

«УТВЕРЖДАЮ»

Ректор Воронежского
государственного университета
доктор экономических наук, профессор

Д.А. Ендовицкий

2017г.



ОТЗЫВ

ведущей организации

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.

Тема диссертационной работы Ткачева А.В. связана с производством бутадиен-стирольных каучуков в растворе. Такие каучуки находят широкое применение в шинной промышленности. Развитие производства шин с минимальным сопротивлением качению при сохранении неизменными сопротивлением истиранию и сопротивлением скольжению по мокрой поверхности базируется как на использовании метода получения растворного бутадиен-стирольного каучука с необходимым комплексом свойств, так и применения осажденного кремнекислотного наполнителя. Это позволяет добиться значительного уменьшения сопротивления качению при одновременном улучшении сопротивления скольжению по мокрой дороге при тех же параметрах истирания, а также снизить расход топлива на 5 - 7%. Резины на основе растворных бутадиен-стирольных каучуков имеют бóльшую скорость вулканизации по сравнению с эмульсионными. Это существенно увеличивает производительность оборудования по сравнению с использованием других каучуков в аналогичных условиях. Изделия из растворных бутадиен-стирольных каучуков превосходно сохраняют цвет, в т.ч. и при жестких условиях эксплуатации.

Следует отметить, что значительная доля, до 7% от общего расхода, топлива легкового автомобиля приходится на сопротивление качению в шинах, причем 60-70% из них приходится на протектор. В связи с этим проводятся широкие исследования по созданию шин с низким сопротивлением качению. При этом протекторные резины должны иметь высокий уровень сцепления с дорожным покрытием. Возрастающая конкуренция на

рынке каучуков, требует прогресса в этой отрасли. Учитывая вышесказанное, можно констатировать, что диссертация Ткачева А.В. посвящена **актуальной задаче** разработки промышленной технологии производства статистических бутадиен-стирольных каучуков, получаемых в растворе, а именно – разработке каталитических систем и поиску способов производства экологически безопасных полимеров с требуемой микроструктурой и необходимым комплексом физико-механических свойств.

Главной **целью** автора в его работе является создание энергосберегающей и малоотходной технологии промышленного получения растворных бутадиен-стирольных каучуков со статистическим распределением звеньев стирола и содержанием в диеновой части полимерной цепи 60÷70% 1,2-звеньев, с регулируемым молекулярно-массовым распределением каучуков и высокими физико-механическими показателями вулканизатов на их основе.

Диссертация состоит из 117 страниц машинописного текста без учета приложений. Она включает 31 таблицу и 26 рисунков. Библиография насчитывает 145 литературных источников. Работа содержит введение, пять глав, включающих литературный обзор (5 разделов), объекты и методы исследования (2 раздела). Основное содержание работы (3 раздела) посвящено разработке промышленной технологии получения бутадиен-стирольных синтетических каучуков (12 разделов). Приведены выводы, список используемой литературы, а также 7 приложений.

Во **введении** обоснована актуальность диссертационной работы, сформулированы ее цель и задачи, а также новизна результатов исследования, их теоретическая и практическая значимость. Приведены использованные методы исследования и положения, выносимые на защиту, данные о достоверности и апробации результатов.

Первая глава посвящена литературному обзору. Она включает анализ применения вулканизатов на основе бутадиен-стирольных каучуков в производстве современных шин. Обсуждаются сведения о методах анионной полимеризации диенов и винилароматических соединений, инициирующих системах синтеза бутадиен-стирольных статистических сополимеров, анализируются проблемы, связанные с гелеобразованием.

Во **второй главе** приведена методическая часть работы – объекты и методы исследования. При этом использованы такие современные физико-химические методы как: инфракрасная спектроскопия с применением ИК-Фурье-спектрометра «Nicolet 6700», гель-проникающая хроматография – с использованием оборудования «Waters». Оценку вязкости по Муни осуществляли на вискозиметре «Mooney MV-2000», резиновые смеси анализировали на приборе РПА-2000, упруго-гистерезисные свойства оценивали методом

динамического механического анализа. Для определения состава модификаторов использовали титриметрию.

В **третьей главе** диссертации представлены материалы по изучению закономерностей полимеризации стирола. Приведены данные о разработке способа синтеза модификаторов *n*-бутиллития, представлена и описана технология их промышленного получения. Обосновано новое решение применения в качестве электродонорных добавок смешанных натрий-кальциевых или натрий-магниевых алкоголятов.

Четвертая глава состоит из одиннадцати разделов, где рассмотрены иницирующие системы, используемые для получения статистических бутадиен-стирольных сополимеров. Изучено влияние условий синтеза, проводимого на пилотной установке по промышленной схеме. Исследована взаимосвязь дозировки инициатора и конверсии стирола в процессе периодической сополимеризации сомономеров. Детально рассмотрены способы ввода шихты и компонентов каталитической системы. Выявлены зависимости влияния дозровок *n*-бутиллития и сшивающего агента диметилдихлорсилан на вязкость по Муни готового каучука. Особую значимость имеют выявленные автором рецептурно-технологические возможности, обеспечивающие синтез полимера в условиях непрерывной сополимеризации стирола и бутадиена в присутствии иницирующей системы, включающий *n*-бутиллитий и модификатор. При этом установлены оптимальные соотношения *n*-бутиллитий – модификатор, а также скорость дозировки каталитической системы, позволяющие получать сополимеры со статистическим распределением звеньев стирола. Изучена кинетика технологического процесса сополимеризации бутадиена и стирола с использованием разработанной каталитической системы. В работе предложены способы подавления гелеобразования при промышленном процессе производства каучука.

Пятая глава посвящена исследованию свойств каучуков, в числе которых ДССК-2545, ДССК-2545М27, ДССК-2560, ДССК-2560М27 и вулканизатов на их основе. Представлены значения показателей и описаны свойства полученных полимеров. Рассмотрена взаимосвязь между содержанием винильных звеньев и температурой стеклования. Подтверждено качество производимого каучука на площадках производителей шин, как отечественных, так и зарубежных, например, ОАО «Белшина», ООО «НТЦ Интайр».

Завершается диссертационная работа выводами, которые полностью отражают ее основное теоретическое и прикладное значение. Приведены список используемой литературы и приложения. Автореферат диссертации находится в полном соответствии с ее содержанием.

Проведенные автором исследования, полученные результаты и выводы безусловно являются новыми и достоверными. Они представляют значимость для науки и производства. Работа выполнена на достаточно высоком научном и экспериментальном уровне. Автором представлен большой объем экспериментального материала. Результаты получены с использованием современных физико-химических методов исследования. Представленные разработки имеют научный и практический интерес. Следует подчеркнуть, что результаты работы используются на АО «Воронежсинтезкаучук», который является единственным предприятием в России производящим каучуки ДССК-2560М27 и ДССК-2560.

Основные результаты работы Ткачева А.В. отражены в трех статьях, опубликованных в журналах, рекомендованных ВАК для публикации материалов диссертации, патенте РФ. Работа прошла апробацию на трех международных и всероссийских конференциях. Печатные работы автора достаточно полно отражают основное содержание диссертации.

Достоинство данной работы в том, что в ней впервые в РФ представлен разработанный и реализованный в промышленном масштабе способ производства статистических бутадиен-стирольных каучуков в присутствии каталитической системы на основе *n*-бутиллития и смешанных алкоголятов щелочных и щелочно-земельных металлов, включающий стадию синтеза модификатора.

По диссертационной работе можно сделать следующие **замечания**:

1. Следует пояснить как изменяется полидисперсность каучука при длительной работе полимеризационной батареи.
2. Не ясно как влияет на свойства каучука ДССК-2560М27 изменение молярного соотношения модификатор : *n*-бутиллитий от 2,5:1 до 1:1.
3. В диссертации имеются опечатки и не совсем удачные выражения, на стр. 84 пропечатан рисунок 4.9.3. «Влияния мольного соотношения М-11 и *n*-C₄H₉Li на содержание 1,2-звеньев бутадиена и связанного стирола ДССК-2560М27», на странице 95 допущена опечатка, необходимо «взаимодействие с активным центром», вместо «взаимодействие с толуолом». Отсутствует в приложениях выдержка из ТУ 38.40383-2001 указанная по тексту диссертации.

Однако эти замечания не снижают общей положительной оценки рецензируемой работы.

Вывод: диссертация Ткачева Алексея Владимировича «Разработка промышленной технологии получения статистических бутадиен-стирольных каучуков» является самостоятельной, законченной научно-квалификационной работой, в которой решена актуальная и значимая задача – создана технология промышленного получения растворных

бутадиен-стирольных каучуков со статистическим распределением звеньев стирола и содержанием в диеновой части полимерной цепи 60÷70% винильных звеньев, с регулируемым молекулярно-массовым распределением каучуков и высокими физико-механическими показателями вулканизатов на их основе.

Диссертационная работа соответствует паспорту специальности 05.17.06 – Технология и переработка полимеров и композитов в пункте 3 формулы специальности и в пункте 2 области исследований, оформлена согласно требованиям, содержание автореферата и опубликованные труды отражают основные результаты и выводы проведенных исследований.

Данная работа соответствует требованиям пунктов 9-14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 года № 842 (с изменениями постановления Правительства Российской Федерации от 41.04.2016 №335), предъявляемым к кандидатским диссертациям. Автор диссертации, Ткачев Алексей Владимирович, безусловно заслуживает присуждения ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.17.06 – Технология и переработка полимеров и композитов.

Отзыв подготовлен д.х.н., профессором кафедры высокомолекулярных соединений и коллоидной химии ФГБОУ ВО «Воронежский госуниверситет» Шаталовым Геннадием Валентиновичем.

Отзыв рассмотрен и одобрен на заседании кафедры высокомолекулярных соединений и коллоидной химии ФГБОУ ВО «Воронежский госуниверситет», протокол №1 от 26.01.2017 г.

Заведующий кафедрой высокомолекулярных соединений и коллоидной химии,
доктор химических наук, доцент

Шестаков А.С.

394018, Россия, г. Воронеж, Университетская площадь, 1
Телефон: 8 (473)220-89-56
E-mail: shestakov@chem.vsu.ru

федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Воронежский государственный университет» (ФГБОУ ВО «ВГУ»)	
Подпись	Шестаков А.С.
заверено	Игорь Шатаков
должность	26.01.2017
подпись, расшифровка подписи	

