



ОТЗЫВ

ведущей организации

на диссертационную работу Халдеевой Анны Романовны
на тему: «Разработка морозостойких уплотнительных резин на основе
эпихлоргидринового каучука для эксплуатации в экстремально холодном климате»,
представленную на соискание ученой степени кандидата технических наук по
специальности 2.6.17. Материаловедение (технические науки)

Актуальность темы диссертационной работы.

Освоение Арктической зоны и регионов Крайнего Севера является одним из ключевых стратегических приоритетов Российской Федерации, требующим создания надёжной техники и оборудования для эксплуатации в экстремальных климатических условиях. Согласно статистическим данным до 30 % всех отказов технических узлов и агрегатов на Крайнем Севере связано с разрушением и потерей эластичности резиновых уплотнений под воздействием критических температурных перепадов, УФ-излучения и агрессивных углеводородных сред. Широко применяемый в отечественной практике серийный маслобензостойкий бутадиен-нитрильный каучук марки БНКС-18 не всегда обеспечивает требуемый уровень морозостойкости, а вводимые для её повышения пластификаторы вымываются при контакте с агрессивными средами, что приводит к ухудшению эксплуатационных характеристик. В данном контексте высокий научно-практический интерес представляет эпихлоргидриновый каучук (ЭХГК) марки Hydrip T6000, сочетающий высокую морозо- и маслобензостойкость. Однако на сегодняшний день исследований по его апробации в рецептурах морозостойких уплотнительных резин недостаточно.

В связи с этим актуальность диссертационной работы Халдеевой А.Р. не вызывает сомнений. Она продиктована острой научно-производственной необходимостью в разработке, исследовании и внедрении морозостойких уплотнительных резин на основе эпихлоргидринового каучука, способных обеспечить длительную и безопасную эксплуатацию техники в экстремальных климатических условиях Арктики.

Содержание диссертационной работы.

Диссертационная работа содержит все необходимые разделы, отражающие суть проведенных исследований. Работа изложена на 178 страницах машинописного текста, содержит 36 рисунков, 21 таблицу и представляет собой завершённое исследование. Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения, списка сокращений и условных обозначений, списка литературы (232 наименования) и 6 приложений.

Работа соответствует паспорту специальности 2.6.17. Материаловедение (технические науки) по пунктам 1, 3, 16.

Во введении обоснована актуальность темы работы, сформулированы цели и задачи, методология, изложены научная новизна, практическая и теоретическая значимость, а также основные положения, выносимые на защиту, степень достоверности полученных результатов и данные их апробации.

В первой главе диссертации представлен анализ современного состояния науки в области создания морозостойких эластомерных материалов уплотнительного назначения, а также рассмотрен материаловедческий аспект разработки морозостойких резин. Особое внимание автор уделяет роли вулканизирующей системы, пластификаторов и стабилизаторов. Также выполнен обзор отечественного рынка ингредиентов для резиновых смесей. Отдельный акцент сделан на воздействии арктического климата на эксплуатационные характеристики резинотехнических изделий (РТИ). Проведенный анализ литературы позволил обосновать цели и задачи исследования.

Во второй главе приведены характеристики полимерной основы – эпихлоргидринового каучука марки Hydrin T6000, а также применяемых ингредиентов резиновой смеси. Описаны методы исследования. В ходе работы применялись современные методы анализа, такие как сканирующая электронная микроскопия (СЭМ), инфракрасная (ИК) спектроскопия и дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК). Для оценки вулканизационных и вязкоупругих характеристик резиновых смесей и вулканизатов, физико-механических и низкотемпературных свойств резин, а также стойкости к старению при воздействии естественных климатических факторов использовались стандартизированные методики.

В третьей главе представлены результаты разработки морозостойких уплотнительных резин на основе ЭХГК марки Hydrin T6000 путем целенаправленного подбора вулканизирующей системы, пластификаторов и активного наполнителя.

Исследовано влияние двойных систем ускорителей вулканизации: тиурамовой (ТСУ) на основе тиурама Д (ТМТД) и каптакса (МБТ), а также гуанидиновой (ГСУ) на основе дифенилгуанидина (ДФГ) и МБТ. Для оптимизации комплекса свойств эластомеров исследована тройная тиурам-гуанидиновая система ускорителей (ТГСУ), сочетающая ТМТД, ДФГ и МБТ. Выявлено, что при вулканизации с использованием ТСУ формируется более плотная пространственная сетка с моно- и дисульфидными связями, а при применении ГСУ вулканизаты содержат преимущественно полисульфидные связи. Установлено, что при использовании ТГСУ плотность вулканизационной сетки возрастает на 13 – 15 % по сравнению с двойными системами. Это обеспечивает повышение коэффициента морозостойкости при растяжении на 10 %, износостойкости на 50 % и снижение остаточной деформации сжатия (ОДС) на 11 %. На основании проведенных исследований определено оптимальное соотношение ускорителей МБТ : ТМТД : ДФГ, равное 1,5 : 0,5 : 0,5 мас. ч.

Исследование действия пластификаторов показало, что линейные пластификаторы дибутилсебагинат (ДБС), диоктиладипинат (ДОА), диоктилсебагинат (ДОС) по своей эффективности превосходят разветвленные диоктилфталат (ДОФ) и диоктилтерефталат (ДОТФ). При использовании указанных пластификаторов выявлено снижение температуры стеклования (T_g) резин на 7 – 21 °С. Это, вероятнее всего, обусловлено лучшей диффузией линейных пластификаторов в матрицу, что приводит к повышению сегментальной подвижности макромолекул. Более низкие значения зафиксированы при использовании ДБС: $T_g = -72$ °С, а коэффициент морозостойкости при растяжении (K_M) при -55 °С достиг значения 0,5.

Автором работы установлено, что применение высокоактивного технического углерода (ТУ) марки N330 повышает прочность при растяжении, но снижает K_M на 32 % из-за развитой вторичной структуры, ограничивающей подвижность цепей. На основании экспериментальных данных обосновано использование ТУ средней активности марки N774 в количестве 65 – 80 мас. ч., обеспечивающего достижение оптимального баланса прочностных характеристик, твердости и морозостойкости. Кроме того, показана эффективность дополнительного термостатирования (170 °С, 3 ч) вулканизатов, что существенно снижает ОДС с 69 % до 39 %. Такой эффект значим для уплотнительных резин.

В четвертой главе представлены результаты исследования влияния пространственно-затрудненных фенолов на структуру и физико-механические свойства резин при климатическом старении в условиях экстремально холодного климата Республики Саха (Якутия). Доказана высокая эффективность данных соединений в качестве стабилизаторов для резин на основе Hydrin T6000. В ходе натурной экспозиции в различных средах вулканизаты со стабилизаторами характеризуются минимальными изменениями физико-механических показателей по сравнению с резиной без стабилизатора. Методами СЭМ и ИК-спектроскопии установлено, что под воздействием климатических факторов в образцах на основе Hydrin T6000 протекают глубокие структурно-химические превращения. Кинетика данных процессов оценена по накоплению в структуре эластомера кислородсодержащих групп различной природы, что доказало протекание конкурирующих процессов избыточного структурирования и деструкции эластомерной матрицы. Выявлено, что стабилизатор Стафен обеспечивает максимальное сохранение эксплуатационных свойств резин как на открытом атмосферном воздухе, так и в агрессивных рабочих средах. Добавление всего 1 мас. ч. на 100 мас. ч. каучука позволяет эффективно подавлять процессы старения Hydrin T6000, обеспечивая стабильность структуры и свойств резин.

В пятой главе изложены результаты внедрения разработанных резинотехнических изделий на промышленных предприятиях Республики Саха (Якутия): ОАО НК «Туймааданефть», ОАО «Саханефтегазсбыт», ООО «Сервис-Кранспецавтоматика», ООО «ТЗК «АэропортГСМсервис»», АО «Аэропорт Якутск». В ходе опытно-промышленных испытаний подтверждены высокие эксплуатационные характеристики разработанных уплотнений на основе Hydrin T6000. Установлено, что замена штатных уплотнений на изделия из Hydrin T6000 увеличивает ресурс уплотнительных элементов в зимний период в 2 – 3 раза. В заключение главы аргументирована острая необходимость производства российскими промышленными предприятиями эпихлоргидриновых каучуков с высокой морозостойкостью, сопоставимой с Hydrin T6000, с целью импортозамещения и создания высококачественных уплотнительных материалов арктического применения.

В разделе «Заключение» представлено обобщение полученных в ходе исследования данных, сформулированы основные научные результаты работы, указана их практическая ценность, перспективы дальнейшей разработки темы исследования.

Рукопись диссертации содержит 6 приложений, в которых приведены акты внедрения.

Диссертационная работа выполнена на достаточно высоком теоретическом и экспериментальном уровне, оформлена по установленным требованиям. Работа написана ясным, лаконичным и грамотным языком. Иллюстрации и таблицы отражают необходимую информацию об исследуемых процессах.

Научная новизна диссертации заключается в следующих полученных результатах:

1. Разработаны научные основы выбора функциональных ингредиентов для создания морозостойких (до минус 55 °С) уплотнительных резин на основе ЭХГК, основанные на выявлении закономерностей влияния структуры пространственной сетки, структуры пластификаторов, технического углерода, стабилизаторов, а также технологических приемов введения пластификаторов и термостатирования после вулканизации.

2. Установлено, что применение тройной системы ускорителей вулканизации позволяет сформировать вулканизационную сетку резин на основе ЭХГК с сульфидными связями различной химической природы с плотностью сетки на 13 – 15 % больше по сравнению с двойной системой, что обеспечивает повышение морозостойкости на 10 %, износостойкости на 50 % и снижение остаточной деформации сжатия на 11 %.

3. Установлено преимущество пластификаторов с линейной структурой (ДБС, ДОА, ДОС) для обеспечения высокой морозостойкости резин на основе ЭХГК за счет повышения сегментальной подвижности макромолекул каучука, что подтверждено сдвигом

температуры стеклования на 7–21 °С в область низких температур, определенным методом ДСК. Обосновано использование технологии предварительного набухания каучука в пластификаторе, обеспечивающей улучшение технологичности резиновых смесей и повышение коэффициента морозостойкости резин на 12–13 %.

4. Впервые на основании комплексных климатических испытаний резин на основе ЭХГК Hydrin T6000 установлена взаимосвязь между изменениями физико-механических свойств и структуры резин с пространственно-затрудненными фенольными стабилизаторами СО-3, СО-4 и Стафен в условиях воздействия резко-континентального климата Севера.

Обоснованность и достоверность полученных результатов.

Достоверность и обоснованность полученных в работе экспериментальных результатов, выводов и рекомендаций обеспечены корректностью постановки задачи, использованием современных методов исследования и оборудования, поверенных средств измерений, а также апробированных стандартизированных методик. Основное содержание диссертационной работы отражено в 23 печатных работах, в том числе в 6 статьях в рецензируемых научных изданиях, рекомендованных ВАК РФ, 2 статьях в научных изданиях, индексируемых в международных базах данных Web of Science и Scopus, 1 главе в коллективной монографии, 1 патенте РФ на изобретение и 13 тезисах докладов в сборниках материалов конференций.

Практическая и теоретическая значимость полученных результатов.

Разработан ряд рецептов резиновых смесей, обладающих высокой морозостойкостью в сочетании с высокой масло-, бензо-, износостойкостью, на основе эпихлоргидринового каучука марки Hydrin T6000. На разработанный состав получен патент РФ на изобретение № 2685089. Разработанные материалы в виде уплотнителей успешно прошли опытно-промышленные испытания на предприятиях ОАО НК «Туймаада-нефть», ОАО «Саханефтегазбыт», ООО «Сервис-Кранспецавтоматика», ООО «ТЗК «АэропортГСМсервис»», АО «Аэропорт Якутск». Испытания показали, что разработанные резины полностью выдерживают эксплуатационные нагрузки при низких климатических температурах. Получено 6 актов внедрения. Показана острая необходимость производства российскими промышленными предприятиями эпихлоргидриновых каучуков со свойствами на уровне каучука Hydrin T6000, что позволит обеспечить импортнезависимость при изготовлении резин с высокой надежностью и долговечностью в составе техники, эксплуатируемой в холодном климате РФ, особенно при освоении арктических территорий.

Теоретическая значимость работы заключается в установлении закономерностей совместного влияния функциональных компонентов резиновой смеси (вулканизирующей системы, пластификатора, стабилизатора и активного наполнителя) на структурообразование и комплекс свойств резин на основе ЭХГК. Полученные данные о взаимосвязи между составом смеси, структурой, вулканизационными, вязкоупругими и эксплуатационными характеристиками позволили сформулировать научно обоснованные принципы создания морозостойких резин для экстремально низких температур, что существенно расширяет и дополняет основы арктического материаловедения в области эластомеров.

Основные результаты диссертационной работы получены при выполнении следующих программ и тем:

– Госзадание Министерства науки и высшего образования РФ АААА-А17-117040710038-8 «Исследование и разработка полимерных и композиционных материалов для северных и арктических условий эксплуатации» – 2017 – 2020 гг.;

– Госзадание Министерства науки и высшего образования РФ №122011100162-9 «Научные основы создания морозостойких композитов технического и дорожностроительного назначения с высокой надежностью и долговечностью при

эксплуатации в арктическом климате» с использованием научного оборудования Центра коллективного пользования ФИЦ ЯНЦ СО РАН грант №13 ЦКП.21.0016 – 2021 – 2025 гг.;
– НИР по государственному контракту (№ 0708, № 5304) «Создание и испытания композиционных материалов и конструкций с их применением, предназначенных для эксплуатации в климатических условиях Республики Саха (Якутия)» (Заказчик – Академия наук РС (Я)) – 2021 – 2022 гг.

Рекомендации по использованию результатов диссертации

Полученные научно-технические результаты целесообразно использовать при разработке рецептур и промышленном производстве уплотнительных резин на таких предприятиях, как АО «Волжскрезинотехника», ПАО «Уральский завод РТИ», ООО «Завод РТИ», ОАО «Курскрезинотехника», АО «Казанский завод синтетического каучука», ООО «Научно-исследовательский институт эластомерных материалов и изделий» и др. Полученные результаты могут быть использованы на промышленных предприятиях, занимающихся выпуском каучуков: АО «Стерлитамакский нефтехимический завод», АО «Омский каучук», АО «Воронежсинтезкаучук», ОАО «Ефремовский завод синтетического каучука» и др.

Кроме того, результаты диссертационной работы Халдеевой А.Р. могут быть рекомендованы для изучения и применения в профильных учебных заведениях для подготовки будущих специалистов: ФГБОУ ВО «РТУ МИРЭА» (Москва), ФГБОУ ВО «ВолгГТУ» (Волгоград), ФГБОУ ВО «КНИТУ» (Казань), ФГБОУ ВО «ВГУИТ» (Воронеж), ФГБОУ ВО «ЯГТУ» (Ярославль), ФГАОУ ВО «НИ ТПУ» (Томск), ФГАОУ ВО «ОмГТУ» (Омск), ФГАОУ ВО «СВФУ им. М.К. Аммосова» (Якутск), ФГБОУ ВО «РХТУ им. Д.И. Менделеева» (Москва) др. в рамках подготовки студентов, магистрантов и аспирантов по соответствующим тематике работы направлениям.

Разработанные морозостойкие уплотнительные резины на основе ЭХГК могут расширить области применения, ассортимент изделий и запасных частей технических систем, эксплуатируемых в условиях холодного климата, что важно для развития северных регионов РФ. Вместе с тем успешное внедрение данных материалов актуализирует стратегическую необходимость запуска отечественного производства ЭХГК, что критически важно для устранения импортной зависимости в сегменте специальных каучуков.

Замечания по диссертационной работе

По диссертационной работе Халдеевой А.Р. имеются следующие вопросы и замечания:

1. В диссертационной работе рецептурные и технологические решения отработаны на импортном ЭХГК марки Hydrin T6000, производство которого зарубежным производителем прекращено, что делает невозможным его дальнейшее использование в реальном секторе промышленности. Как в связи с этим оценивается практическая применимость разработанных уплотнительных резин? Планируется ли (или проводилась ли) адаптация созданных рецептур под актуальные доступные аналоги каучука с сохранением достигнутого комплекса морозостойких свойств?

2. Каков предполагаемый механизм синергетического действия тройной системы ускорителей вулканизации? В работе показано увеличение плотности вулканизационной сетки на 13 – 15 %, но не пояснено, каким образом введениеДФГ (способствующего образованию полисульфидных связей) в систему с ТМТД (способствующим формированию моно- и дисульфидных связей) приводит к росту плотности сетки. Можно ли количественно оценить долю связей различной сульфидности в тройной системе по сравнению с двойными?

3. В исследованиях использованы различные пластификаторы с содержанием 10 мас.ч. Учитывая, что содержание пластификатора влияет на температуру стеклования, то изучался

ли этот аспект в работе с применением других концентраций пластификаторов? Чем обусловлена эта дозировка пластификаторов и использовалось ли в работе большее содержание?

4. Чем обусловлен выбор конкретных марок ТУ N774 и N330? Рассматривалась ли в работе возможность применения других марок ТУ, которые могли бы обеспечить компромисс между упруго-прочностными и низкотемпературными свойствами?

5. Поскольку соискателем не использовалась пероксидная вулканизация, то чем обоснованы необходимость и выбор режима дополнительного термостатирования вулканизаторов при температуре 170 °С в течение 3 часов? Проводилась ли в работе оценка энергоемкости и экономической целесообразности введения этой технологической стадии?

6. Достаточен ли срок натуральных испытаний (24 месяца) для прогнозирования долговечности уплотнительных резин? Каков ожидаемый срок службы разработанных РТИ, и как полученные данные за 2 года экстраполируются на более длительные сроки (5, 10 лет)?

7. Чем объясняется более высокая эффективность стабилизатора Стафен для повышения стойкости изучаемой марки эластомера к климатическому старению в заданных условиях по сравнению со стабилизаторами марок СО-3 и СО-4? Структурные формулы данных стабилизаторов схожи, однако стабильность свойств резин, содержащих Стафен, в заданном интервале климатического экспонирования выражена значительно более отчетливо.

8. Практическая значимость работы подтверждается 6 актами внедрения (Глава 5, стр. 120) на промышленных предприятиях РС (Я). Вместе с тем, в этих актах не указаны конкретные объемы выпуска опытных партий уплотнений, продолжительность эксплуатации, отсутствует сопоставление с серийными аналогами, а также не проведена оценка достигаемого экономического эффекта. С учетом последнего фактора, по всей видимости, обсуждаемые акты больше относятся к актам промышленных испытаний.

Заключение

Указанные выше недостатки и замечания не являются критическими и не оказывают существенного влияния на достоверность результатов диссертационного исследования.

Текст автореферата соответствует содержанию диссертации. Выполненные исследования соответствуют паспорту специальности 2.6.17. Материаловедение (технические науки) по пунктам 1, 3, 16.

Диссертационная работа Халдеевой Анны Романовны на тему «Разработка морозостойких уплотнительных резин на основе эпихлоргидринового каучука для эксплуатации в экстремально холодном климате» является завершенной научно-квалификационной работой, в которой решена важная научно-практическая задача по разработке морозостойких уплотнительных резин на основе эпихлоргидринового каучука с подбором функциональных компонентов (вулканизирующей группы, пластификаторов, активного наполнителя, стабилизаторов), повышающих ресурс работы техники и оборудования и имеющих существенное значение для развития резинотехнической отрасли страны. Представленная работа по своей актуальности, научной новизне и практической значимости полностью соответствует требованиям п. 9 – 14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842 (со всеми изменениями и дополнениями), предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук, а ее автор Халдеева Анна Романовна заслуживает присуждения ученой степени кандидата технических наук по специальности 2.6.17. Материаловедение (технические науки).

Диссертационная работа и автореферат обсуждены, а отзыв одобрен на расширенном семинаре кафедр «Материаловедение и композиционные материалы» и

«Химия и технология переработки эластомеров» ФГБОУ ВО «Волгоградский государственный технический университет», протокол № 3 от 23 сентября 2026 г.

Отзыв составили:

Профессор кафедры «Материаловедение и композиционные материалы» ФГБОУ ВО «Волгоградский государственный технический университет», профессор, доктор технических наук по специальности 05.16.09 Материаловедение (Машиностроение)

— Адаменко Нина Александровна
« » 2026 г.

Почтовый адрес: 400005, г. Волгоград, пр. В.И. Ленина, д. 28.

Тел.: 8(8442)24-80-62

e-mail: mvpol@vstu.ru

Доцент кафедры «Химия и технология переработки эластомеров» ФГБОУ ВО «Волгоградский государственный технический университет», кандидат технических наук по специальности 1.4.7 Высокомолекулярные соединения

— Смирнова Светлана Сергеевна
« » 2026 г.

Почтовый адрес: 400005, г. Волгоград, пр. В.И. Ленина, д. 28.

Тел.: 8(8442)24-80-31

e-mail: sslopatina@mail.ru

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Волгоградский государственный технический университет. Адрес: 400005, г. Волгоград, проспект им. В.И. Ленина, д. 28.

Тел.: (8442) 23-00-76

E-mail: rector@vstu.ru

Я, Адаменко Нина Александровна, даю согласие на включение своих персональных данных в документы, связанные с защитой диссертационной работы Халдеевой Анны Романовны, и их дальнейшую обработку.

— Адаменко Н.А.
« » 2026 г.

Я, Смирнова Светлана Сергеевна, даю согласие на включение своих персональных данных в документы, связанные с защитой диссертационной работы Халдеевой Анны Романовны, и их дальнейшую обработку.

— Смирнова С.С.
« » 2026 г.