

## ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

на диссертационную работу Сухаревой Ксении Валерьевны «Механохимическая галоидная модификация эластомеров и эластомерных материалов в растворе галогенсодержащего углеводорода», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.06 – Высоккомолекулярные соединения.

### 1.Актуальность темы диссертации

В настоящее время одна из тенденций развития в области полимерного материаловедения состоит в разработке эффективных способов химической модификации эластомеров и эластомерных материалов с целью придания им комплекса эксплуатационных свойств – «высокой адгезии, огне-, бензо-, масло-, озоностойкости, высокой прочности, низкой газопроницаемости и т.п.».

Одним из решений этой задачи является направленная химическая и структурная модификация эластомеров и эластомерных материалов с помощью их галогенирования газообразными агентами, в процессе твердофазной химической модификации, в рамках «механохимической модификации, инициированной процессами деструкции макромолекул при воздействии давления набухания». Анализ многочисленных публикаций, посвященных развитию этой проблемы, показывает, что должное физико-химическое развитие этого направления позволит создавать, в конечном счете, разработать технологию модификации эластомеров в процессе их набухания в растворе галогенсодержащего углеводорода. В этом отношении диссертационная работа Сухаревой К.В. «Механохимическая галоидная модификация эластомеров и эластомерных материалов в растворе галогенсодержащего углеводорода» весьма актуальна. Мне кажется, что можно с уверенностью утверждать, что в диссертации закладывается фундаментальные физико-химические основы

модификации традиционных крупнотоннажных эластомеров, а разработанная методология синтеза может быть использована и при исследовании других систем и материалов.

## **2. Оценка содержания диссертации, ее завершенность**

Рассматриваемая диссертационная работа построена традиционно и включает: введение, литературный обзор, экспериментальную часть, главу, посвященную описанию и обсуждению результатов, выводы и список литературы. Работа изложена на 139 страницах, содержит 35 рисунков и 34 таблицы. Библиографический список содержит 222 наименований.

Принципиальных замечаний к оформлению диссертации и автореферата не имею.

Во **введении** рассмотрены такие аспекты диссертации, как её актуальность, цель исследования, задачи работы, её научная новизна и практическая значимость. Несмотря на лаконичность введения, оно адекватно освещает все поднятые вопросы и возражений не вызывает.

**Литературный обзор** посвящён разноплановым, но взаимосвязанным вопросам. В частности, приводится классификация методов механохимической модификации полимеров, в частности, резинотехнических изделий.

Проанализированы предложенные ранее методы механохимической модификации полимеров с «использованием давления набухания». Показана возможность их использования для создания эластомерных композитов, защитных покрытий, адгезивов, резинотканевых материалов. Проведенный анализ литературы позволил диссертанту сформулировать цель и конкретные направления исследований.

В **главе 2** представлены и охарактеризованы объекты исследования, приведена информация о параметрах растворимости, молекулярной массе и ММР эластомеров, хлор и фторсодержащих модификаторов, вулканизирующих систем, растворителях, резинотехнических материалах, полимерных пленочных материалах.

Подробно описаны методы исследования: ГПХ,ЭПР – спектроскопия,

гель-золь анализ, ДСК, химический анализ. Сочетание этих методов позволило диссертанту получить достаточно подробную информацию о структуре и свойствах модифицированных эластомеров, доказать механизм механохимической модификации эластомеров при набухании полимеров в растворах толуола. Считаю необходимым предложить диссертанту более внимательно отнестись к описанию погрешности измерений.

**Третья глава состоит из трех разделов. В первом** – описаны механохимические превращения каучуков (БК, ХБК, БНК, резин на их основе) в результате набухания в активных растворителях. Представлена информация о трансформации при набухании ММР, ММ, образования фрагментов гель – фракций, изменения структуры мономерных звеньев. Диссертанткой предложен механохимический механизм модификации, инициированием которого выступает давление набухания, разрушающее сетку пространственных связей, в результате чего возникают свободные радикалы, инициирующие распад галоид содержащего модификатора.

**Во втором разделе третьей главы диссертации** автор доказывает возможность вулканизации галоидмодифицированных каучуков, оценивает их стойкость к агрессивным средам, окислительной деструкции, озонной деструкции, описывает технологию приготовления клеевых композиций.

В третьем разделе впервые в практике модификации эластомеров описывается способ синтеза фторсодержащих слоев резин из растворов фторированного пентакозана по радикальному механизму в присутствии фторсодержащих углеводов.

**3. Научную новизну и практическую значимость** имеют следующие, полученные автором результаты.

Особое внимание заслуживает предложенная диссертантом методика низкотемпературной механохимической модификации бутилкаучука под воздействием давления набухания, сорбируемого органического растворителя. Методика позволяет получать галогенсодержащие каучуки в области концентрации от 3 до 15 % масс хлора и фтора. Существенно, что этот спо-

соб может быть использован и для пространственно сшитых эластомеров. Думаю, что этот подход целесообразно ввести в практикум физико-химических и материаловедческих исследований и разработок.

Принципиальное значение для дальнейшего развития проблемы механохимической модификации под влиянием давления набухания – прямое доказательство образования макрорадикалов в процессе набухания линейных и пространственно сшитых эластомеров.

В диссертации впервые показано, что сформулированные подходы и разработанные механизмы могут быть использованы и на других иных по природе системах – фторсодержащие предельные углеводороды в матрице резин на основе каучука БНК.

Достоверность полученных результатов определяется высоким научным уровнем исследований и использованием, в целом, современных методов измерений.

#### **4. Подтверждение опубликования результатов диссертации и соответствия содержания автореферата ее положениям.**

По материалам диссертации опубликовано 48 печатных работ, в том числе 12 статьи в журналах, рекомендованных ВАК РФ, 2 патента и 34 тезисов в сборниках трудов научных конференций.

Автореферат и опубликованные работы полностью отражают содержание диссертации.

#### **5. Основные недостатки.**

На мой взгляд работа свободна от принципиальных недостатков. К её недочётам можно отнести следующие:

1. В диссертации неоднократно утверждается, что движущей силой механохимической модификации эластомеров в растворе является давление набухания, приводящее к разрушению макромолекул и образованию свободных радикалов. Однако, прямой количественной информации о величине давления, влияния на давление набухания природы растворителя и темпера-

туры – в работе нет. Я надеюсь, что этот недостаток в дальнейшем будет устранен, поскольку без этих данных невозможно прогнозировать эффективность разработанного метода модификации.

2. В диссертации много внимания уделяется описанию механизма разрушения ММ и рекомбинации радикалов. Можно согласиться с диссертантом, что таким образом можно объяснить изменение ММ эластомеров в зависимости от температурных условий проведения процесса. В тоже время остается открытым вопрос о количественном анализе параметров сетки зацеплений и сетки пространственных связей в резинах, их влиянии на процесс формирования радикалов.

3. Остается открытым и вопрос о композиционной неоднородности распределения хлора и фтора по сечению модифицированных БНК резин.

## **6. Заключение.**

Полученные автором результаты и выводы по работе показывают, что проблемы, сформулированные в ходе научных исследований, полностью и успешно решены. Представленные результаты могут быть востребованными при разработке эффективных способов химической модификации эластомеров и эластомерных материалов.

Достоверность полученных результатов определяется высоким научным уровнем проведенных исследований, большим объемом экспериментальных данных, дополняющих друг друга, использованием современных теоретических подходов.

Высказанные замечания не влияют на общую положительную оценку диссертационной работы.

Диссертация Сухаревой К.В. является завершенной научно-квалификационной работой, в которой на основании выполненных систематических исследований разработаны новые положения в области химии высокомолекулярных соединений.

По актуальности решаемой проблемы, достоверности, научной и практической значимости результатов диссертация Сухаревой Ксении Валерьевны «Механохимическая галоидная модификация эластомеров и эластомерных материалов в растворе галогенсодержащего углеводорода», представленная на соискание ученой степени кандидата наук по специальности 02.00.06 «Высокомолекулярные соединения» соответствует требованиям пункта 9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 года № 842 (город Москва), предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук и положениям паспортов специальности 02.00.06, а ее автор Сухарева Ксения Валерьевна заслуживает присуждение ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.06 Высокомолекулярные соединения.

Чалых Анатолий Евгеньевич

Главный научный сотрудник  
Федерального государственного бюджетного  
учреждения науки Института физической химии и  
электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской  
академии наук (ИФХЭ РАН)  
д.х.н., профессор, академик РАН

А.Е. Чалых

21.09.2018

119071, Москва, Ленинский пр.,31, кор.4  
Тел.: +7(916)601-89-01. E-mail:  
chalykh@mail.ru

Подпись руки проф. А.Е.Чалых. подтверждаю  
Ученый. Секретарь...ИФХЭ РАН, к.х.н.



И.Г. Варшавская