

ОТЗЫВ

официального оппонента

на диссертацию Ткачева Алексея Владимировича «Разработка промышленной технологии получения статистических бутадиен-стирольных каучуков», представленную на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.17.06 – Технология и переработка полимеров и композитов.

Актуальность работы. Возможность направленного синтеза каучуков, обладающих необходимым комплексом физических, технологических и физико-механических свойств, неразрывно связана с решением ряда структурных проблем. Именно структурные и молекулярные параметры в значительной мере определяют эксплуатационные свойства изделий из эластомеров, которые прочно занимают передовые позиции в современном мире. Получение каучуков с заданными свойствами – прерогатива предприятий синтетического каучука, однако получение оптимальных свойств эластомерных материалов возможно только при симбиозе синтетиков и технологов по переработке каучуков. Необходимо отметить, что исследование цепочки «синтез – структура – свойства – применение» - важнейшая проблема полимерной технологии, сложнейшая и очень необходимая для получения качественных изделий. Решению этой трудной задачи и посвящена диссертация А.В. Ткачева.

Из представленных в настоящее время на рынке синтетических каучуков значительную долю получают методом анионной полимеризации. Они нашли широкое применение в рецептурах резин для современных шин, изготавливаемых по технологии «зеленой шины» в резинотехнических изделиях.

Создание в Российской Федерации новых технологий при изготовлении шин (ОАО Ярославский шинный завод, ОАО «Волтайр», ОАО «Белшина», СРЖ «Кардиант») привело к необходимости разработки и организации промышленного производства высоковинильных бутадиен-стирольных каучуков анионной полимеризации (ДССК-2545, ДССК-2560), которые в РФ не выпускались. Диссертационная работа посвящена созданию инновационной технологии промышленного получения растворных бутадиен-стирольных каучуков с заданными структурными и молекулярными параметрами, обуславливающими высокие физико-механические показатели резин на их основе, что, безусловно, является **актуальной** задачей.

Степень новизны результатов и научных положений, выносимых на защиту. Автором разработаны научно обоснованные принципы получения высоковинильных бутадиен-стирольных сополимеров – аналогов ДССК с применением новых компонентов полимеризационной шихты, превосходящих предлагаемые зарубежными фирмами по эффективности действия и экологичности. В основе разработанной технологии лежит новая иницирующая

система, не имеющая аналогов в промышленных масштабах – н-бутиллитий + модификаторы. В качестве модификаторов предложены смешанные алкоголяты щелочных (натрий) и щелочноземельных (магний, кальций) металлов. После водной дегазации остатки каталитической системы остаются в полимере, в какой-то мере являясь физическими модификаторами каучука. Разработан инновационный способ синтеза алкоголятов щелочного и смешанных (натрий-, кальциевых- с использованием четырехатомного спирта N,N,N,¹N¹-тетра(β-оксипропил)этилендиамина (лапрамол-294) и тетрагидрофурфурилового спирта (ТГФС). Достоинством их является хорошая растворимость в насыщенных углеводородах с получением достаточно высокой концентрации (до 3.0 моль/л). Автором диссертации убедительно показано, что использование новой иницирующей системы позволяет получать статистический сополимер бутадиена со стиролом с, практически, отсутствием блочного стирола, ухудшающим свойства каучука. Значительный объем исследований выполнен диссертантом по определению оптимального молярного отношения модификатор: н-бутиллитий, что является основополагающим в действующем непрерывном технологическом процессе получения ДССК с заданной микроструктурой и молекулярно-массовыми характеристиками. На основе анализа действующего производства ДССК-2545, ДССК-2560 и маслонаполненных каучуков ДССК-2545М27, ДССК-2560М27 предложен механизм действия разработанных модификаторов (смешанных алкоголятов): сближение констант сополимеризации, регулирования микроструктуры диеновой части каучука; повышение скорости сополимеризации мономеров; обеспечение сравнительно узкого молекулярно-массового распределения (1,8-2,1) в непрерывном процессе полимеризации; снижение степени «обрастания» полимеризаторов; связывание микропримесей в шихте (растворитель + мономер), дезактивирующих инициатор.

Практическая значимость результатов. Значимость полученных результатов заключается в том, что разработанный технологический процесс осуществляется на промышленной линии АО «Воронежсинтезкаучук». Освоено производство четырех марок полимеров ДССК-2545, ДССК-2545М27, ДССК-2560, ДССК-2560М27 с содержанием 25 % масс. стирола и содержанием виниловых звеньев (45÷50)% и (64±4)%. Диссертантом не только разработана технология получения модификаторов М-1 и М-11, но и организован их выпуск в объемах, обеспечивающих выпуск ДССК в заданных количествах. Автором диссертации детально изучено влияние порядка введения и дозировки модификатора и н-бутиллития в непрерывной технологической схеме синтеза полимеров. Установлен температурный режим полимеризационной батареи и шихты (концентрация мономеров 9,6 %). Выявлены управляющие условия регулирования микроструктурой основной части каучука: молярное отношение модификатор:н-бутиллитий (с повышением соотношения увеличивается

количество винильных звеньев), снижение температуры шихты, входящей в 1-й полимеризатор, увеличивает количество винильных звеньев. Выявлено влияние содержания иницирующей системы на вязкость полимера. Автором диссертации детально изучено явление гелеобразования в полимеризаторах. Выявлены зоны «обрастания» полимером деталей полимеризаторов. Показано, что образование сверхвысокомолекулярного полимера происходит в первом, по ходу батареи, аппарате. В диссертации детально изучены физико-механические свойства вулканизатов на основе ДССК, что дает возможность применения каучука для производства различных ответственных резиновых изделий, включая шины.

Обоснованность и достоверность выводов и рекомендаций, сформулированных в диссертации. Обоснованность и достоверность научных положений, выводов и рекомендаций сомнений не вызывают. Обоснованность сформулированных в диссертации выводов и рекомендаций основывается на широком использовании теоретических и экспериментальных данных. Результаты работы прошли авторитетную апробацию на Международных научно-технических конференциях и в 6 публикациях, в том числе в 3, рекомендованных ВАК РФ. Получен патент. Все положения, выносимые на защиту, и научная новизна, содержатся в опубликованных автором статьях. Прослеживается четкая взаимосвязь теоретической, исследовательской и практической частей диссертации. Обоснованность и достоверность научных положений, выводов и рекомендаций по ведению технологического процесса получения ДССК подтверждается воспроизводимостью и согласованностью с общенаучными положениями и теоретическими представлениями анионной сополимеризации диенов и стирола. Использованы апробированные методы исследований по положениям соответствующих ГОСТ. Надежность экспериментальных данных также подтверждается применением аттестованных средств измерения. Сформулирована технологическая карта непрерывного процесса сополимеризации бутадиена со стиролом в полимеризационной батарее из 5-ти полимеризаторов. Это позволило получать каучуки ДССК, однородные по всем характеристикам как внутри партии. Так и между партиями полимера. Об этом свидетельствует высокий выход (свыше 96 %) каучука, соответствующего действующим ТУ 38.40387-2007 с 1-3 изменениями.

Рекомендации по использованию результатов и выводов диссертации. Результаты работы могут быть рекомендованы для изучения и внедрения в научных и образовательных организациях, а также на предприятиях, специализирующихся на производстве и применении каучуков.

Анализ содержания работы и ее завершенности. Диссертационная работа Ткачева А.В. содержит достаточные количества исходных данных, имеет

пояснения, рисунки, графики, таблицы. Работа написана технически квалифицированно, оформление диссертации замечаний не вызывает. Работа выполнена в объеме 117 страниц машинописного текста, без учета приложений, включает 31 таблицу и 26 рисунков. Состоит из введения, пяти глав, выводов, списка используемой литературы, и 7 приложений.

Во **введении** обоснована актуальность темы, поставлена цель исследования, указана научная новизна и практическая значимость.

Первая глава посвящена анализу состояния вопроса и выбору направления и задач исследования, представлены основные понятия и определения.

Вторая глава – охарактеризованы объекты и методы исследований.

В **третьей главе** диссертации приведены данные по изучению основных кинетических закономерностей полимеризации стирола в присутствии н-бутиллития в смешанном растворителе (циклогексан + нефрас в соотношении 75:25). Это связано с тем, что в присутствии н-бутиллития и полярной добавки при сополимеризации бутадиена со стиролом первым актом инициирования является присоединения молекулы стирола к активному центру. Показано своеобразие полимеризации стирола в растворителе, в котором не растворяется образующийся полистирол. Проведена оценка константы скорости полимеризации стирола и порядка реакции по инициатору. Получены данные по расходованию н-бутиллития по времени полимеризации и выявлено отсутствие его фронтального инициирования, что влияет на полидисперсность получаемого полимера. Для повышения активности инициатора автор диссертации использовал известный прием – введение в реакцию полимеризации электронодонора. Новизна использования электронодонора состоит в применении смешанных натрий-кальциевых или натрий-магниевых алкоголятов.

В **четвертой главе** рассмотрены результаты изучения условий синтеза различного типа смешанных алкоголятов на основе высококипящих спиртов четырехатомного (лапрамола-294) и тетрагидрофурфурилового. Полученные хорошо растворимые в углеводородных растворителях смешанные алкоголяты представляют собой сложные эфиры неорганических кислот, которые ассоциированы и склонны к комплексообразованию. К числу наиболее значимых результатов четвертой главы следует отнести разработку процесса и технологической схемы получения модификаторов, н-бутиллития смешанных алкоголятов. Разработаны методики анализа алкоголятов, что позволило использовать их в промышленном процессе синтеза каучуков. Основываясь на известных положениях о взаимодействии алкоголятов с н-бутиллитием, автором диссертации предложен механизм взаимодействия алкоголятов с н-бутиллитием в условиях «*insitu*» в полимеризационной шихте. Рассмотрен каталитический комплекс модификатор : н-бутиллитий, который приводит к получению статистических сополимеров заданного состава и структуры. В диссертации приводятся условия получения каучука со средним содержанием винильных

звеньев в присутствии каталитической системы н-бутиллитий+RONa. Полученные полимеры детально охарактеризованы и реализованы шинными заводами. В связи с востребованностью ДССК с высоким содержанием винильных звеньев (64 ± 4)% автором диссертации изучены условия синтеза такого полимера и осуществлен выпуск его в промышленных условиях. В диссертации приводится технологическая схема, по которой производится выпуск ДССК с высоким содержанием винильных звеньев. Наиболее значимые достижения, полученные при осуществлении технологического процесса сополимеризации мономеров – это обоснование порядка ввода модификатора и н-бутиллития. Наиболее эффективным оказался ввод модификатора в шихту перед первым реактором, а н-бутиллития – сверху первого полимеризатора. Определены оптимальные технологические режимы по производству востребованных марок ДССК-2560 и ДССК-2560М27. Автором работы показано, что степень гелеобразования можно контролировать по содержанию высокомолекулярной фракции с $M_w > 10^6$. Критичным является ее содержание в полимере более 8 % масс.

В пятой главе детально описаны свойства вулканизатов на основе ДССК-2545, ДССК-2545М27, ДССК-2560, ДССК-2560М27. Показано влияние содержания винильных звеньев на температуру стеклования каучука. Приводятся сравнительные характеристики ДССК-2560М27 с зарубежными аналогами, из которых следует, что отечественный каучук соответствует мировым стандартам.

Замечания по диссертации и автореферату.

1. Не изучен фрагментарный состав смешанных алкоголятов натрий-кальций (магний).
2. Отсутствуют сведения о содержании алкоголятных металлов в полимере и сточной воде.
3. Нет сведений о количественном составе каталитического комплекса модификатор + н-бутиллитий.
4. Крайне мало ссылок на литературу за последние 5 лет.
5. В диссертации имеются опечатки, на стр. 84 не пропечатан рисунок 4.9.3.

Соответствие диссертации специальности и отрасли науки, по которой она представлена. Определение цели диссертации по разработке технологического процесса получения статистических сополимеров бутадиена со стиролом на новой каталитической системе, в состав которой входят н-бутиллитий + смешанные алкоголяты, а также детальное изучение технологических и эксплуатационных свойств резин на основе разработанных каучуков свидетельствует о том, что выполненная работа соответствует специальности 05.17.06.-Технология и переработка полимеров и композитов.

Полнота опубликования основных положений, результатов диссертации. Содержание диссертации в достаточной степени отражено в трех тезисах докладов, трех статьях в журналах, рекомендованных ВАК для публикации материалов диссертации и одном патенте РФ. Промежуточные этапы исследования обсуждались на научных конференциях, а ее основные положения, выводы и результаты обстоятельно изложены в автореферате. Автореферат по объему и содержанию соответствует требованиям ВАК РФ.

Соответствие научной квалификации соискателя научной степени, на которую он претендует. Диссертация соискателя Ткачева А.В. представляет законченную и выполненную диссертантом самостоятельно научно-квалификационную работу. В диссертации решены важные задачи создания промышленного технологического процесса получения статистических бутадиен-стирольных сополимеров с использованием новой каталитической системы н-бутиллитий + смешанные алкоголяты. Создано промышленное производство востребованных на рынке высоковинильных сополимеров ДССК. Работа выполнена на высоком научном уровне. Имеет элементы новизны, характеризуется теоретической и практической значимостью. Представленные в работе исследования достоверны, выводы обоснованы. Диссертация соответствует паспорту специальности 05.17.06-«Технология и переработка полимеров и композитов».

Заключение. Работа Ткачева А.В. выполнена на высоком уровне и является законченным научным трудом в области создания промышленного технологического процесса получения статистических бутадиен-стирольных сополимеров с использованием новой каталитической системы, актуальность которой обоснована всё возрастающими требованиями предприятий по производству синтетических каучуков и резиновой промышленности. Приведенные результаты можно классифицировать как новые, обоснованные и имеющие большое практическое и научное значение.

Материалы диссертации представлены в виде грамотно оформленного и структурированного текста, работа написана доходчиво и аккуратно оформлена. Автореферат соответствует основному содержанию диссертации.

Работа соответствует п.2 и п. 3 формулы специальности и п.2 и п. 3 области исследований паспорта специальности 05.17.06 – «Технология и переработка полимеров». По объему проведенных исследований, их актуальности, научной новизне и практической значимости диссертационная работа Ткачева А. В. «Разработка промышленной технологии получения статистических бутадиен-стирольных каучуков» полностью соответствует требованиям п. 9-14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842, поскольку представляет собой завершённую научно-квалификационную работу, в которой с применением

современных методов решена важнейшая научно-техническая проблема создания бутадиен-стирольных сополимеров нового поколения для техники России, имеющая важное народно-хозяйственное значение, а ее автор, Ткачев Алексей Владимирович, заслуживает присуждения ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.17.06 – «Технология и переработка полимеров и композитов».

Официальный оппонент

д.т.н., профессор, заведующий кафедрой
химии и технологии переработки
эластомеров ФГБОУ ВО «Московский
технологический университет» (институт
тонких химических технологий)

Л.Р.

Люсова Л.Р.

Подпись Люсовой Л.Р.

Первый проректор Мос
технологического универс
д.х.н., профессор

Прокопов Н.И.



119571, г. Москва,
проспект Вернадского, 86
www.mirea.ru,
lyusova@mirea.ru