

## ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертацию Нечёсовой Юлии Михайловны «Получение эластомерных композиций, наполненных модифицированным карбонатом кальция на стадии латекса», представленную на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.17.06 – Технология и переработка полимеров и композитов

Наполненные эластомерные композиции привлекают устойчивый интерес исследователей вследствие широкого и успешного применения в самых разных отраслях техники и химической технологии вследствие сочетания уникальных потребительских свойств. Несмотря на существенные достижения, полученные в этой области, имеется ряд проблем, которые предстоит решить. Это целенаправленное обеспечение необходимого размера частиц и максимально однородного распределения наполнителя в полимерной матрице, а также оптимизация технологических подходов к введению наполнителей. В связи с этим диссертационная работа Ю.М.Нечёсовой, посвященная разработке технологии получения эластомерных композиций, наполненных модифицированным карбонатом кальция, представляется несомненно актуальной.

Структура диссертации традиционна, она состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части и двух глав обсуждения результатов, заключения и списка цитированной литературы.

Во введении обоснована актуальность темы диссертационной работы, сформулированы цель, научная новизна и практическая значимость проведенных исследований. Первая глава посвящена анализу литературных данных, относящихся к современному состоянию применения минеральных наполнителей в эластомерных композициях, агрегативной устойчивости латексных систем, жидкофазного наполнения эмульсионных каучуков и переработки эластомерных композиций в высокоскоростном оборудовании. Анализ литературных данных позволил автору сформулировать цель и задачи работы.

Во второй главе охарактеризованы материалы, использованные в ходе исследований: тонкодисперсный гидрофобный карбонат кальция, стеариновая и олеиновая кислоты, бутадиен-стирольный латекс СКС-30АРК. Приведено описание процессов гидрофобизации карбоната кальция и наполнения латекса, а также методов исследования экспериментальных объектов.

Третья глава посвящена исследованию свойств химически осажденного карбоната кальция и получению наполнителей на его основе. При этом было установлено, что при обработке на шаровой мельнице возрастают размеры частиц наполнителя за счет образования агрегатов с диаметром более 60 мкм. Показано, что гидрофобизация карбоната кальция алифатическими кислотами обеспечивает равномерное распределение его по объему полимерной фазы при жидкофазном совмещении. Увеличение содержания стеариновой кислоты от 1,0 до 5,0 масс. % способствует возрастанию дисперсности карбоната кальция и уменьшению количества агломерированных частиц, тогда как дальнейший рост концентрации модификатора приводит к ухудшению данных показателей. Дополнительное ультразвуковое воздействие на систему способствует более глубокому разрушению агломератов осажденного карбоната кальция.

Следующим этапом явилось изучение гидрофобных свойств тонкодисперсного мела калориметрическим методом. Были рассчитаны теплоты взаимодействия с водой из термокинетических кривых, на которых зафиксирован ярко выраженный максимум тепловыделения. При этом установлен характерный экспериментальный факт – смена знака энтальпии при увеличении массовой доли стеариновой кислоты от 0,5 до 1,0 масс. % . Максимальное отрицательное значение  $\Delta H$  достигается при взаимодействии с водой карбоната кальция, модифицированного 2,0 масс. % стеариновой кислоты; введение гидрофобного агента до 3,0 масс. % приводит к снижению тепловых эффектов, а при 5,0 масс. % они становятся постоянными. Рост экзотермичности автор объясняет тем, что на поверхности карбоната

кальция, покрытого монослоем, может начинаться образование противоположно-ориентированного второго слоя за счет гидрофобного взаимодействия углеводородных радикалов стеариновой кислоты. При анализе величин  $\Delta H$  было установлено, что карбонат кальция синтетического происхождения, обработанный стеариновой и олеиновой кислотами, слабее взаимодействует с водой, чем карбонат кальция природного происхождения. Обнаружено, что при взаимодействии с водой наполнителя, модифицированного олеиновой кислотой, происходит поглощением тепла. По мнению автора это происходит потому, что олеиновая кислота образует более плотные адсорбционные слои, вследствие меньшей подвижности ее углеводородного радикала.

В четвертой главе представлены результаты исследования свойств высоконаполненных эластомерных композиций. Показано, что увеличение содержания модифицированного кислотами карбоната кальция в эластомерной композиции при деформировании в капилляре сопровождается повышением вязкости, а при соотношении компонентов – каучук : наполнитель 100 масс.ч. : 300 масс.ч. кривая течения имеет изгиб, характеризующий неустойчивое течение. На температурных зависимостях показателей кажущейся вязкости для эластомерных композиций с содержанием наполнителя 100 масс.ч. на 100 масс.ч. каучука обнаружена точка перегиба в области 115-125 °С, что объясняется в работе изменением механизма течения – в области температур от 90 до  $120 \pm 5$  °С наблюдается «стержневое» течение, тогда как при  $(120 \pm 5) \div 170$  °С проявляется вклад вязкого течения.

С целью определения оптимального температурного интервала переработки эластомерных композиций в зависимости от количества и вида гидрофобного наполнителя был проведен термический анализ. Выявлены причины появления эндотермических и экзотермических эффектов при нагревании наполненного каучука при различном содержании модифицированного наполнителя.

Для изучения физико-механических свойств вулканизатов были испытаны образцы резиновых смесей на основе каучука СКС-30АРК, модифицированного карбонатом кальция и каучука СКС-30АРК, наполненного природным сепарированным мелом на вальцах. Показано, что физико-механические показатели резин и концентрация поперечных связей вулканизатов, полученных на основе эластомерных композиций, наполненных на стадии латекса, превосходят свойства резин, полученных традиционным способом. При наполнении эластомерных композиций, карбонатом кальция, модифицированным олеиновой кислотой увеличиваются прочностные свойства вулканизатов.

Установлено, что использование эластомерных композиций в полимерно-битумном вяжущем обеспечивает оптимизацию вязкостно-эластичных свойств, повышает температуру размягчения битума, увеличивает его адгезию к минеральным материалам. При этом возрастает предел прочности при сжатии, повышается водостойкость, сдвиго- и теплоустойчивость.

На основании выполненных Ю.М. Нечёсовой исследований разработана технологическая схема процесса получения высоконаполненных модифицированным карбонатом кальция эластомерных композиций. Положительной особенностью этой схемы является совмещение в одном комплексе двух технологических линий – линии переработки отхода производства минеральных удобрений – химически осажденного карбоната кальция и линии выделения синтетического каучука из эмульсионного латекса, что исключает использование коагулирующих агентов и способствует равномерному распределению наполнителя по полимерной фазе.

Таким образом, в результате проведенных автором исследований удалось оптимизировать технологический процесс получения наполненных эластомерных композиций на основе латекса СКС-30АРК и модифицированных наполнителей.

В связи с изложенным выше, оценивая работу в целом, можно заключить, что основные ее результаты являются новыми, выводы обоснованы и обладают практической ценностью. В то же время по диссертации Ю.М.Нечёсовой имеются следующие замечания.

1. К сожалению, в экспериментальной части диссертации отсутствуют данные о погрешностях измерения вязкости и физико-механических показателей вулканизатов.

2. Утверждение об образовании «противоположно ориентированного второго слоя модификатора» на поверхности карбоната кальция нуждается в независимом экспериментальном подтверждении, например, методом сканирующей электронной микроскопии.

3. Объяснение автора существенных отличий в поведении стеариновой и олеиновой кислоты (ОК) в поверхностном слое наполнителя более плотным характером адсорбционного слоя ОК представляется неоправданным, т.к. наличие в молекуле последней двойной связи нарушает симметрию углеводородного радикала и должно приводить к разрыхляющему эффекту, в частности, проявляющемуся в снижении температуры плавления этой кислоты.

4. Для понимания поведения стеариновой и олеиновой кислот в латексах автору следовало бы уделить внимание существенным отличиям критических концентраций мицеллообразования этих кислот и их солей.

5. Из диссертаций и автореферата не ясно подавалась ли заявка на патент по материалам диссертации и если нет, то почему не подавалась ?

Результаты работы могут быть использованы в вузах и научно-исследовательских учреждениях, проводящих исследования в области получения и исследования наполненных полимерных материалов. Автореферат в целом отражает содержание диссертации, результаты которой опубликованы в 4 статьях, рекомендованных ВАК РФ, тезисах 16 докладов на конференциях.

Таким образом, несмотря на сделанные замечания, диссертационная

работа «Получение эластомерных композиций, наполненных модифицированным карбонатом кальция на стадии латекса» является законченным исследованием, удовлетворяющим требованиям п. 9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней» ВАК РФ, утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации №842 от 24 сентября 2013 г., а ее автор Нечёсова Ю.М. заслуживает присуждения ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.17.06 – Технология и переработка полимеров и композитов.

Составитель

Почтовый адрес

Телефон

Адрес электронной почты

Наименование организации

Должность



Владимир Александрович Бурмистров  
153000, г.Иваново, Шереметевский пр. д.1

+8(4932)416693

[burmistrov@isuct.ru](mailto:burmistrov@isuct.ru)

ФГБОУ ВПО «Ивановский государствен-  
ный химико-технологический универси-  
тет»

профессор кафедры "Химия и техноло-  
гия высокомолекулярных соединений»,  
доктор химических наук по специаль-  
ности 02.00.04 – Физическая химия

