

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертацию

Гималдинова Дамира Ризвановича

«Получение и свойства высокомолекулярного неодимового цис-1,4-полибутадиена, наполненного высокоароматическими неканцерогенными маслами», представленную на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности

2.6.11. «Технология и переработка синтетических и природных полимеров и композитов»

Актуальность темы диссертационного исследования

Исследование каталитических систем на основе редкоземельных элементов для полимеризации сопряженных диенов проводилось со второй половины XX века. Отмечено, что система на основе соединений неодима обеспечивает высокую стереоспецифичность и более эффективна в сравнении с системами на основе других редкоземельных элементов. Так же преимуществом неодима является его доступность, а остаток в каучуке не вызывает термоокислительной деструкции полимера. Полимеризация с применением соединений неодима соответствует современным экологическим требованиям, так как проводится в алифатических растворителях и не сопровождается образованием олигомеров. В настоящее время среди ведущих зарубежных и отечественных компаний успешно налажен выпуск неодимового цис-1,4-полибутадиена. При этом получаемые каучуки характеризуются очень высоким содержанием цис-1,4-звеньев, высокой линейностью и различным ММР.

Условия эксплуатации шин, в том числе грузовых, непрерывно ужесточаются. Применение неодимовых цис-1,4-полибутадиенов в протекторе таких шин является предпочтительным, так как позволяет уменьшить их разогрев. Кроме того, в связи с ростом производства и

применения (в том числе в ЕС) экологических шин с оптимальным балансом износа, сцепления и сопротивления качению, позволяющих уменьшить расход бензина, представляется перспективным применение в протекторе таких шин до 40% (на каучук) неодимовых полибутадиенов. Необходимым условием для снижения расхода топлива является повышение молекулярной массы полимера и снижение коэффициента полидисперсности. Вместе с тем для облегчения переработки таких каучуков необходимо применение пластификаторов и мягчителей. Стоит отметить, что в ранних исследованиях рассмотрено применение ароматических масел ПН-6 и ПН-6ш, которые в настоящее время не используются в шинной промышленности в виду их канцерогенности. В связи с этим введение в неодимовый цис-1,4-полибутадиен экологически безопасных масел является актуальным.

В связи с вышеизложенным тема диссертации Гималдинова Дамира Ризвановича «Получение и свойства высокомолекулярного неодимового цис-1,4-полибутадиена, наполненного высокоароматическими неканцерогенными маслами» является актуальной.

Несомненной является научная новизна диссертации Гималдинова Дамира Ризвановича: синтезирован каталитический комплекс на основе соединений неодима, отличающийся от промышленного пониженной долей алюмоорганических соединений в своем составе, что позволило получить линейный высокомолекулярный узкодисперсный неодимовый цис-1,4-полибутадиен (СКДН).

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) установлено, 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.

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 диссертационной работы Гималдинова Дамира Ризвановича не вызывает сомнений и заключается в следующем:

- разработан процесс получения новой марки высокомолекулярного СКДН с узкой полидисперсностью, наполненного экологическими высокоароматическими маслами отечественного производства;
- установлено, что резины на основе синтезированных каучуков имеют улучшенные упруго-гистерезисные свойства в сравнении с серийным СКДН, ненаполненным маслом;
- на базе ООО «НТЦ «Кама» компании ПАО «Нижнекамскшина» проведены испытания маслонеполненных образцов на основе опытного узкодисперсного СКДН III группы в протекторе грузовых шин, по итогам которых получены положительные результаты. Разработанные образцы рекомендованы к применению в промышленных рецептурах грузовых шин;
- рассчитано, что образец линейного узкодисперсного маслонеполненного цис-1,4-полибутадиена, наполненный маслом TDAE (treatment distillate aromatic extract – очищенный дистиллятный ароматический экстракт) характеризуется меньшей стоимостью (на 21 181,10

руб./т) в сравнении с ненаполненными промышленными СКД.

Обоснованность и достоверность научных положений, выводов и заключений обеспечивается большим числом проводимых экспериментов, их воспроизводимостью и квалифицированным использованием современных физико-химических и физико-механических методов исследования. Результаты диссертационной работы опубликованы в 9 научных публикациях, в том числе 4 статьи, из них 3, входящие в перечень ВАК РФ для размещения материалов диссертаций, 5 тезисах докладов Региональных и Всероссийских конференций. Автореферат соответствует содержанию диссертации, результатам и основным положениям, выносимым на защиту.

Структура и содержание диссертационной работы. Диссертация построена традиционно и состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, результатов исследований и их обсуждения, выводов, списка сокращений и условных обозначений, списка цитированной литературы из 176 наименований. Работа изложена на 137 страницах машинописного текста, включая 36 рисунков, 24 таблицы и 1 приложение. Список цитированной литературы составлен согласно всем рекомендуемым требованиям.

Во введении обоснована актуальность работы, рассмотрена степень разработанности, сформулированы цель и задачи работы; приведены научная новизна и практическая значимость полученных результатов, представлены сведения о достоверности результатов работы; указано соответствие диссертации паспорту научной специальности; приведена методология и методы исследования и сведения об апробации работы, в том числе, о личном вкладе автора и его публикациях, связи работы с научными программами, структуре и объеме диссертации.

В первой главе (литературном обзоре) представлен обзор отечественных и зарубежных работ по тематике диссертации, который включает в себя сведения о лантаноидных катализаторах и способах получения полидиенов на их основе, рассмотрено влияние различных факторов при проведении синтеза на лантаноидных каталитических системах. Помимо этого, проанализирована научно-техническая литература по различным способам модификации диеновых каучуков, в том числе производству маслонеполненных каучуков.

Рассмотренный информационный материал позволил обосновать цель и основное содержание настоящей работы.

Во второй главе (экспериментальной части) представлены характеристики исходных продуктов, описание и схемы лабораторной и опытно-промышленной установок проведения полимеризации, изложены методы анализа и исследования исходных и конечных продуктов.

Микроструктура полученных каучуков исследовалась на спектрометре «Spectrum 100» фирмы Perkin Elmer с применением приставки НПВО в диапазоне волновых чисел $4000\div 400\text{ см}^{-1}$ в соответствии с ISO 21561/2. Исследование молекулярных параметров осуществлялось на хроматографе «Alliance GPCV 2000» фирмы «Waters», который оснащен рефрактометрическим детектором. Для разделения применены колонки с диапазоном разделения молекулярных масс $100\div 10\cdot 10^6\text{ г/моль}$. Калибровку прибора проводили по полистирольным стандартам. Калибровочная кривая – универсальная. В качестве растворителя применялся толуол.

ЯМР исследования проводились на ЯМР-спектрометре Bruker Avance III HD-700. В исследованиях ЯМР ^{13}C АРТ (Attached Proton Test) использованы специальные манипуляции с импульсной последовательностью радиочастотного поля, которым облучается исследуемый образец. Таким образом, явилась возможность определить множественности С–Н в спектрах ЯМР ^{13}C и получить информацию обо всех

видах углерода в рамках одного эксперимента.

Вязкость по Муни и релаксация напряжения определялись на вискозиметре «MV 2000» производства компании «Alpha Technologies» по ГОСТ Р 54552 при температуре 100°C. Резиновые смеси изготавливались в две стадии на роторном резиносмесителе фирмы «Brabender 350E» при температуре загрузки компонентов 60°C и скорости вращения – 50 об/мин в течение 6 минут, вторая стадия состояла из введения вулканизирующих агентов на двухвалковых вальцах производства компании «SCAMEX» при температуре поверхности валков 40±5 °C. Реометрические характеристики исследовались на приборе «MDR 2000» компании «Alpha Technologies» по ASTM D5289 при 150°C в течение 30 мин и амплитуде деформации 0,5°. Вулканизация полученных резиновых смесей осуществлялась в прессе «LAP-100» компании «Joos».

Тангенс угла потерь определялся на приборе «RPA 2000» компании «Alpha Technologies» согласно ASTM D6601. Прочностные показатели вулканизатов определялись согласно ГОСТ 270.

Истираемость определялась на приборе «Bareiss» в соответствии со стандартами (ГОСТ 23509, ISO 4649, ASTM D5963).

Теплообразование по Гудрич определялась на приборе «Флексометр RH-2000N» в соответствии с ГОСТ 20418.

Измерение показателя сопротивления раздиру осуществлялось по ГОСТ 262.

Показатель эластичности по отскоку определялся на приборе Шоба согласно ГОСТ 27110.

Показатель твердости по Шору А – в соответствии с ГОСТ 263.

В третьей главе приводится обсуждение полученных результатов, которое выполнено на должном научном уровне.

В первой части диссертационной работы проведено исследование зарубежного аналога, наполненного маслом MES, в ходе которого был

определен уровень микроструктуры и молекулярных характеристик, а также исходная вязкость указанного каучука. После этого, исходя из полученных результатов, синтезированы опытные образцы с вязкостью, идентичной импортному аналогу, проведено их наполнение нефтяными маслами различного типа, а также маслами растительного происхождения, удовлетворяющих требованиям экологических норм по содержанию полициклоароматических углеводородов (ПАУ). По итогам первой части исследований выбраны оптимальные типы масел нефтяного происхождения, а именно Norman 132 (MES) и Norman 346 (TDAE).

На основании проведенных исследований Гималдиновым Дамиром Ризвановичем рассмотрено влияние масел MES и TDAE в различном диапазоне дозировок (от 15% мас. до 40% мас.) на свойства высокомолекулярного неодимового цис-1,4-полибутадиена с вязкостью 98 ед. Муни. Более высокий уровень прочностных свойств вулканизатов отмечен у образцов, содержащих масло TDAE.

Автором исследовано влияние молекулярных характеристик исходного высокомолекулярного неодимового цис-1,4-полибутадиена и состава нефтяных масел на их сродство, а также на свойства вулканизатов на их основе. В исследования использовались современные методы ИК-спектроскопии каучуков и масел, ^{13}C ЯМР-спектроскопии масел MES и TDAE, степени набухания каучуков с различными молекулярными характеристиками в указанных маслах, проведены расчеты по определению плотности вулканизационной сетки. На основе маслonaполненных образцов были изготовлены вулканизаты по типовой рецептуре протектора грузовых шин, в ходе испытаний которых отмечено улучшение упруго-гистерезисных свойств и износостойкости.

В заключении приводятся выводы, отражающие основные результаты исследований, проведенных в рамках диссертационной работы. Выводы полно и адекватно отражают полученные в диссертационном исследовании результаты.

Автореферат правильно и полно отражает основные положения и выводы диссертационной работы.

По содержанию диссертации имеются следующие замечания:

1. В работе не рассмотрено влияние разработанных резин на стабильность свойств при повышенных и пониженных температурах.
2. Говоря об упруго-гистерезисных свойствах разработанных резин автор не приводит исследования, проводимые в соответствии с ГОСТ 252-75 «Метод определения относительного гистерезиса и полезной упругости при растяжении», который традиционно используется в шинной промышленности и промышленности РТИ..

Указанные замечания не затрагивают сути основных выводов и выносимых на защиту положений диссертации, ее оригинальности и не снижают научной значимости. Работа представляет завершённое научное исследование, в котором достигнута поставленная цель и решены сформулированные задачи исследования. Результаты, полученные диссертантом, имеют большое значение для науки и практики, они должным образом обоснованы, апробированы и опубликованы.

Содержание и результаты диссертации соответствуют паспорту специальности 2.6.11. Технология и переработка синтетических и природных полимеров и композитов в направлениях исследований (пункты 1, 2, 5).

Таким образом, диссертация Гималдинова Дамира Ризвановича является законченной научно-квалификационной работой, в которой на основе проведенных автором исследований решена комплексная задача по получению линейного высокомолекулярного узкодисперсного неодимового цис-1,4-полибутадиена, наполненного неканцерогенными маслами, обладающего улучшенными сцепными характеристиками на мокрой и заснеженной дороге, повышенной износостойкостью а также меньшей

себестоимостью, что соответствует требованиям п. 9 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24.09.2013 г. № 842 (в действующей редакции), предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук, а ее 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 (технические науки).

На обработку персональных данных согласна.

Официальный оппонент

Доктор технических наук по специальности 02.00.06 –

Высокомолекулярные соединения,

доцент, профессор кафедры

«Химическая технология

полимеров и промышленная

экология» Волжского

политехнического института

(филиал) ФГБОУ ВО

«Волгоградский государственный

технический университет»

Новопольтцева Оксана Михайловна

«26» февраля 2024 г.

Волжский политехнический институт (филиал) ФГБОУ ВО «Волгоградский государственный технический университет»

Почтовый адрес: 404121, Россия, г. Волжский, ул. Энгельса, д. 42а

Телефон: +7 (8443) 38-10-49

E-mail: novopol'tceva@yandex.ru

Вход. № 05-7817
«27» 02 2024 г.
подпись

Подпись Новопольтцовой С.М.
УДОСТОВЕРИЮ 26.02.2024
Канцелярия И.И. Саганкова И.В.