

ОТЗЫВ

официального оппонента

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

Область химии полимеров, связанная с развитием способов их модифицирования, активно развивается многие годы. Интерес модифицированным полимерам понятен, так как при сохранении ряда свойств исходного полимера они приобретают и комплекс новых специфических свойств. Галоидированные эластомеры представляют собой перспективный класс полимеров с контролируемыми специфическими физико-химическими свойствами. Модификация каучуков и резиновых смесей позволяет создавать композиционные материалы, обладающие высокой стабильностью к действию озона, тепла, света, хорошими упруго-гистерезисными свойствами и достаточным уровнем когезионной прочности.

К настоящему времени мировой полимерной промышленностью освоено производство таких широко распространенных полимеров галоидной модификации, обладающих свойствами эластомеров, как хлорсульфированный полиэтилен (ХСПЭ), хлорированный полиэтилен (ХПЭ), хлорированный и бромированный бутилкаучуки (ХБК, ББК) и в небольшом объеме хлорированные этиленпропиленовые (ХЭПК) и этиленпропилендиеновые (ХЭПДК) каучуки. Они находят широкое практическое применение в качестве эластомеров, пластических масс, пленочных покрытий, лакокрасочных материалов, адгезивов и отличаются способом получения — в результате химических превращений готовых карбоцепных полимеров. Однако осуществление промышленного производства данных полимеров сопряжено с использованием агрессивных соединений и значительными временными и энергетическими затратами.

В связи с этим, проблема поиска новых методов химической модификации полимеров, является очень актуальной.

Рецензируемая диссертационная работа Сухаревой К.В. является развитием работ в области твердофазной механохимической галоидной модификации, проводимых в лаборатории физико-химии композиций синтетических и природных полимеров Института биохимической физики им. Н.М. Эмануэля РАН и на кафедре химии и технологии переработки эластомеров МИТХТ. Работа посвящена разработке принципиального нового подхода к проведению галоидной модификации полимеров, основанного на инициировании радикального процесса галогенирования в поле воздействия сил, развиваемых при набухании эластомера в растворе галогенсодержащего углеводорода.

Диссертационная работа Сухаревой Ксении Валерьевны написана традиционно, она изложена на 139 страницах и состоит из введения, трех глав, выводов и списка литературы, содержащего 222 наименования. Работа включает список использованных сокращений, 35 рисунков и 34 таблицы.

Во *введении* Сухарева К.В. аргументировано формулирует обязательные положения по актуальности, научной новизне и практическому значению работы, четко определяя цель и задачи исследования.

В *главе 1* с привлечением литературных данных проведен тщательный и всесторонний анализ состояния проблемы. Описаны различные подходы к проведению галоидной модификации, в том числе альтернативные методы включая твердофазную механохимическую модификацию. Проанализированы возможные пути практического применения галоидированных эластомеров. Стоит отметить, что в диссертационной работе имеется много ссылок на работы отечественных и зарубежных ученых, датируемые 1970-ми – 1980-ми годами, научная ценность которых не теряется и в наше время. В результате критической оценки и интерпретации известных из научной литературы результатов сформулированы основная цель и задачи исследования.

В главе 2 приведены физико-химические характеристики используемых химических реактивов, перечислены основные инструментальные методы исследования свойств и структуры исходных и модифицированных эластомеров и эластомерных материалов, такие как ЭПР-спектроскопия, ИК-спектроскопия, вибрационная реометрия, ЯМР-спектроскопия, гель-проникающая хроматография, дифференциальная сканирующая калориметрия. Описаны методики и условия измерений.

Глава 3 состоит из трёх самостоятельных подразделов. В подразделе 3.1 представлены данные по исследованию метода механохимической галоидной модификации эластомеров в растворе галогенсодержащего углеводорода на примере бутилкаучука. Установлено снижение молекулярной массы каучука в результате его механодеструкции на стадии набухания в органическом растворителе.

Подраздел 3.2 посвящен осуществлению галоидной механохимической модификация бутилкаучука в растворе хлорсодержащего модификатора. Впервые были получены образцы хлорсодержащих бутилкаучуков с содержанием галогена в диапазоне от 3 до 14,6 мас. %.

Диссертантом установлено влияние содержания галогена на структуру и свойства эластомерных композиционных материалов на основе хлорбутилкаучука (ХБК), включая вулканизационные, физико-механические, а также на устойчивость к озонной, термоокислительной деструкции и к воздействию агрессивных сред.

Подраздел 3.3 посвящен галоидной механохимической модификации поверхности резин на основе БНК в растворе фторсодержащего модификатора, а также различным способам ее осуществления. Приведены кинетические зависимости характеристик модифицированных резин от продолжительности модификации, а также исследована возможность применения различных способ поверхностной модификации с целью снижения истираемости резин.

Заканчивается работа основными выводами по проделанной работе.

При прочтении автореферата и диссертации возникли некоторые **вопросы и замечания:**

1. Желательно было бы оценить возникающие при набухании силы и оценить обусловленную этим скорость механодеструкции;
2. При анализе результатов исследования эффективности применения эластомерного состава для защиты резин от озонной деструкции желательно было бы привести более современное объяснение, основанное на изменении реакционной способности напряженной двойной C=C связи;
3. В работе не приведены данные о возможности увеличения содержания галогена в образцах хлорированного бутилкаучука более 15 мас.%;
4. В части исследования кинетической зависимости времени корреляции радикал-зонда от времени выдержки резины на основе БНК в растворе фторпарафина в 1,1,2- трифтортрихлорэтаноле вызывает вопрос об отсутствии роста времени корреляции при времени модификации более 20 часов. При том, что диссертант указывает на улучшение свойств модифицированных резин при модификации более 144 ч;
5. При использовании метода спинового зонда диссертант указывает величину амплитуды модуляции, но не указывает ширину линии спектра ЭПР, поэтому не ясно, правильно ли выбраны условия регистрации спектров.

Сделанные замечания носят частный характер и не отражаются на общей высокой оценке исследования и уровня квалификации автора.

Диссертационная работа Сухаревой Ксении Валерьевны является самостоятельным и завершенным исследованием, в котором решена актуальная научная задача в области химии высокомолекулярных соединений. Автореферат диссертации и опубликованные работы полно и правильно отражают основное содержание работы. Материалы диссертации

отражены в 12 статьях в научных журналах, входящих в перечень ВАК, 2 патентах и в 24 тезисах докладов научных конференций.

Диссертация соответствует паспорту специальности 02.00.06 – Высокомолекулярные соединения.

Считаю, что, по своей новизне, актуальности и практической значимости диссертационная работа Сухаревой Ксении Валерьевны **соответствует** основным требованиям пункта 9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства РФ от 24.09.2013 г. №842, в редакции с изменениями, утверждёнными Постановлением Правительства РФ от 21.04.2016 г. № 335 «О внесении изменений в положение о присуждении учёных степеней», предъявляемым ВАК РФ к кандидатским диссертациям, а ее автор, **Сухарева Ксения Валерьевна**, несомненно, **заслуживает** присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.06 – Высокомолекулярные соединения.

Крисюк Борис Эдуардович

ведущий научный сотрудник лаборатории кинетики термических превращений Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института проблем химической физики Российской академии наук
доктор химических наук, профессор

Подпись д.х.н. профессора Крисюка Б.Э. заверяю
Ученый секретарь ИПХФ РАН,
доктор химических наук



Б.Л. Психа

142432, Московская обл., г. Черноголовка,
Пр. академика Семенова, 1, ИПХФ РАН
+7 (495) 993-57-07, director@icp.ac.ru

20.09.2018