

ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОПШОНЕНТА

на диссертацию Гималдинова Дамира Ризвановича

на тему: «Получение и свойства высокомолекулярного неодимового цис-1,4-полибутадиена, наполненного высокоароматическими неканцерогенными маслами», представленную на соискание учёной степени кандидата технических наук по специальности 2.6.11 Технология и переработка синтетических и природных полимеров и композитов

В настоящее время приоритетными требованиями к автомобильным шинам являются низкие потери на качение, высокое сцепление с мокрой и обледенелой дорогой, улучшенные экологические характеристики. Бутадиеновые стереорегулярные каучуки используются в составе резиновых смесей для улучшения их эксплуатационных свойств: высокая износостойкость, обеспечение работоспособности в широком температурном интервале. Каучуки, полученные в присутствии каталитической системы на основе неодима (СКД-НД) характеризуются высокой регулярностью цепей, не содержат олигомеров бутадиена, обеспечивают высокие технические характеристики резинам на его основе. Однако эти каучуки характеризуются высокой вязкостью, что создаёт трудности при его переработке в составе резиновой смеси. Известно, что введение в полимер пластификаторов способствует улучшению технологических свойств, повышению эластичности и морозостойкости материала. В то же время нефтяные масла-пластификаторы являются источником опасных полициклических ароматических углеводородов, поэтому одним из направлений реализации концепции «зеленой» шины является применение очищенных масел-пластификаторов типа TDAE, TRAE и MES, а также замена нефтяных минеральных масел на масла из возобновляемого природного сырья. Поэтому работа, посвященная получению маслянаполненного «неодимового» полибутадиена и его применению в протекторе шин с целью улучшения технологических свойств резиновых смесей и эксплуатационных характеристик резин является, несомненно, актуальной.

Краткая характеристика основного содержания диссертации.

Диссертационная работа Гималдинова Д.Р. общим объемом 137 страниц состоит из введения, трех глав (литературный обзор, экспериментальная часть, ре-

зультаты и их обсуждение), заключения, списка цитируемой литературы из 176 наименований; содержит 36 рисунков, 24 таблицы, приложение.

Во введении обоснована актуальность, определены цель и задачи исследования, изложены научная новизна и практическая значимость работы, а также содержатся сведения об апробации работы на научных конференциях и публикациях по теме диссертации.

В первой главе проведен критический анализ способов получения бутадиеновых каучуков с применением различных каталитических систем, их влияние на микроструктуру получаемого каучука, физико-механические и эксплуатационные свойства резина его основе. Обоснована необходимость улучшения технологических свойств резиновых смесей и эксплуатационных характеристик резин на основе полибутадиена. Рассмотрена пластификация полимеров, приведено описание применяемых в настоящее время в резиновой промышленности масел-пластификаторов и перспективы получения маслонаполненных каучуков.

В второй главе представлена характеристика объектов и методов исследования, включая описание лабораторной и опытно-промышленной схем установок полимеризации.

Третья глава посвящена получению и исследованию свойств модифицированных маслами полибутадиенов в сравнении с импортным маслонаполненным аналогом. Получена серия лабораторных образцов, наполненных различными маслами (Norman 34, Norman 132, Norman 239, Norman 583, Phytanorman 212, Phytanorman 213), исследованы свойства каучуков, резиновых смесей и резин на их основе. Установлено, что применение нефтяных масел обуславливает повышение вязкости по Муни опытных каучуков и резиновых смесей по сравнению с импортным аналогом, некоторому снижению прочности при растяжении, при этом наблюдается улучшение гистерезисных свойств при использовании масел с меньшим содержанием ароматических углеводородов. При введении в каучук масел растительного происхождения отмечено, что их пластифицирующая способность в резиновых смесях более выражена, в их присутствии повышается скорость вулканизации. На основе сопоставительного анализа свойств каучуков, резиновых смесей и вулканизатов, полученных с применением масел MES и TDAE показано, что опытные маслонаполненные каучуки отличаются ММР, близки по реологическим

и вулканизационным свойствам резиновых смесей, образцы с TDAE превосходят образцы с MES по упруго-прочностным свойствам вулканизатов. По результатам анализа ИК-спектров исследуемых образцов, спектров ЯМР масел автором сделан вывод о влиянии на совместимость каучука с маслами содержания в них ароматических углеводородов и соотношения ароматических фракций.

Проведено технико-экономическое обоснование получения маслonaполненных полибутадиенов и определена их ориентировочная стоимость. Экспериментальная часть работы завершается независимой оценкой свойств резиновых смесей и вулканизатов на основе опытных бутадиеновых каучуков в сравнении с не- и маслonaполненными аналогами, проведённой в ООО «НТЦ «Кама», которая показала, что по опытные образцы по ряду показателей превосходят аналоги и могут быть рекомендованы к применению в промышленных рецептурах шин.

Научная новизна диссертации определяется новыми результатами и заключается в следующих положениях:

1. Синтезирован каталитический комплекс на основе соединений неодима, отличающийся от промышленного пониженной долей алюмоорганических соединений в своем составе, что позволило получить линейный высокомолекулярный «неодимовый» цис-1,4-полибутадиен (СКДН) с узким ММР.
2. Установлено с использованием методов спектроскопии ядерного магнитного резонанса, хроматографии и кинетики набухания нефтяных масел MES (mild extract solvate – сольват слабой экстракции) и TDAE (treatment distillate aromatic extract – очищенный дистиллятный ароматический экстракт), что различная совместимость указанных масел с высокомолекулярным «неодимовым» бутадиеновым каучуком зависит не только от общего содержания ароматических углеводородов в них, но и от соотношения ароматических фракций, имеющих различную молекулярную массу и структуру, повышаясь при увеличении доли тяжелых ароматических углеводородов и смол в составе нефтяных масел.
3. Установлено влияние полидисперсности каучука СКДН на взаимодействие с высокоароматическими маслами MES и TDAE, заключающееся в увеличении дозировки указанных масел при введении в каучук с уменьшением коэффициента полидисперсности, что позволило получить резины с улучшенными физико-механическими и упруго-гистерезисными свойствами.

Практическая значимость заключается в получении линейного высокомолекулярного неодимового цис-1,4-полибутадиена, наполненного неканцерогенными маслами с варьированием мольного соотношения алюмоорганической составляющей к неодиму в процессе синтеза каталитического комплекса; разработке процесса получения новой марки высокомолекулярного СКДН, наполненного экологическими высокоароматическими маслами отечественного производства и резины на его основе с улучшенными упруго-гистерезисными свойствами. В ООО «НТЦ «Кама» компании ПАО «Нижнекамскшина» проведены испытания маслонполненных образцов на основе опытного СКДН в протекторе грузовых шин, по итогам которых получены положительные результаты. Разработанные образцы рекомендованы к применению в промышленных рецептурах грузовых шин.

Достоверность результатов исследования подтверждается применением современных методов исследования масел, каучуков, резиновых смесей и вулканизатов: инфракрасная спектроскопия, гельпроникающая хроматография, ядерный магнитный резонанс, ротационная вискозиметрия (MV 2000), реометрия (MDR 2000), оценка упруго-гистерезисных свойств на приборе RPA 2000 и др.; детальным анализом и обоснованием полученных экспериментальных данных, а также их согласованностью с современными научными трактовками других авторов.

Основные результаты диссертационной работы Гималдинова Д.Р. изложены в 9 научных публикациях, в том числе 4 статьях, 3 из которых входят в перечень ВАК РФ для размещения материалов диссертаций, 5 тезисах докладов Региональных и Всероссийских конференций.

В целом диссертация Гималдинова Д.Р. является завершенным научным исследованием, в котором изложено обоснованное решение поставленных задач, имеющих существенное значение для шинной промышленности.

Автореферат достаточно полно отражает содержание диссертации.

Замечания по диссертации и автореферату:

1. В диссертации и автореферате указано, что «решена комплексная задача по получениюкаучука...». Следует уточнить - что входило в комплекс задач, помимо варьирования мольного соотношения компонентов каталитической системы?

2. При получении лабораторных маслонполненных образцов каучука СКДН (введение масла в раствор каучука) заключительными операциями являлись дега-

зация и сушка на вальцах при температуре 95 °С (описание методики на с. 49 диссертации). Как осуществляли дегазацию и как удавалось обеспечить низкое содержание летучих, в течение какого времени проводился процесс? В работе не представлены данные по показателю «Массовая доля летучих веществ», который входит в техническую спецификацию на каучук СКД-НД.

3. При описании методики проведения полимеризации на лабораторной установке (с. 43 диссертации) указано: «После достижения установленной планом эксперимента температуры шихты...», однако, не приведены данные по использованию математической обработки (план эксперимента) и ее результаты (значения температуры и других технологических параметров).

4. В работе получен значительный объем экспериментальных данных, однако в работе не представлены результаты статобработки результатов экспериментов. Тем более, что на основе полученных результатов в Заключение автор констатирует возможность улучшения свойств резин путем оптимизации содержания масел.

5. По данным рис. 3.1 автор делает вывод, что бóльшая площадь под кривой релаксации импортного аналога связана с его большей разветвленностью. Может быть это обусловлено данными ММР (табл. 3.2)?

6. Следует пояснить - почему степень набухания исходных (без масла) каучуков СКДН выше, чем маслонаполненных (стр. 100, табл. 3.16)? Следовало бы оценить совместимость каучука с маслами-пластификаторами по температуре стеклования или другим методом.

7. В таблице 3.15 указаны показатели «Модуль 300%/Модуль 100%», а значения приведены для одного из них. К какому Модулю они относятся? В табл. 3.7 и 3.8 указан только один показатель - «Модуль упругости при 100 % растяжения». Это названия одного и того же показателя «Условное напряжение при удлинении на 300 %), который приводится в технической спецификации на каучук?

8. В таблицах 3.3. и 3.15 приведены данные для образца «импортный аналог с MES», вязкость для которого в обоих случаях составила 36 ед., а значения ФМП отличаются (например, M300 = 11.6 и 4.7 МПа, соответственно). Кроме того, ФМП приведены для образцов, полученных по разным (но достаточно близким) режимам вулканизации. Этот факт также не может объяснить данные различия.

Указанные замечания ни в коей мере не снижают общего положительного впечатления, сложившегося при анализе диссертационной работы Гималдинова Д.Р.

Характеризуя работу в целом, следует отметить, что диссертация Гималдинова Д.Р., представленная на соискание ученой степени кандидата технических наук, является законченной научно-квалификационной работой, содержащей научно обоснованные технологические решения по получению новой марки высокомолекулярного неодимового цис-1,4-пролибутадиена, наполненного высокоароматическими неканцерогенными маслами, совокупность которых можно квалифицировать как вклад в решение важной научно-технической задачи расширения марочного ассортимента каучуков, применение которых позволяет получать резины с улучшенными физико-механическими и упруго-гистерезисными свойствами.

Таким образом, по актуальности, научной новизне, объёму исследований и практической значимости полученных результатов диссертационная работа отвечает требованиям ВАК РФ, предъявляемым к кандидатским диссертациям (пункты 9-14 «Положение о присуждении учёных степеней», утверждённое постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24 сентября 2013 г.), а её автор Гималдинов Дамир Ризванович заслуживает присуждения ученой степени кандидата технических наук по специальности 2.6.11. Технология и переработка синтетических и природных полимеров и композитов

Зав. кафедрой «Технология органических соединений и переработки полимеров»,
доктор технических наук по специальности
05.17.06 – Технология и переработка
полимеров и композитов, профессор

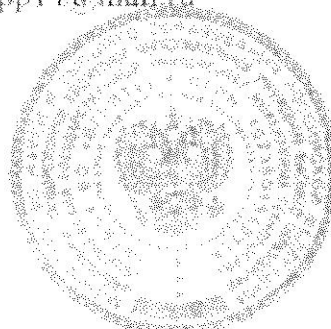
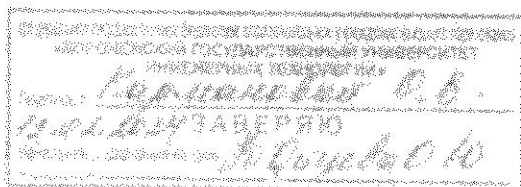
12.02.2024

Карманова О.В.

ФГБОУ ВО ВГУИТ

Адрес: 394036, Воронежская обл., г. Воронеж, пр. Революции, д. 19

Тел.: +7(8473) 249-92-37, e-mail: kafpp14@mail.ru



акт. № 05-7878
«24» 02 2024г.
подпись