруго-прочностных свойств резин в зависимости от состава применяемого активатора вулканизации и температуры его синтеза с использованием математической модели «состав-свойство» на основе аппарата искусственных нейронных сетей;

предложены и научно обоснованы подходы к выбору минерального носителя для синтеза комплексного активатора вулканизации. По результатам исследования сорбционных свойств алюмосиликатов и кремнезёмов предложено применение бентонита с катионообменной ёмкостью не менее 150 мг экв./100 г и содержанием влаги не более 5 % в качестве минеральной основы комплексного активатора вулканизации;

доказана перспективность использования комплексного активатора вулканизации оптимизированного состава (оксид цинка – 29-45 масс. %; бентонит – 35-45 масс. %), синтезированного при 80-100°C, по результатам исследования вулканизационных свойств резиновых смесей и физико-механических показателей резин с его участием;

Новые понятия **не вводились**.

Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что:

доказаны и обоснованы подходы к созданию комплексного активатора вулканизации из оксида цинка и стеариновой кислоты на минеральном носителе и его участие в формировании пространственной сетки вулканизатов, обеспечивающие улучшение кинетических параметров вулканизации и упруго-прочностных свойств резин. Обоснован выбор минерального носителя по результатам исследования сорбционных свойств алюмосиликатов и кремнезёмов и предложено применение бентонита с катионообменной ёмкостью не менее 150 мг экв./100 г и содержанием влаги не более 5 % в качестве минеральной основы комплексного активатора вулканизации.

применительно к проблематике диссертации результативно (эффективно, то есть с получением обладающих новизной результатов) использован комплекс существующих базовых методов исследования, в т.ч. численных методов, позволяющих обосновать условия получения комплексного активатора вулканизации и резиновых смесей с его участием; использован показатель катионообменной ёмкости для обоснования выбора минерального носителя, применяемого в синтезе комплексного активатора вулканизации, и его влияния на процесс образования пространственной сетки вулканизатов;

изложены аргументы по выбору компонентов комплексного активатора вулканизации с учётом их химического строения, морфологии, сорбционной способности и влияния на вулканизационные свойства резиновых смесей и упруго-прочностных показатели эластомеров;

раскрыты проблемы, и сформулированы условия получения комплексного активатора вулканизации в непылящей форме с заданным размером частиц для получения вулканизатов с улучшенными эксплуатационными свойствами;

изучены факторы, оказывающие влияние на вулканизационные свойства резиновых смесей, физико-механические показатели вулканизатов и

формирование их пространственной структуры в присутствии комплексного активатора вулканизации;

проведена модернизация рецептуры комплексного активатора вулканизации с применением математической модели на основе аппарата искусственных нейронных сетей, применение которой позволяет прогнозировать свойства резин при изменении состава и режима синтеза комплексного активатора вулканизации.

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

разработаны и внедрены рецептуры и параметры твёрдофазного синтеза комплексного активатора вулканизации с пониженным содержанием оксида цинка, предназначенного для замены одновременно двух компонентов вулканизирующей группы (цинковых белил и стеариновой кислоты) при производстве шин и резинотехнических изделий широкого назначения; новая методика входного контроля по показателю основного вещества. Разработанный комплексный активатор вулканизации выпущен опытной партией на предприятии ООО «Совтех» (г. Воронеж) и проведены его производственные испытания в рецептурах резиновых смесей на предприятиях: ОАО «Белшина», г. Бобруйск; ООО «РПИ КурскПром», г. Курск;

определены перспективы практического применения разработанного комплексного активатора вулканизации с пониженным содержанием оксида цинка для производства легковых, грузовых, сельскохозяйственных шин, формовых и неформовых изделий, конвейерных лент и других резинотехнических изделий, в том числе при его использовании совместно с различными ускорителями вулканизации;

создан комплекс практических рекомендаций по применению комплексного активатора вулканизации в рецептурах резин с различными ускорителями, обеспечивающий улучшение вулканизационных свойств резиновых смесей при обеспечении уровня физико-механических показателей резин.

представлены

направления совершенствования технологии получения комплексных активаторов вулканизации, а также резиновых изделий при их использовании, обеспечивающие снижение содержания оксида цинка в окружающей среде (при изготовлении, эксплуатации и постэксплуатационном хранении резиновых изделий);

перспективы снижения расхода сырья и энергозатрат при резиносмешении и вулканизации, благодаря сокращению их продолжительности;

направление по улучшению технических свойств резинотехнических изделий и пневматических шин.

Оценка достоверности результатов исследования выявила, что экспериментальные **результаты получены** с использованием современного комплекса методов исследования компонентов комплексного активатора вулканизации, резиновых смесей и вулканизатов на сертифицированном оборудовании с высоким уровнем точности измерений, в том числе для оценки свойств резиновых смесей использовали: вискозиметр «Mooney MV-2000» (ГОСТ 10722-76), реометр «MDR-2000» (ф. Alpha Technologies) (ГОСТ 12535-84). Обработка результатов экспериментов осуществлена с помощью современных информационных и программных средств: для оцифровки реограмм использовали программное обеспечение «GetData Graph Digitizer», для расчёта констант скорости - «Vulcanization 1.0», моделирование осуществлено с помощью нейронной сети - использовался вариант градиентного спуска – Adam, на значительной выборке экспериментальных данных проводили статистическую обработку в программном пакете «STATISTICA», что позволило обеспечить воспроизводимость и погрешность <5%;

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 разработки активаторов вулканизации и методов по снижению содержания оксида цинка в рецептурах эластомеров;

использовано сравнение результатов эксперимента, полученных с применением авторских методов, с данными 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 на 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. Вы употребляете термин комплексный активатор вулканизации, за счёт чего образуется комплекс?
2. Каков критерий оптимизации?
3. Какими методами пользовались при определении показателей свойств компонентов?
4. В таблице (слайд 22) что означает величина ϵ , выраженная в процентах?

5. Уверены ли вы, что при температуре 80°C при синтезе не образуются стеараты цинка?
6. Как проводилась модификация бентонитовых глин?
7. Чем модифицированные марки бентонита хуже немодифицированных при использовании в составе комплексного активатора вулканизации?
8. Какой метод оптимизации использовался при построении математической модели?
9. Как анализировали полученные результаты математического моделирования?
10. С чем связано увеличение упруго-прочностных свойств при использовании комплексного активатора вулканизации с $S_{уд}$ от 4,4 до 7,5 м²/г, а затем плавное снижение значений показателей (слайд 19)?
11. В диссертации сделаны заключения об увеличении прочности при растяжении резин на ≈5-9%, сокращении продолжительности смещения на ≈3%. Эффект незначительный. Полученные значения не являются ли статистической погрешностью?
12. Почему сделан автором вывод о требовании по содержанию влаги в минеральном носителе не более 5%, а не другое значение?
13. Какой эффект обеспечивается при снижении продолжительности приготовления смеси на 3%?
14. За счёт каких явлений на поверхности бентонита происходит образование активатора вулканизации?
15. Чем отличались марки бентонита, применяемые в диссертационной работе?
16. В таблице (слайд 22) приведены значения относительного удлинения при разрыве с двумя знаками после запятой, эти цифры значащие?
17. Индукционный период вулканизации образцов отличается на десятые и сотые доли минуты? Принципиальна ли такая точность при оценке данного параметра?

18. До какого критического значения можно снижать содержание оксида цинка в получаемой композиции?

19. Для каких резин можно применять комплексный активатор вулканизации?

Соискатель Голякевич А. А. ответил на задаваемые ему в ходе заседания вопросы и привел собственную аргументацию.

1. Комплекс как химическое соединение при синтезе комплексного активатора вулканизации не образуется. Термин комплекс в данной работе имеет значение «сложный» или смесь из нескольких компонентов.

2 Критерием оптимизации являлась минимизация содержания оксида цинка в комплексном активаторе вулканизации при сохранении свойств эластомеров с его участием.

3. Для определения физико-химических показателей компонентов применяли титриметрические методы анализа.

4. Величина ϵ - это относительное удлинение при разрыве, измеряется в %.

5. При температуре синтеза комплексного активатора вулканизации образуются стеараты цинка, что подтверждено данными ИК-спектроскопии. Результаты представлены в диссертационной работе.

6. Модификация бентонитовых глин не проводилась. Использовались коммерческие бентонитовые порошки, модифицированные кальцинированной содой в промышленных условиях производителем.

7. Модифицированные бентониты отличались повышенным содержанием сорбционной влаги, а также содержанием свободной соды. Влага в процессе вулканизации может испаряться, а сода разлагается при повышенных температурах с выделением углекислого газа, что может приводить к возникновению дефектов в вулканизатах.

8. Для моделирования применяли многослойный персептрон. Для оптимизации параметров использован алгоритм градиентного спуска, метод Adam.

9. Анализ полученных поверхностей функций отклика проводили графоаналитическим методом.

10. Увеличение прочности связано с образованием оптимального количества узлов поперечных связей при использовании цинковых белил с $S_{уд} = 5,2 - 7,5 \text{ м}^2/\text{г}$. Ухудшение упруго-прочностных свойств связано с образованием агломератов оксида цинка с увеличением его геометрической удельной поверхности и возрастанием поверхностной энергии частиц.

11. Экспериментальные данные обрабатывались статистическими методами, результаты расчетов находились в доверительном интервале.

12. Вывод о целесообразности использования бентонита с содержанием влаги не более 5% сделан на основе данных физико-механических испытаний вулканизатов с комплексными активаторами вулканизации, полученными на различных минеральных носителях.

13. Снижение времени резиносмещения позволяет сократить продолжительность процесса, следовательно, снизить расход потребляемой электроэнергии.

14. Синтез происходит на поверхности бентонитовой глины за счёт адсорбции компонентов.

15. Сорбционными свойствами и ёмкостью катионного обмена.

16. Цифры можно считать незначущими.

17. Время начала подвулканизации имеет принципиальное значение при изготовлении резиновых смесей, заготовок и вулканизации, особенно толстостенных изделий, чтобы избежать скорчинг.

18. При анализе поверхностей функций отклика установлено, что минимальное содержание оксида цинка в составе комплексного активатора вулканизации для обеспечения высоких показателей свойств составляет не менее 29 масс. ч.

19. Комплексный активатор вулканизации можно применять для широкого ассортимента резин шин и резинотехнических изделий.

