

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.

В последние годы существенно изменились приоритетные требования, предъявляемые к автомобильным шинам. Возросло значение безопасности езды, экономии топлива, экологической безопасности. Одним из каучуков, обеспечивающих «шинные» требования, является «экологически чистый» бутадиен-стирольный каучук растворной полимеризации со средним и высоким содержанием винильных звеньев. Это потребовало разработки и организации промышленного производства высоковинильных бутадиен-стирольных каучуков анионной полимеризации (ДССК-2545, ДССК-2560), которые в РФ ранее не выпускались. Отсюда важным является разработка каталитических систем и поиск способов производства высоковинильных экологически чистых полимеров с требуемой микроструктурой и необходимыми физико-механическими свойствами их вулканизатов. Решению данной **актуальной** задачи и посвящена диссертационная работа Ткачева А.В.

Научная новизна. Создана иницирующая система для синтеза ДССК, представляющая собой *n*-бутиллитий + новые модификаторы. Предложен новый способ синтеза модификаторов - смешанных алкоголятов (натрий-, кальциевых- с использованием лапрамола-294 и тетрагидрофурфурилового спирта). Выявлены положительные особенности новых модификаторов - сближение констант сополимеризации бутадиена и стирола, регулирование содержания винильных звеньев, подавлению процессов гелеобразования и появления блочного полистирола.

Практическая значимость. С применением созданной иницирующей системы разработана и реализована промышленная технология производства ДССК с содержанием винильных звеньев бутадиена до 73% и комплексом свойств, удовлетворяющих требованиям производителей шин и других потребителей. Представлена технология производства модификаторов и организован их выпуск в необходимых объемах на промышленной линии АО «Воронежсинтезкаучук». Предложены и реализованы способы снижения образования высокомолекулярного полимера и увеличения срока пробега «от чистки до чистки», что позволяет существенно снижать затраты производства. Освоено производство четырех марок каучуков - ДССК-2545, ДССК-2545М27, ДССК-2560, ДССК-2560М27 с содержанием 25% масс. стирола и содержанием виниловых звеньев $(45\div 50)\%$ и $(64\pm 4)\%$. Произведено и реализовано десятки тысяч тонн каучука на российский и зарубежный рынок.

Достоверность научных результатов и выводов, содержащихся в диссертации подтверждается воспроизводимостью и взаимной дополняемостью статистически обработанных экспериментальных и промышленных данных, полученных с использованием современных методов исследования, а также воспроизводимостью результатов промышленной апробации. Это позволило получать однородный продукт с воспроизводимыми показателями от партии к партии каучука. Представлены заключения от шинных компаний с положительными результатами и рекомендациями к серийному применению на предприятиях отрасли РФ и РБ.

Структура и объем работы. Диссертация изложена на 117 страницах машинописного текста без учета приложений, включает 31 таблицу и 26 рисунков. Библиография насчитывает 145 литературных источников. Работа состоит из введения, Пяти глав (включающих в себя литературный обзор (5 разделов), объекты и методы исследования (2 раздела), основное содержание

работы (3 раздела), разработка промышленной технологии получения ДССК (12 разделов)), выводов, списка используемой литературы и 7 приложений.

Во **введении** изложена актуальность проведенного исследования, сформулированы цели и задачи работы, ее научная новизна и практическая значимость.

Первая глава диссертации представляет собой обзор литературы и посвящена анализу предпосылок применения вулканизатов на основе бутадиен-стирольных каучуков для современных шин, изучению методов анионной полимеризации диенов и винилароматических соединений, иницирующих систем синтеза бутадиен-стирольных статистических сополимеров и освещены проблемы гелеобразования.

Во **второй главе** приведена методическая часть работы – объекты и методы исследования. В работе использованы следующие физико-химические методы исследований: титриметрия - для определения состава модификаторов; инфракрасная спектроскопия с использованием прибора ИК-Фурье-спектрометр «Nicolet 6700», гель-проникающая хроматография – прибор «Waters», оценку вязкости по Муни осуществляли на вискозиметре «Mooney MV-2000», резиновые смеси анализировали на приборе РПА-2000, упруго-гистерезисные свойства оценивали методом ДМА.

Третья глава диссертации посвящена изучению закономерностей полимеризации стирола. Это связано с тем, что реакция полимеризации начинается с присоединения стирола к активному центру. Описан способ синтеза модификаторов н-бутиллития, представлена и описана технология их промышленного получения. Представлено новое решение применения электронодора со смешанными натрий-кальциевыми или натрий-магниевыми алкоголятами.

В **четвертой главе** представлены результаты разработки промышленной технологии получения ДССК, предложены новые иницирующие системы получения статистических бутадиен-стирольных

сополимеров, проведены исследования влияния условий синтеза каучуков ДССК на пилотной установке, на основании чего разработана технология синтеза, представленная в диссертации с описанием и предложением наиболее эффективной её конфигурации. Детально рассмотрены способы ввода шихты и компонентов каталитической системы. Выявлены зависимости влияния дозировок н-бутиллития и сшивающего агента ДФДХС на вязкость по Муни готового каучука. На примере гомополимеризации стирола установлены закономерности расхода инициатора и влияние состава растворителя на скорость полимеризации стирола. Установлены рецептурно-технологические возможности синтеза полимера в условиях непрерывной сополимеризации стирола и бутадиена в присутствии иницирующей системы н-бутиллитий + модификатор. Определены оптимальные соотношения н-бутиллитий : модификатор и скорость дозировки каталитической системы, позволяющие получать сополимеры со статистическим распределением звеньев стирола. Изучена кинетика процесса сополимеризации бутадиена и стирола на разработанной каталитической системе и предложены способы подавления гелеобразования при промышленном процессе производства.

Пятая глава посвящена исследованию свойств каучуков ДССК-2545, ДССК-2545М27, ДССК-2560, ДССК-2560М27 и вулканизатов на их основе. Качественные показатели каучука ДССК-2560М27 подтверждены независимыми исследованиями произведенными ОАО «Белшина», ООО «НТЦ Интайр». Важными потребителями разработанного продукта являются зарубежные компании «Мишлен» и «Континенталь», которые являются одними из ведущих производителей в шинной промышленности.

Результаты работы Ткачева А.В. представлены на международных и российских конференциях. Основное содержание диссертации изложено в трех тезисах докладов, трех статьях в журналах, рекомендованных ВАК для публикации материалов диссертации и получен патент РФ.

Достоинством данной работы является впервые разработанный в РФ и реализованный в промышленном масштабе способ производства статистических бутадиен-стирольных каучуков с применением смешанных алколюлятов щелочных и щелочноземельных металлов в каталитической системе и н-бутиллития включая стадию синтеза модификатора.

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

1. Не все объекты исследования диссертации упомянуты и описаны в соответсрвующем её разделе, например лапромол-294, тетрагидрофурфуриловый спирт, дифенилдихлорсилан.

2. На странице 95 допущена неточность – необходимо было «взаимодействие с активным центром», вместо «взаимодействие с толуолом».

3. Не установлено как изменяется полидисперсность ДССК при длительной работе полимеризационной батареи.

4. В диссертационной работе не указано изменяется ли микроструктура ДССК вначале процесса и далее по ходу полимеризации.

5. Не ясно как влияет на свойства ДССК-2560М27 увеличение содержания молярного отношения модификатор:н-бутиллитий от 2,5: до 1:1.

6. Отсутствует в приложениях выкопировка из ТУ 38.40383-2001 указанная по тексту диссертации. Остальные приложения вполне уместны.

Однако, эти замечания не снижают общей положительной оценки данной работы.

Считаю, что диссертация Ткачева А.В. «Разработка промышленной технологии получения статистических бутадиен-стирольных каучуков» является законченной научно-квалифицированной 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

вулканизаторов 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, предъявляемым к кандидатским диссертациям, а ее автор, Ткачев Алексей Владимирович, безусловно заслуживает присуждения ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.17.06 – Технология и переработка полимеров и композитов.

Официальный оппонент

Советник генерального директора по научным вопросам
ООО «Научно-исследовательский институт
эластомерных материалов и изделий»,
Заслуженный деятель науки РФ
доктор технических наук, профессор
(специальность 05.17.06 – Технология и
переработка полимеров и композитов)

Ю.Л. Морозов

Подпись Ю.Л. Морозова з

*Генеральный директор
ООО «НИИЭМИ»*


Е.Е. Харламов

Общество с ограниченной ответственностью «Научно-исследовательский институт эластомерных материалов и изделий» (ООО «НИИЭМИ»)

111024, г. Москва, Перовский проезд, д.2, стр. 1

Телефон: +7(495) 600-07-60; +7(495) 604-42-12; Факс: +7(495) 600-06-42

E-mail: mail@niiemi.com