

В диссертационный совет Д 212.144.07
на базе ФГБОУ ВПО «Московский
государственный университет
дизайна и технологии»

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу *Пугачевой Инны Николаевны* «Научно-технологические принципы применения многофункциональных добавок из вторичных полимерных материалов в производстве эмульсионных каучуков», представленную на соискание ученой степени доктора технических наук по специальности 05.17.06 Технология и переработка полимеров и композитов

В настоящее время одним из приоритетных направлений развития химии и технологии полимеров и композитов является создание полимерматричных композиционных материалов с высоким уровнем эксплуатационных свойств путем направленного регулирования базовых характеристик полимерных систем и использования высокоэффективных технологий. В современных условиях к числу таких технологий относятся перспективные технические решения, ориентированные как на повышение конкурентоспособности выпускаемой продукции за счет модификации составов композитов и применения новых сырьевых ресурсов, так и на снижение экологических последствий её производства.

В связи с этим диссертационная работа Пугачевой И.Н., направленная на разработку научно-методологических основ создания эластомерных композиций на базе эмульсионных каучуков, модифицированных на стадии латекса многофункциональными добавками, получаемыми из вторичных полимерных материалов, представляет актуальное научно-практическое исследование, обеспечивающее повышение технико-экономической эффективности и экологичности их производства.

Общая характеристика диссертации.

Диссертационная работа Пугачевой И.Н. изложена на 399 страницах машинописного текста, содержит 88 таблиц и 74 рисунка и состоит из введения, 9 глав, заключения, списка использованной литературы, включающего 297 наименований и 25 приложений.

Проведенный анализ данных отечественных и зарубежных научно-технических источников и патентной литературы в области модификации эластомерных композитов и разработки новых эффективных модификаторов с многофункциональными свойствами, а также оценка особенностей технологии эмульсионных каучуков позволили соискателю обосновать основные направления проведенных исследований и задачи, обеспечивающие их решение, и определить перспективные объекты исследования.

В экспериментальной части работы доказана возможность получения широкой группы модифицирующих добавок как на основе волокнистых отходов текстильной промышленности различной химической природы (хлопковых, вискозных и капроновых), в т.ч. порошкообразных, полученных из целлюлозосодержащего вторичного текстиля, так и модифицированных стиролсодержащих олигомеров, синтезированных из побочных продуктов производства полибутадиена, для повышения реакционной способности которых предложена их высокотемпературная обработка в присутствии малеинового ангидрида, гидропероксида пинана или отхода производства фталевого ангидрида, содержащего малеиновую кислоту, что обеспечивает их лучшую совместимость с каучуковой матрицей.

Для разработки эффективных технологических приемов модификации различных марок эмульсионных каучуков исследуемыми добавками детально, с применением методов математического планирования эксперимента, изучен процесс выделения каучука из латекса в присутствии различных коагулянтов, что позволило обосновать выбор электролитов, используемых для коагуляции модифицированного каучука в дальнейших исследованиях.

В работе изучены различные схемы введения модификаторов на стадии выделения каучука из латекса (с коагулянтом, подкисляющим агентом или с серумом) и убедительно доказана целесообразность ввода волокнистых добавок с коагулянтом или подкисляющим агентом, а порошкообразных - с коагулянтом, что обеспечивает увеличение выхода равномерно наполненной крошки каучука до 98-99%. Показано также, что эффективным способом модификации каучука олигомерными добавками является их введение в латекс в виде водной олигомерноантиоксидантной дисперсии.

В результате анализа экспериментальных данных по изучению влияния модифицирующих добавок на процесс получения эластомерных композиций соискателем сформулированы основные особенности выделения каучука из латекса в их присутствии, из которых следует, что введение волокнистых модификаторов

обеспечивает направленное снижение расхода коагулянта, причем условия их введения определяются количеством вводимого волокна. В присутствии порошкообразных целлюлозных добавок, вводимых в латекс с коагулянтом, также понижается агрегативная устойчивость латексных частиц, что способствует уменьшению расхода коагулирующего агента. При этом степень наполнения каучука порошкообразными добавками зависит от его содержания в латексной композиции, в частности, при их содержании до 50 кг/т каучука они полностью входят в состав образующейся крошки. Введение водной олигомерноантиоксидантной дисперсии в каучуковый латекс обеспечивает увеличение выхода каучука в процессе коагуляции.

Установленное повышение эффективности процесса выделения эмульсионных каучуков при введении разработанных модификаторов на стадии латекса потребовало оценки их влияния на структуру и свойства эмульсионных каучуков различных марок, а также резиновых смесей и вулканизатов на их основе. Исследование структурных особенностей каучуков, модифицированных волокнистыми и порошкообразными целлюлозными добавками, методами ИКС, РФС, РФФА показало, что разработанные модификаторы относятся к инертным наполнителям, содержащимся в каучуковой матрице в виде отдельной фазы и практически не оказывающим влияния на структурные характеристики матричного полимера. Этот вывод подтверждают и результаты кинетических исследований процесса набухания модифицированных вулканизатов. В то же время введение волокнистого наполнителя, выполняющего роль армирующего элемента, обеспечивает повышение эксплуатационно важных показателей вулканизата (устойчивости к многократным деформациям, тепловому старению и сопротивлению раздиру) на 30-55% при сохранении остальных характеристик.

Модифицирующий эффект проявляется и при введении в каучук стирол-содержащего олигомера, обладающего активными кислородсодержащими функциональными группами в результате его высокотемпературной обработки малеиновым ангидридом или гидропероксидом пинана, что и обеспечивает повышение устойчивости вулканизатов к термоокислительному воздействию и позволяет снизить расход дорогостоящих противостарителей. Этот эффект характерен для композиций на основе каучука СКС-30 АРК с содержанием модификатора ~30 кг/т каучука.

Для повышения эффективности модификации каучука волокнистыми добавками за счет усиления адгезионного взаимодействия в исследуемой системе

соискатель предлагает их предварительную обработку (смешение) с модифицированной стиролсодержащей олигомерно-антиоксидантной водной дисперсией. Введение волокна, обработанного «агентом межфазного сочетания», в латекс каучука способствует более равномерному распределению полярного волокнистого наполнителя в неполярной каучуковой матрице и обеспечивает дополнительное повышение физико-механических свойств каучуков, резиновых смесей и вулканизатов на их основе по сравнению с СКС-30 АРК, наполненным немодифицированным волокном.

Из полученных экспериментальных данных по предлагаемой модификации каучука на стадии латекса следует, что введение разработанных модификаторов, в том числе волокнистых добавок, обработанных «агентом межфазного сочетания», в эластомерные композиции не требует изменения режимов их вулканизации, что важно с технологической точки зрения.

Технологически важным является и экспериментально установленный факт возможности значительного сокращения продолжительности сушки модифицированного каучука (на 1,1 - 2,1 часа) за счет увеличения скорости сушки, что соискатель объясняет проявлением «туннельного эффекта», возникающего при введении в каучук на стадии латекса волокнистых и порошкообразных добавок, выполняющих функцию проводника влаги в композите.

Логическим завершением экспериментальных исследований явилась разработка структурных схем технологии выделения каучука, модифицированного разработанными добавками, и эколого-экономический анализ предлагаемых решений.

Следует отметить, что в научном плане представляют интерес полученные соискателем экспериментальные данные

- по химизмам процессов модификации стиролсодержащего олигомера (ССО) малеиновым ангидридом, гидропероксидом пинана и отходом производства фталевого ангидрида, содержащим малеиновую кислоту, которые обеспечивают введение в ССО активных кислородсодержащих функциональных групп, способствующих повышению межфазного взаимодействия в системе каучуковая матрица/волокнистый наполнитель, обработанный модифицированным стиролсодержащим олигомером;

- по механизмам снижения расхода коагулянтов в процессе выделения каучука из латекса в присутствии волокнистых добавок, что определяется понижением адсорбционной насыщенности латексных частиц и уменьшением их агрегативной

устойчивости в результате перераспределения эмульгирующих компонентов за счет их частичного поглощения волокном в модифицированной волокнистым наполнителем водной дисперсии латекса;

- по оценке межфазного взаимодействия в системе бутадиен-стирольная матрица/вискозное или капроновое волокно или порошкообразный целлюлозный наполнитель на основе анализа результатов кинетических исследований процесса набухания модифицированного вулканизата в зависимости от содержания и длины исследуемого наполнителя, свидетельствующих о необходимости их введения в каучуковый латекс перед подачей его на коагуляцию с агентами межфазного сочетания, что обеспечивает увеличение адгезионного контакта в системе матрица-наполнитель;

- по механизму повышения устойчивости к термоокислительному воздействию модифицированного олигомерными добавками, содержащими анти-оксиданты аминного и фенольного типа, вулканизата в результате возникновения физико-химического взаимодействия в системе.

Практическая значимость результатов диссертационной работы И.Н.Пугачевой определяется

- разработкой новых модификаторов для эмульсионных каучуков, обеспечивающих повышение устойчивости к термоокислительному воздействию при соответствии эксплуатационных свойств вулканизатов на их основе требованиям нормативных документов, что подтверждено 9 патентами РФ;

- решением вопросов по рациональному использованию вторичных сырьевых ресурсов, представляющих собой волокнистые отходы текстильной промышленности и производства полибутадиена, что актуально с экологической точки зрения;

- повышением эффективности технологии получения модифицированного каучука за счет снижения расхода целевых компонентов на стадии коагуляции, а также потерь крошки эластомера в водных средах и сокращения продолжительности её сушки;

- разработкой структурных схем по модификации каучука на стадии латекса волокнистыми, порошкообразными и олигомерными добавками, базирующимися на предложенных соискателем технологических приемах их введения;

- положительными результатами опытно-промышленной апробации модифицированных каучуков в технологии вулканизатов (акт испытаний Воронежского филиала ФГУП «НИИСК» от 27.05.2003 г.); при приготовлении

резиновых смесей (акт испытаний ООО «РПИ Курск «Пром» от 20.06.2008 г.); в рецептуре резиновых смесей общего назначения (акт испытаний ООО «НТ-новые технологии» от 16.04.2009 г., г. Воронеж), в технологии резин для производства подошв и набоек для обуви (акт испытаний ООО «Гранат» от 27.06.2013 г., г. Тамбов).

Степень обоснованности и достоверности научных положений, выводов и рекомендаций подтверждается использованием комплекса современных методов исследования полимеров и композитов: инфракрасная спектроскопия, гель-проникающая хроматография, дифференциальная термогравиметрия, дифференциальная сканирующая калориметрия, рентгеновская дифрактометрия, электронная микроскопия, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия, реометрических, а также стандартных методов испытаний резиновых смесей и вулканизатов, применением различных методов математического планирования, а также результатами экспериментов, проведенных на опытно-промышленных установках.

Основные результаты диссертационной работы Пугачевой И.Н. опубликованы в 2-х монографиях; 46-ти статьях, в том числе 36-ти в журналах из списка ВАК, в частности, «Журнал прикладной химии» (4), «Фундаментальные исследования» (3), «Химическая технология» (5), «Каучук и резина» (3), «Промышленное производство и использование эластомеров» (7) и др.; 6-ю статья за рубежом. Результаты экспериментальных исследований представлялись на 15 Всероссийских и Международных конференциях. Новизна полученных экспериментальных данных защищена 9 патентами РФ.

Автореферат и публикации достаточно полно раскрывают содержание диссертационной работы.

Замечания по работе:

1. Рассматривая стиролсодержащий олигомер, модифицированный малеиновым ангидридом, как «агента межфазного сочетания» (гл. 6), в работе показано его возможное взаимодействие с целлюлозными волокнистыми наполнителями, однако не обсуждается влияние данного модификатора на повышение адгезионного сродства модифицированного волокна к каучуковой матрице. Каков возможный механизм этого влияния?

2. Экспериментальными исследованиями (гл. 4.4-4.5) установлено, что технологические приемы введения волокнистых добавок на стадии латекса и

особенности получения модифицированных эластомерных композиций не зависят от их химической природы: хлопковое, вискозное или капроновое волокно. Подтверждают ли эти выводы возможность использования в качестве вторичного сырьевого ресурса волокнистых отходов других видов химических волокон, в частности, полиэфирных или полипропиленовых? Именно эти представители химических волокон относятся к наиболее многотоннажным в мировой и отечественной практике, т.е. составляют основную часть волокнистых отходов текстильной промышленности.

3. Анализ экспериментальных данных (гл. 5.5) свидетельствует о повышенной устойчивости вулканизатов, содержащих немодифицированные и модифицированные олигомерные добавки, к термоокислительному старению. Соискатель объясняет это проявлением «эффекта инкапсуляции антиоксиданта в областях микрогетерогенного сосредоточения модифицированного полимерного продукта» в результате его повышенной растворимости в олигомерном модификаторе и формированием центров запаса постепенно высвобождающих антиоксиданты, которые мигрируют к поверхности образца. Однако известно, что инкапсуляция предполагает ограничение связи содержимого капсулы с внешней средой. Каков в этом случае механизм действия антиоксидантов, обеспечивающий повышение стойкости вулканизатов к термоокислительному воздействию?

4. В главе 8 приведено описание существующей технологии выделения эмульсионных каучуков из латекса и структурные схемы получения модифицированных разработанными добавками каучуков. Однако в предлагаемых схемах предусмотрен лишь дополнительный узел, связанный с введением модификаторов, и не представлены участки подготовки волокнистого наполнителя, получения порошкообразных добавок и синтеза модифицированного стиролсодержащего олигомера, а технологические описания и комментарии к ним отсутствуют.

5. Представленный в первой главе диссертации литературный обзор перегружен характеристикой общих вопросов, например, классическими определениями (с. 16, 19 и т.д.), общепринятыми видами классификаций (с. 15, 31, 33 и т.д.), а также подробной информацией справочного характера, что затрудняет анализ современных проблем химии и технологии эластомеров и предлагаемых путей их решения.

6. К сожалению, ряд выдвигаемых соискателем выводов и обобщений носит декларативный характер, в диссертации имеют место стилистические ошибки, фразеологические неточности и опечатки.

Сделанные замечания не снижают общей положительной оценки диссертационной работы.

Заключение.

Диссертация Пугачевой И.Н. является научно-квалификационной работой, представляющей завершённое научное исследование, направленное на решение важной научно-технической проблемы по разработке эластомерных композитов с повышенными эксплуатационными свойствами путем их модификации полимер-но-олигомерными добавками, полученными из вторичных сырьевых ресурсов. Диссертационная работа отличается внутренним единством, научной новизной и практической значимостью, что соответствует требованиям п.9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», предъявляемым ВАК РФ к диссертациям на соискание ученой степени доктора наук, а ее автор, Пугачева Инна Николаевна, заслуживает присуждения ученой степени доктора технических наук по специальности 05.17.06 Технология и переработка полимеров и композитов.

Зав.кафедрой «Химические технологии»
Энгельсского технологического института
(филиал) ФГБОУ ВО «Саратовский
государственный технический университет
имени Гагарина Ю.А.» д.техн.н., профессор

Т.П.Устинова

Почтовый адрес организации:
410054, г.Саратов, ул.Политехническая, 77.
E-mail: rectorat@sstu.ru.
Тел/факс: (8452)-99-86-03

Почтовый адрес Т.П.Устиновой:
413100, Саратовская область,
г.Энгельс, ул.Петровская, д.64, кв. 42
E-mail: xt.techn.sstu@ru
Тел.: 8-9173248835
(8452)-99-88-10

Подпись д.техн. н., профессора Татьяны Петровны Устиновой заверяю

Ученый секретарь Ученого Совета
СГТУ имени Гагарина Ю.А.
д.техн.н. профессор



П.Ю.Бочкарев