

## **ОТЗЫВ**

официального оппонента Ворончихина Василия Дмитриевича, доктора технических наук, доцента, заведующего кафедрой химической технологии твердых ракетных топлив, нефтепродуктов и полимерных композиций ФГБОУ ВО «Сибирский государственный университет науки и технологий имени академика М.Ф. Решетнева» на диссертационную работу Шехавцовой Татьяны Николаевны «Получение низкомолекулярных полимеров термоокислительной деструкцией диеновых каучуков», представленной на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 2.6.11 «Технология и переработка синтетических и природных полимеров и композитов»

### **Актуальность темы**

Разработка эффективных и экономически выгодных технологий переработки некондиционных полимерных материалов позволяет решить задачи снижения антропогенной нагрузки на окружающую среду. Карбоцепные каучуки, являясь крупнотоннажными полимерами, применяются при изготовлении широкого спектра изделий бытового и промышленного назначения. Как следствие, рациональное использование отходов их производства занимает особую роль в экономике замкнутого цикла предприятий нефтехимической отрасли. При этом совершенствование методов переработки и модификации эластомерных материалов является приоритетной задачей, т.к. обеспечивает возможность получения большого ассортимента различных товарных продуктов.

В диссертационной работе Шехавцовой Т.Н. проанализированы современные химические методы утилизации полимерных материалов. Особое внимание автор уделил процессу жидкофазной термоокислительной деструкции в присутствии кислорода воздуха и радикальных инициаторов, т.к. данный метод позволяет синтезировать низкомолекулярные функциональные полимеры для их применения при производстве шин, РТИ и защитно-декоративных покрытий.

## **Анализ содержания работы и ее завершенности**

Представленная на отзыв диссертационная работа соответствует требованиям, установленным ВАК РФ, и изложена на 183 машинописных страницах и включает 52 рисунка, 24 таблицы, 210 наименований литературных источников, 6 приложений.

Работа состоит из списка сокращений и условных обозначений, введения, литературного обзора, описания объектов и методов исследования, изложения основных результатов и их обсуждения, выводов, списка использованных источников и приложений.

**Во введении** автором аргументирована актуальность выбранной темы диссертационной работы, определены цель исследования и задачи, решаемые для её достижения, представлены используемая методология, научная новизна и практическая значимость выполненной работы. Представлены основные положения диссертационного исследования, выносимые на защиту.

**В первой главе** диссертационной работы был проведен анализ отечественной и зарубежной научно-технической и патентной литературы, посвященной классификации, механизмам и специфике процессов деструкции карбоцепных полимеров, включая эластомерные материалы.

Автором отмечается, что контролируемая деструкция является эффективным способом получения функционализированных низкомолекулярных полимеров. Особое внимание в аналитическом обзоре уделено перспективному методу жидкофазной термоокислительной деструкции, осуществляемой в присутствии кислорода воздуха и радикальных инициаторов. Данный метод способствует проведению процесса в «мягких» условиях и обеспечивает возможность контроля за молекулярно-массовым распределением и функциональностью получаемых олигомеров.

Образующиеся функционализированные олигомеры, обладают уникальной структурой и заданными свойствами, широко применяются в различных отраслях промышленности. В аналитическом обзоре автором

представлен анализ возможности применения низкомолекулярных полимеров в составе эластомерных материалов, а также рассмотрены математические модели процессов деструкции полимерных материалов в растворе.

**Во второй главе** представлены характеристики исходных веществ и эластомеров, подвергаемых деструкции, а также подробно изложены используемые методики исследований. В данной главе описаны способы получения иницирующих агентов, особенности проведения процесса деструкции в лабораторных и производственных условиях, методика пропитки древесины полученными деструктированными полимерами, а также технологические подходы к изготовлению резиновых смесей.

**В третьей главе,** содержащей семь разделов, представлены результаты экспериментов и их обсуждение.

На основании данных УФ- и ИК-спектроскопии определён характер взаимодействия компонентов иницирующих систем с полимерными цепями. С помощью хромато-масс-спектрометрического анализа определены состав и структурные особенности продуктов окисления низкомолекулярных соединений, применяемых при термоокислительном процессе в отсутствие каучуков. Проведено изучение специфики термоокислительной деструкции диеновых каучуков, а также исследованы условия синтеза низкомолекулярных полимеров из бутадиеновых, изопреновых и бутадиен-нитрильных каучуков различных марок.

Определены основные параметры, влияющие на регулирование молекулярной массы, молекулярно-массового распределения и содержания функциональных групп в продуктах целевого назначения.

Обязанностью работы является проведение ряда опытов в условиях опытного производства ВФ ФГБУ «НИИСК», что позволило автору сформулировать рекомендации по разработке принципиальной технологической схеме процесса.

В работе приведены результаты математического моделирования процесса, описанные системой дифференциальных уравнений,

включающей константы скорости реакций. Разработанная матмодель отражает предложенную кинетическую схему химических превращений с учетом сделанных допущений и позволяет прогнозировать динамику изменения основных свойств получаемых продуктов, оптимизировать соотношение реагентов и рассчитывать степень их распада.

**В четвертой главе** представлены результаты оценки возможности применения продуктов термоокислительной деструкции диеновых каучуков различного типа.

Установлено, что низкомолекулярный продукт, полученный при контролируемой деструкции и функционализации отхода производства каучука СКД-НД, обладающий молекулярной массой  $M_w = 12 \cdot 10^3$  и содержащий карбоксильные и гидроксильные группы, характеризуется свойствами, присущими мягчителям для резиновых смесей. Такой продукт целесообразно вводить в рецептуры резиновых смесей в количестве 5 масс. ч. или использовать для частичной замены масла Norman 239 при производстве композиций на основе 1,4-*цис*-бутадиенового каучука.

Проведена оценка возможности модификации древесины функционализированными олигомерами, полученными на основе отходов производства каучуков марок СКД-НД и СКН-18СНТ. Оценка гидрофобных свойств модифицированной древесины, проводимая с применением полного факторного эксперимента типа  $2^n$ , показала высокую эффективность продуктов термоокислительной деструкции каучуков СКД-НД и СКН-18СНТ в качестве защитно-декоративного покрытия древесины.

Полученные данные по всем главам автор проанализировал и обосновал с научной точки зрения. Сформулированные **выводы** по диссертационной работе отражают научную новизну и практическую значимость выполненной диссертационной работы.

## Научная новизна исследований.

Автором впервые представлен системный анализ способов получения низкомолекулярных функционализированных эластомеров жидкофазной термоокислительной деструкцией кислородом воздуха в присутствии радикального инициатора на основе карбоцепных каучуков (СКД-НД, СКД-Л, СКИ-3, СКИД-Л, СКН-18СНТ и СКН-26СМНТ), их не кондиционных вариантов и отходов производства.

В работе впервые для получения функционализированных олигомеров был использован иницирующий агент, получаемый взаимодействием азоизобутиронитрил с метилэтилкетон. Автор установил наличие комплексообразования между его компонентами за счет донорно-акцепторного взаимодействия групп  $\text{C=O}$  и  $\text{-C}\equiv\text{N}$ . Показано, что азоизобутиронитрил с циклическими амидами ( $\alpha$ -пирролидоном и 1-метилпирролидоном) и капролактамом, применяемыми в деструкции, проявляют аналогичное взаимодействие.

На основании данных хромато-масс-спектрометрии установлено, что в термоокислительной деструкции участвуют наряду с каучуками все другие компоненты исходной реакционной среды. При этом отмечено, что количественный состав и строение продуктов термоокисления зависят от способности веществ к реакциям окисления и последующим превращениям.

Определено влияние на величину молекулярной массы (характеристической вязкости) получаемого модифицированного эластомера и изменение её во времени от условий деструкции в зависимости от состава иницирующих аддуктов, температуры процесса, концентрации полимера в растворе, типа ароматического растворителя, скоростей перемешивания и подачи воздуха.

Автором проведено математическое описание процесса термоокисления каучука СКД-НД, учитывающее сшивку макрорадикалов в системе полимер-растворитель и присутствия радикального инициатора,

которое отвечает предложенной кинетической схеме и проведенному расчету констант скоростей реакций.

**Достоверность и обоснованность результатов исследований,** представленных в диссертационной работе, подтверждается использованием различных стандартных и современных средств и методик исследований и анализом установленных свойств изучаемых эластомерных материалов.

### **Практическая значимость диссертационной работы**

На основании проведенных автором исследований разработаны и внедрены на ВФ ФБГУ «НИИСК» лабораторный и производственный регламенты, регламентирующие проведение процесса получения низкомолекулярных функционализированных полимеров. Выпущены опытные партии функционализированных олигомеров.

Продукты деструкции автором рекомендованы к применению в качестве технологических добавок для резиновых смесей на основе каучука СКД-НД, а также в качестве влагозащитных покрытий для древесных материалов и изделий.

Полученные функционализированные эластомерные материалы успешно прошли промышленную апробацию на базе ООО «Модификация» (г. Воронеж).

### **Рекомендации по практическому использованию результатов работы и выводов**

Предложенные автором приемы контролируемой деструкции и модификации каучуков, в том числе, не соответствующих требованиям нормативных документов, могут быть практически реализуемы на предприятиях по производству эластомеров, например АО «Красноярский завод синтетического каучука», АО «Воронежсинтезкаучук» и др.

Результаты проведенных исследований, в части применения продуктов контролируемой деструкции и модификации каучуков, могут быть использованы в организациях, специализирующихся на фундаментальных и прикладных исследованиях эластомерных материалов,

например, в ООО «Научно-исследовательский институт эластомерных материалов и изделий», АО «Чебоксарское производственное объединение имени В. И. Чапаева» и др.

Вследствие научной новизны, представленные в работе результаты могут быть использованы в образовательном и исследовательском процессах в организациях Министерства науки и высшего образования РФ, например, ФГБОУ ВО «Сибирский государственный университет науки и технологий имени академика М.Ф. Решетнева», ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет инженерных технологий» и др.

### **Полнота изложения материалов диссертационной работы**

Результаты диссертационной работы прошли необходимую апробацию на научно-практических конференциях. По теме диссертационной работы было опубликовано 23 работы, из которых 5 статей в журналах, рекомендованных ВАК при Министерстве науки и высшего образования РФ, 1 патент РФ на изобретение, 17 публикаций в сборниках и материалах конференций различного уровня. Автореферат и публикации Шехавцовой Т.Н. достаточно полно отражают содержание диссертационной работы.

### **Замечания по диссертационной работе**

1. Исходя из информации, представленной в пункте 2.1 «Объекты исследования и применяемые вещества», все каучуки, кроме СКД-НД (неконд.) и СКДИ-15, соответствуют нормативной документации – ТУ или ГОСТ. Однако в диссертации неоднократно показано, что в качестве объектов исследования использовались некондиционные каучуки СКН-18СНТ, СКН-26СНТ, СКИ-3 и др. Отсутствие базовых показателей для некондиционных каучуков вызывает затруднение с оценкой их свойств после деструкции и функционализации. Также на каучук СКДИ-15 отсутствует ссылка на нормативный документ, которому он соответствует.

2. Процесс деградации бутадиен-нитрильных каучуков предполагает наличие процессов как деструкции, так и структурирования. При этом интенсивность процесса структурирования в БНК значительно

выше, чем деструкции. В пункте 3.3 диссертационной работы недостаточно освещен вопрос возможного структурирования СКН в процессе исследуемого термоокислительного воздействия.

3. В работе представлены результаты математического моделирования процесса термоокислительной деструкции каучука СКД-НД. Возникает вопрос – будет ли представленная мат. модель справедлива для описания процесса термоокислительной деструкции бутадиен-нитрильного каучука или других каучуков, использованных в работе.

4. Наличие в продуктах деструкции карбоцепных эластомеров двойных связей обеспечивает возможность их отнесения к категории «временных» пластификаторов. Преимущества «временных» пластификаторов – возможность их использования при изготовлении изделий на основе как полярных, так и не полярных каучуков в качестве не вымывающихся в агрессивных средах пластификаторов и обеспечивающих длительный срок эксплуатации. Также в присутствии «временных» пластификаторов возможно получение изделий, обладающих повышенным эксплуатационным ресурсом в условиях динамического нагружения или при пониженных температурах за счет изменения температуры стеклования. Однако этот факт не рассматривается в работе – оценивается лишь возможность замены масла Norman 239 на деструктат и только в смеси на основе каучука СКД-НД стандартного состава.

5. Одним из критериев качества товарного продукта является его стабильности в процессе хранения. В диссертационной работе, к сожалению, не представлены данные об изменениях в микро- и макроструктуре синтезированных функционализированных низкомолекулярных эластомерах в условиях термоокислительного или иного старения.

6 В разделе 4.2 диссертации рассматривается возможность использования опытных деструктатов в качестве компонента защитно-декоративных покрытий древесины лиственных пород – березы и осины. В тоже время значительная доля таких изделий изготавливается из

древесины хвойных пород – сосны, пихты и др., которые имеют иную структуру. В диссертации, к сожалению, отсутствуют данные о возможности применения опытных продуктов для этих пород древесины, что обеспечило бы расширение их сферы применения.

### **Заключение**

Указанные замечания не снижают научную и практическую значимость выполненной автором большой экспериментальной работы, позволившей предложить эффективный способ получения новых товарных продуктов с повышенной добавочной стоимостью, а также обосновать возможность их применения в составе эластомерных композиций и защитно-декоративных покрытий. Представленная работа безусловно заслуживает положительной оценки.

Диссертационная работа Шехавцовой Татьяны Николаевны на тему «Получение низкомолекулярных полимеров термоокислительной деструкцией диеновых каучуков» представляет завершённую научно-квалификационную работу, в которой решена важная научно-техническая задача, направленная на разработку способа получения низкомолекулярных функционализированных карбоцепных полимеров термоокислительной деструкцией диеновых каучуков, не соответствующих нормам технической документации и эластомерных отходов.

По своей актуальности, научной новизне, значимости полученных результатов и личному вкладу автора диссертационная работа соответствует критериям, установленным пп. 9-14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842 (в ред. Постановлений Правительства РФ от 11.09.2021), предъявляемым к кандидатским диссертациям, а её автор, Шехавцова Татьяна Николаевна заслуживает присуждения ученой степени кандидата технических наук по специальности 2.6.11. «Технология и переработка синтетических и природных полимеров и композитов».

Диссертация, автореферат и отзыв обсуждены и единогласно одобрены на заседании кафедры Химической технологии твердых ракетных топлив, нефтепродуктов и полимерных композиций СибГУ им. М.Ф. Решетнева 28.11.2025 года (протокол № 14). На заседании присутствовало 10 чел. (1 доктор наук, 9 кандидатов наук,).

Официальный оппонент

Заведующий кафедрой химической технологии твердых ракетных топлив, нефтепродуктов и полимерных композиций Федерального государственного бюджетного учреждения высшего образования «Сибирский государственный университет науки и технологий имени академика М.Ф. Решетнева»,  
доктор технических наук  
по специальности 2.6.11 Технология и переработка синтетических и природных полимеров и композитов, доцент

Ворончихин Василий Дмитриевич

*ВВ* - 04.12.2025

660037, г. Красноярск, пр. имени газеты «Красноярский рабочий», д. 31  
ФГБОУ ВО «Сибирский государственный университет науки и технологий имени академика М.Ф. Решетнева»,  
тел. раб.: +7 (391) 222-72-73; 222-74-72;  
тел. сот.: 8-983-293-78-45  
E-mail: [vvd-77@mail.ru](mailto:vvd-77@mail.ru)

*Ворончихин В. Д.*  
*Удостоверено*  
*Ученой*



*Ворончихин В. Д.*