

УТВЕРЖДАЮ



Первый проректор
ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский
технологический университет»,
д.х.н.

Прокопов Н.И.

«*января*» 2024 г.

ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

на диссертационную работу 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. Актуальным трендом при разработке шинных эластомерных материалов является стремление к достижению баланса улучшенных технико-экономических характеристик шин при сохранении безопасности управления транспортными средствами. Задачей производителей шин и РТИ является создание оптимальных составов эластомерных материалов и технологий их переработки, при непрерывном обновлении состава резиновых смесей, вследствие ежегодного синтеза около 100000 новых соединений, потенциально пригодных в качестве компонентов резин.

На сегодняшний день среди стереорегулярных полибутадиенов, неизменно входящих в состав легковых и грузовых шин, наибольшее распространение получил полибутадиен, полученный на «неодимовом» катализаторе, преимуществами которого являются линейная структура, высокое содержание цис-1,4-звеньев (более 97% мас.), отсутствие олигомеров и металлов переменной валентности в составе. Современная промышленность диктует жёсткие требования к шинной продукции по снижению топливных потерь, которые,

значительным образом, зависят от числа свободных концов макромолекулярных цепей. Снижение содержания последних в каучуке приводит к улучшению упруго-гистерезисных свойств резин на его основе. Таким образом, необходимым условием является повышение молекулярной массы полимера и снижение индекса полидисперсности. Вместе с тем для облегчения переработки указанных каучуков может применяться пластификация, в частности, введение различных масел в каучук.

Важным направлением шинной индустрии является повышение экологичности продукции и ее производства. Тенденции рынка направлены на разработку рецептур «зеленых» шин, где допускается использование только канцерогенно безопасных веществ. Несмотря на то, что удовлетворение требований всех законодательств довольно сложная и часто взаимоисключающая задача, накопленный опыт в этом направлении демонстрирует, что эффективными рецептурными решениями, одновременно обеспечивающими максимальную канцерогенную безопасность и оптимальные эксплуатационные характеристики шин, являются эластомерные композиции, содержащие очищенные масла и технологические добавки на основе природных компонентов.

Стоит отметить, что в настоящее время в нашей стране в большинстве работ рассмотрено наполнение СКДН канцерогенными высокоароматическими маслами, в частности марки ПН-6, которое не соответствует современным требованиям экологических норм. Ввиду этого, наполнение СКДН с применением экологических масел, рассматриваемое в настоящей работе, заслуживает внимания. Кроме того, обращает на себя внимание недостаточная полнота ранних исследований, в частности, изучено влияние масел лишь на технологические свойства и физико-механические показатели вулканизатов на основе маслonaполненных бутадиеновых каучуков. При этом отсутствуют работы по изучению влияния состава масла и молекулярных характеристик исходного каучука на пластифицирующую способность масла и их сродство. Поэтому тема диссертации Д.Р. Гималдинова, посвященная получению высокомолекулярного неодиового цис-1,4-полибутадиена, наполненного высокоароматическими неканцерогенными маслами, несомненно, является

актуальной.

Анализ содержания работы и ее завершенности. Диссертационная работа имеет традиционную структуру и состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, результатов и их обсуждения, выводов, списка сокращений и условных обозначений, списка цитированной литературы из 176 наименований. Работа изложена на 137 страницах машинописного текста, включает 36 рисунков, 24 таблицы и 1 приложение.

Во **введении** диссертант аргументирует выбор темы исследования, обозначает поставленные цель и задачи. Определяются положения, выносимые на защиту.

Первая глава представляет собой обзор литературы – 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, проведен обзор по различным способам модификации диеновых каучуков (химическая и физическая модификация), а также рассмотрена тематика по введению различных масел в полимер. На основе изученного материала сформулированы основные задачи исследований, определены научные и практические аспекты диссертационной работы.

Литературный обзор написан доступным научным языком, современен, что подтверждает актуальность выбранной темы и поясняет логику постановки цели и задач.

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

Следует отметить, что в работе использовались современные и разнообразные методы исследования: инфракрасная спектроскопия с Фурье-преобразованием, гель-проникающая хроматография, ^{13}C ЯМР-спектроскопия. Оценка плотности пространственной сетки исследуемых образцов проведена методом равновесного набухания. Применены стандартные методы определения

физико-механических свойств, теплообразования, сопротивления раздиру, износостойкости, сцепления на мокрой и заснеженной дороге, потери на качения (гистерезисные потери), благодаря чему достоверность результатов исследований не вызывает сомнений.

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

На первом этапе работы проведено исследование импортного маслonaполненного аналога, в ходе которого был определен уровень микроструктуры и молекулярных характеристик, а также исходная вязкость каучука. На основе полученных данных синтезированы опытные образцы с вязкостью, идентичной импортному аналогу, после чего проведено их наполнение экологичными нефтяными маслами различного типа, а также маслами растительного происхождения.

По результатам первого этапа выбраны оптимальные типы масел нефтяного происхождения, а именно Norman 132 (MES) и Norman 346 (TDAE). После этого, в рамках второго этапа рассмотрено влияние различных дозировок указанных масел (от 15% мас. до 40% мас.) на свойства высокомолекулярного неодимового цис-1,4-полибутадиена с вязкостью по Муни 98 ед. По итогам данного этапа отмечен более высокий уровень прочностных свойств вулканизатов в случае с маслом TDAE.

В ходе третьего этапа изучено 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 результате проведены исследования ИК-спектров каучуков и масел, ¹³C ЯМР-спектров 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 получены вулканизаты по типовой рецептуре протектора грузовых шин, в ходе испытаний которых установлено улучшение упруго-гистерезисных свойств и износостойкости. В ООО НТЦ «Кама» компании ПАО «Нижекамскшина» проведены испытания разработанных образцов каучука в рецептуре протектора грузовых шин, по итогам которых разработанные каучуки

рекомендованы для промышленного производства.

Новизна исследования и полученных результатов. Научная новизна и обоснованность полученных результатов, сформулированных в диссертации, не вызывают сомнения.

Впервые получен линейный высокомолекулярный узкодисперсный неодимовый цис-1,4-полибутадиен (СКДН) с использованием синтезированного комплекса на основе неодима с пониженной долей алюмоорганических соединений, содержащий высокоароматические неканцерогенные масла отечественного производства, что позволило улучшить технологические свойства резиновых смесей и некоторые эксплуатационные свойства резин.

Установлена различная совместимость указанных масел с высокомолекулярным «неодимовым» бутадиеновым каучуком, которая зависит не только от общего содержания ароматических углеводородов в них, но и от соотношения ароматических фракций, имеющих различную молекулярную массу и структуру.

Показана возможность увеличения содержания масел при уменьшении коэффициента полидисперсности каучука, что позволяет улучшить физико-механические и упруго-гистерезисными свойства резин.

Практическая значимость. Данные, полученные Д.Р. Гималдиновым, имеют несомненную практическую ценность. В ходе диссертационной работы 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 ненаполненным маслом серийным СКДН. В ООО «НТЦ «Кама» компании ПАО «Нижнекамскшина» проведены испытания маслonaполненных 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 маслonaполненного цис-1,4-полибутадиена, наполненный маслом TDAE, характеризуется меньшей

стоимостью (на 21 181,10 руб./т) в сравнении с ненаполненными промышленными СКД. Разработанный автором СКДН существенно дешевле импортных аналогов, что вносит существенный вклад в импортозамещение в резиновой промышленности.

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.

Полнота изложения материалов диссертационной работы. По результатам диссертационной работы опубликовано 9 научных работ, в том числе, 4 статьи, из них 3 – в рецензируемых журналах, входящих в перечень ВАК РФ для размещения материалов диссертаций, 5 тезисов докладов на Региональных и Всероссийских конференциях. Автореферат и публикации Гималдинова Д.Р. соответствуют содержанию диссертации, результатам и основным положениям, выносимым на защиту.

Рекомендации по практическому применению результатов работ и выводов. Результаты работы могут быть использованы как научными центрами, так и предприятиями резиновой промышленности. Особый интерес они представляют для таких фирм, как ПАО «СИБУР Холдинг», Госкорпорация Ростех, АО «Кордиант», предприятий, производящих шины, а также для высших учебных заведений, в которых реализуется подготовка по химии и технологии переработки эластомеров.

Замечания по диссертационной работе.

1. Для оценки поведения вновь разработанного материала (или технологии) в условиях реальной эксплуатации определяющую роль играют показатели усталостных свойств эластомеров. Отсутствие таких испытаний в диссертационной работе можно отнести к её недостаткам.

2. В выводе 2 говорится об оптимизации состава материала и технологии его изготовления. Но понятие «оптимизация» в строгом смысле этого слова предполагает построение математического выражения «целевая функция», минимизация которой и даёт такие значения параметров оптимизации, которые обеспечивают наилучший с точки зрения требований заказчика набор выходных

характеристик готового изделия. В диссертационной работе строгой процедуры оптимизации проведено не было.

3. В работе в качестве положительного результата было указано на уменьшение износостойкости шинных резин на основе нового материала. Но известно, что снижение износостойкости приводит, как правило, к ухудшению сцепных свойств шин. Хотелось бы видеть в работе прямые измерения сцепных свойств, а не их косвенную оценку по показателю $\text{tg}\delta$ при разных температурах.

4. Названия некоторых показателей не соответствуют ГОСТам, например, модуль 300%.

5. В работе имеются опечатки и ошибки как стилистические, так и пунктуационные.

Отмеченные недостатки не влияют на общую положительную оценку диссертационной работы Д.Р. Гималдинова. Диссертация и автореферат оформлены в соответствии с действующими требованиями. 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).

Заключение. Таким образом, диссертация Гималдинова Дамира Ризвановича является законченной научно-квалификационной работой, в которой изложены новые научно обоснованные технические решения, имеющие существенное значение для развития страны - разработка синтеза и применения 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 стоимостью в сравнении с ненаполненными каучуками, что вносит значительный вклад в развитие шинной отрасли. По своей актуальности, научной новизне, практической значимости работы и личному вкладу автора диссертационная работа отвечает требованиям ВАК пп. 9-14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24.09.2013 г. № 842, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук, а ее автор – Гималдинов Дамир Ризванович –

заслуживает присуждения искомой ученой степени по специальности 2.6.11. Технология и переработка синтетических и природных полимеров и композитов (технические науки).

Содержание диссертации, автореферата и отзыва обсуждены и одобрены на заседании кафедры химии и технологии переработки эластомеров имени Кошелева Ф.Ф. ИТХТ имени М.В. Ломоносова (протокол № 8 от 22.01.2024 г.).

Заведующий кафедрой химии и технологии переработки эластомеров имени Кошелева Ф.Ф. ИТХТ имени М.В. Ломоносова ФГБОУ ВО РТУ МИРЭА, д.т.н. (специальность 05.17.06 – Технология и переработка полимеров и композитов), профессор

Людмила Ромуальдовна
Люсова

Доцент кафедры химии и технологии переработки эластомеров имени Кошелева Ф.Ф. ИТХТ имени М.В. Ломоносова ФГБОУ ВО РТУ МИРЭА, к.т.н. (специальность 05.17.06 – Технология и переработка полимеров и композитов), доцент

Людмила Александровна
Ковалева

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «МИРЭА – Российский технологический университет» Адрес: 119454, г. Москва, проспект Вернадского, д. 78

Электронная почта: rector@mirea.ru

Сайт: <https://www.mirea.ru>

Телефон: +7 (499) 600-80-80

Подпись Л.Р. Люсовой и Л.А. Ковалевой заверяю:



Ведущий специалист
Управления кадров

О.Ю. Васильева

Вход. № 05-4873
« 10 » 02 2024 г.
подпись