

УТВЕРЖДАЮ:

Директор Федерального государственного  
бюджетного учреждения науки Института  
биохимической физики им. Н.М. Эмануэля  
Российской академии наук  
д.х.н., проф. Курочкин И.Н.

«05» апреля 2018 г.

### ВЫПИСКА ИЗ ПРОТОКОЛА

расширенного семинара по высокомолекулярным соединениям Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института биохимической физики им. Н.М. Эмануэля Российской академии наук (ИБХФ РАН) от 05 апреля 2018 г.

**Председатель семинара:** д.х.н., проф. Попов Анатолий Анатольевич, заведующий лабораторией физико-химии композиций синтетических и природных полимеров Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института биохимической физики им. Н.М. Эмануэля Российской академии наук.

**Секретарь семинара:** к.х.н., с.н.с. Колесникова Наталья Николаевна

**Присутствовали:** д.х.н., зав. лаб. Мисин В.М., д.х.н., в.н.с. Гольдберг В.М., д.т.н., в.н.с. Андриасян Ю.О., д.х.н., в.н.с. Марголин А.Л., к.х.н., с.н.с. Подмастерьев В.В., к.х.н., с.н.с. Колесникова Н.Н., к.х.н., с.н.с. Монахова Т.В., к.х.н., м.н.с. Пантюхов П.В., к.т.н., н.с. Ольхов А.А., к.х.н., с.н.с. Храмева Н.П., к.ф.-м.н., с.н.с. Карпова С.Г., к.х.н., м.н.с. Масталыгина Е.Е., м.н.с. Григорьева Е.А., к.х.н., н.с. Луканина Ю.К., к.х.н., н.с. Михайлов И.А., к.х.н., м.н.с. Соловова Ю.В.

**Всего:** 16 человек.

**Повестка заседания:** обсуждение диссертационной работы 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».

**Слушали:** доклад Сухаревой К.В. по диссертационной работе «Механохимическая галоидная модификация эластомеров и эластомерных материалов в растворе галогенсодержащего углеводорода».

**Постановили:** рекомендовать диссертацию Сухаревой К.В. к защите на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.06 «Высокомолекулярные соединения».

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института биохимической физики им. Н.М. Эмануэля Российской академии наук  
(ИБХФ РАН)

Диссертация «Механохимическая галоидная модификация эластомеров и эластомерных материалов в растворе галогенсодержащего углеводорода» выполнена в лаборатории физико-химии композиций синтетических и природных полимеров Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института биохимической физики им. Н.М. Эмануэля Российской академии наук.

В 2014 году Сухарева Ксения Валерьевна с отличием окончила Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Российский экономический университет им. Г.В. Плеханова» по специальности «Товароведение и экспертиза товаров (в сфере производства и обращения непродовольственных товаров и сырья)». С 20 августа 2014 г. по 15 декабря 2017 г. года Сухарева К.В. обучалась в очной аспирантуре Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института биохимической физики им. Н.М. Эмануэля Российской академии наук.

В период подготовки диссертации с 2015г. по 2016г. Сухарева Ксения Валерьевна работала в должности инженера-исследователя лаборатории физико-химии композиций синтетических и природных полимеров Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института биохимической физики им. Н.М. Эмануэля Российской академии наук, с 2016 г. по настоящее время является младшим научным сотрудником лаборатории физико-химии композиций синтетических и природных полимеров Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института биохимической физики им. Н.М. Эмануэля Российской академии наук, а также ведущим специалистом и ассистентом кафедры химии и физики Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский экономический университет им. Г.В. Плеханова».

Удостоверение о сдаче кандидатских экзаменов выдано в 2018 г. Федеральным государственным бюджетным учреждением науки Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля Российской академии наук.

**Научный руководитель:** д.т.н., проф. Андриасян Юрий Оганесович, ведущий научный сотрудник лаборатории физико-химии композиций синтетических и природных полимеров Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института биохимической физики им. Н.М. Эмануэля Российской академии наук.

**Рецензент:**

д.х.н. Мисин Вячеслав Михайлович, заведующий лабораторией комплексной оценки антиоксидантов Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института биохимической физики им. Н.М. Эмануэля Российской академии наук;

**В обсуждении участвовали:**

д.х.н., проф. Гольдберг В.М.

д.х.н. Мисин В.М.

к.х.н. Подмастерьев В.М.



д.х.н. Марголин А.Л.

д.т.н., проф. Андриасян Ю.О.

д.х.н., проф. Попов А.А.

**По докладу были заданы следующие вопросы:**

1. д.х.н. проф. Гольдберг В.М.: «Применялся ли раньше метод галоидирования путем набухания в галоидсодержащих растворителях?» «Насколько этот метод технологичен и перспективен для внедрения в индустрию?»
2. д.х.н. Мисин В.М.: «Какое место занимает полихлоропрен среди Ваших образцов по содержанию галогена?» «Какая ширина одиночного синглета на спектре ЭПР?» «При фторировании резин на основе бутадиен-нитрильных каучуков куда идет присоединение галоидсодержащих фрагментов?» «Как технически выполняется нанесение защитного покрытия от воздействия озона?»
3. к.х.н. Подмастерьев В.М.: При какой концентрации озона выдерживали образцы резин?
4. д.х.н. Марголин А.Л.: «Почему сужается ММР?»

**Актуальность работы.** К настоящему времени в области исследования процессов галогенирования каучуков накоплен обширный опыт, однако задача разработки современного способа галогенирования осталась по-прежнему не решенной. Одним из перспективных направлений решения данной проблемы является разработка нового подхода в области механохимической галоидной модификации эластомеров, основанного на механохимическом инициировании процесса при воздействии давления набухания, возникающего при погружении эластомера в раствор галогенсодержащего модификатора. Данный подход позволяет разработать новую одностадийную технологию получения галогенсодержащих каучуков. В отличие от «растворной» технологии галоидной модификации эластомеров и ее модификаций, а также твердофазной механохимической галоидной модификации, согласно которым галоидированный полимер получают в твердом виде, технология механохимической галоидной модификации в растворе галогенсодержащего углеводорода позволит получать галоидированный полимер в виде маловязкого раствора. Этот новый подход даст важное технологическое преимущество, поскольку полученный раствор может далее непосредственно быть использован в качестве защитных эластомерных покрытий, резиновых клеев и эластомерных составов для создания резинотканевых пневмоконструкций и других объектов, а также данный способ можно использовать для осуществления поверхностной механохимической галоидной модификации сшитых эластомерных композиционных материалов (резин) и изделий из них, тем самым придавая им комплекс новых специфических свойств.

**Цель работы** заключается в разработке научных основ механохимического галогенирования эластомеров и эластомерных композиционных материалов в процессе их набухания в растворе галогенсодержащего углеводорода.

Для достижения данной цели были поставлены следующие задачи:

1. На примере бутилкаучука исследовать химические процессы, сопровождающие набухание эластомера в органическом растворителе;
2. Изучить процесс механохимического галогенирования каучука в растворе галогенсодержащего углеводорода;
3. Установить 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;
4. Установить закономерности галогидной модификации поверхности эластомерных композиционных материалов на основе бутадиен-нитрильного каучука (БНК) и осуществить поиск оптимальных условий проведения поверхностной модификации.

**Научная новизна.** В работе предложен новый принцип механохимической галогидной модификации эластомеров, в основу которого положен способ инициирования химических процессов в условиях воздействия давления набухания.

С использованием метода гель-проникающей хроматографии установлено снижение молекулярной массы каучука в результате его механодеструкции на стадии набухания в органическом растворителе, а также влияние температуры на интенсификацию механодеструктивных процессов. На стадии набухания эластомера в органическом растворителе обнаружено образование макрорадикалов каучука, что является следствием механодеструктивных процессов, инициированных давлением набухания.

Осуществлена галогидная механохимическая модификация бутилкаучука в растворе хлорсодержащего модификатора и получены образцы хлорсодержащих бутилкаучуков с содержанием галогена в диапазоне от 3 до 14,6 мас.%. Проведен анализ зависимости между содержанием галогена в образцах ХБК и свойствами полученных эластомерных композиций на основе ХБК. Впервые осуществлена галогидная механохимическая модификация поверхности резин на основе БНК, где в качестве галогидмодифицирующего компонента использованы фторсодержащие предельные углеводороды.

**Практическая значимость работы.** Эластомерные композиции на основе растворов ХБК рекомендованы для применения в качестве защитных покрытий для резиновых изделий на основе диеновых каучуков, а также для создания резинотканевых материалов в производстве



пневмоконструкций. Предложен новый эффективный способ защиты эластомерных композиционных материалов на основе диеновых каучуков от озонного старения.

Разработан способ поверхностной галоидной модификации резин на основе БНК с помощью раствора фторсодержащего модификатора в трифтортрихлорэтаноле, в результате чего уменьшается износостойкость (на два порядка), коэффициент трения (на 50%), а также увеличивается прочность (на 40%) и твердость (на 10%).

По результатам диссертационной работы получены патенты: патент РФ № 2641273 от 16.01.2018 «Способ химической модификации эластомеров в растворе хлорсодержащего углеводорода» и патент РФ № 2640768 от 11.01.2018 «Способ модификации поверхности эластомера». Результаты выполненных в работе теоретических и экспериментальных исследований апробированы ведущими отраслевыми научно-исследовательскими институтами: ОАО «НИИРП», ООО «ВНИИЭМИ», ФНПЦ «Прогресс», г. Омск и рекомендованы для применения в опытном и серийном производстве изделий на данных предприятиях.

**Личный вклад диссертанта** состоял в проведении исследований, обработке и анализе полученных данных, формулировании положений и выводов, а также подготовке статей к опубликованию. Достоверность результатов, полученных в работе, достигалась применением комплекса современных методов исследования, а также многократной повторностью испытаний. Все исследования проводились автором лично или при непосредственном его участии в подготовке и проведении экспериментов. Материалы диссертации доложены автором в виде устных и стендовых докладов на конференциях, симпозиумах, форумах.

Содержание диссертации соответствует специальности 02.00.06 «Высокомолекулярные соединения», обладает внутренним единством и содержит новые научные результаты, представляющие **ценность** для развития всего направления галоидной модификации эластомеров. Материалы диссертации **полно изложены** в виде 48 печатных работ, в том числе 12 статей в российских и зарубежных журналах, входящих в перечень журналов, рекомендованных ВАК, 2-х патентов и 34 публикаций тезисов в сборниках трудов научных конференций.

**Ценность научных работ** соискателя подтверждается многократным участием во всероссийских и международных научных конференциях и симпозиумах: на XXV-XXVII Международных симпозиумах «Проблемы шин и резинотехнических композитов» (Москва, 2014, 2015, 2016), XXXII Всероссийском симпозиуме молодых ученых по химической кинетике (Московская область, 2014), XIV-XVI Ежегодных международных молодежных конференциях ИБХФ РАН-Вузы «Биохимическая физика» (Москва, 2014, 2015, 2016), Конференции-конкурсе научных работ молодых учёных по химии элементоорганических соединений и полимеров (Москва, 2015), Международной научно-технической конференции «Новые химические

технологии, защитные и специальные покрытия: производство и применение» (Пенза, 2015), XX – XXII Международных научно-практических конференциях «Резиновая промышленность. Сырье. Материалы. Технологии» (Московская область, 2015, 2016, 2017), III International Young Researchers Conference «Youth, Science, Solutions: Ideas and Prospects» (Томск, 2016), International Conference «Responsible Research and Innovation» (Томск, 2016). 9. Международной научной конференции «Фундаментальные и прикладные исследования в области химии и экологии» (Курск, 2016), Международной научно-практической конференции «Проблемы и инновационные решения в химической технологии» (Воронеж, 2016), Международных конференциях «Перспективные материалы с иерархической структурой для новых технологий и надежных конструкций» (Томск, 2016, 2017), XXIII - XXIV Всероссийских конференциях «Структура и динамика молекулярных систем» (Республика Марий Эл, 2016, 2017), VII Всероссийской Каргинской конференции «Полимеры-2017» (Москва, 2017), International Conference on Industrial Engineering (Санкт-Петербург, 2017), Международной конференции «Современные технологии и материалы новых поколений» (Томск, 2017), III Всероссийском научном форуме «Наука будущего-наука молодых» (Нижний Новгород, 2017), Всероссийской конференции молодых ученых и специалистов «Будущее машиностроения России» (Москва, 2017).

**Основные результаты диссертации изложены в работах:**

1. Патент РФ 2641273 *Способ химической модификации эластомеров в растворе хлорсодержащего углеводорода* / Андриасян Ю.О., **Сухарева К.В.**, Михайлов И.А., Коварский А.Л., Каспаров В.В., Попов А.А.; Заявл. 26.04.2017. Оpubл. 16.01.2018
2. Патент РФ 2640768 *Способ модификации поверхности эластомера* / Андриасян Ю.О., Попов А.А. Михайлов И.А., **Сухарева К.В.**; Заявл. 29.12.2016. Оpubл. 11.01.2018
3. **Сухарева, К.В.** Защитные покрытия на основе синтетических каучуков / К.В. Сухарева, Ю.О. Андриасян, И.А. Михайлов, А.А. Попов // Пластические массы. – 2015. – №11-12, – С. 57-63.
4. **Sukhareva, K.V.** Thermomechanochemische Modifikation des Butylkautschuks in Anwesenheit von chlorhaltigen Reagenzien / K.V. Sukhareva, I.A. Mikhailov, Yu.O. Andriasyan, A.A. Popov // Gummi. Fasern. Kunststoffe (GAK). – 2016. – №69 (6). – P.374-376.
5. Mikhaylov, I.A. Mechanochemical modification of natural rubber / I.A. Mikhaylov, **K.V. Sukhareva**, Yu.O. Andriasyan, A.A. Popov, N.V. Vorontsov // AIP Conference Proceedings. – 2016. – V. 1783, № 020153. – P. 1-4. – DOI:10.1063/1.4966446
6. **Sukhareva, K.V.** Development of an ozone protection elastomer coating based on chlorinated butyl rubber / K.V. Sukhareva, I.A. Mikhailov, Yu.O. Andriasyan, A.A. Popov, T.I. Chalykh, N.M. Livanova // Gummi. Fasern. Kunststoffe (GAK). – 2017. – №70 (3). – P.190-193.



7. **Sukhareva, K.V.** Mechanochemical halide modification of butyl rubber by means of swelling / K.V. Sukhareva, Yu.O. Andriasyan, A.L. Kovarskii, V.V. Kasparov, I.A. Mikhailov, A.A. Popov // *Kautschuk Gummi Kunststoffe (KGK)*. – 2017. – №7-8. – P. 34-38.
8. **Sukhareva, K.V.** Properties of elastomeric adhesive composition based on chlorinated isobutylene isoprene rubber obtained by mechanochemical halide modification / K.V. Sukhareva, I.A. Mikhailov, E.E. Mastalygina // *Solid State Phenomena*. – 2017. – V. 265 SSP. – P. 308-312.
9. **Sukhareva, K.V.** Novel technology of butyl rubber chlorination and investigation of chlorinated modifier content influence on vulcanizing characteristics of pure-gum compound / K.V. Sukhareva, E.E. Mastalygina, I.A. Mikhailov, Yu.O. Andriasyan, A.A. Popov // *AIP Conference Proceedings*. – 2017. – V.1800, № 020015. - DOI: 10.1063/1.4973031
10. **Mikhaylov, I.A.** Chlorinated rubbers with advanced properties for tire industry / I.A. Mikhailov, **K.V. Sukhareva**, Yu.O. Andriasyan, A.A. Popov // *AIP Conference Proceedings*. – 2017. – V.1909, № 020138.- 10.1063/1.5013819
11. **Сухарева, К.В.** Обзор изучения закономерностей и методов исследования давления набухания в полимерах. Ч.1 / К. В. Сухарева, Ю. О. Андриасян, И. А. Михайлов, А. А. Попов // *Все материалы. Энциклопедический справочник*. – 2017. – №11, – С. 44-47.
12. **Сухарева, К.В.** Обзор изучения закономерностей и методов исследования давления набухания в полимерах. Ч.2 / К. В. Сухарева, Ю. О. Андриасян, И. А. Михайлов, А. А. Попов // *Все материалы. Энциклопедический справочник*. – 2017. – №12. – С. 39-43.
13. **Sukhareva, K.V.** Investigation of surface halide modification of nitrile butadiene rubber / K. V. Sukhareva, I. A. Mikhailov, Yu. O. Andriasyan, E E Mastalygina, A. A. Popov // *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering* – 2017. – V. 286(1), №012005. – doi:10.1088/1757-899X/286/1/012005.
14. **Sukhareva, K.V.** Investigation of chlorinated modifier content influence on the physical-mechanical properties and vulcanizing characteristics of rubber and rubber mixture / K.V Sukhareva, I .A. Mikhailov, Yu. O Andriasyan, A.A. Popov // *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering* – 2017. – V.286(1), №012004. – doi:10.1088/1757-899X/286/1/012004.

Диссертационная работа Сухаревой Ксении Валерьевны на тему: «Механохимическая галоидная модификация эластомеров и эластомерных материалов в растворе галогенсодержащего углеводорода» соответствует требованиям п.9 и п.14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24 сентября 2013 года, с изменениями Постановления Правительства РФ от 21 апреля 2016 г. № 335 в редакции Постановления Правительства РФ от 2 августа 2016 г. №748), и рекомендуется к защите на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.06 «Высокомолекулярные соединения».

Заключение принято 05 апреля 2018 года на заседании расширенного семинара по высокомолекулярным соединениям Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института биохимической физики им. Н.М. Эмануэля Российской академии наук.

На заседании присутствовало 16 человек (из них 4 человека имеют степень доктора химических наук, 1 человек – степень доктора технических наук).

Результаты голосования:

«за» – 16 чел.;

«против» – нет;

«воздержалось» – нет.

Председатель семинара  
д.х.н., проф.



Попов Анатолий Анатольевич

Секретарь семинара  
к.х.н.



Колесникова Наталья  
Николаевна

«05» апреля 2018 года.