

ОТЗЫВ

официального оппонента д.х.н., профессора Кошеля Георгия Николаевича
на диссертацию Орехова Дмитрия Валерьевича
«Синтез и свойства олиго(этиленгликоль)(мет)акрилатов»,
представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук
по специальности 05.17.04 - Технология органических веществ

Диссертационная работа Орехова Дмитрия Валерьевича посвящена исследованию кинетических закономерностей реакции этерификации (мет)акриловой кислоты метоксиолигоэтиленгликолями, разработке на этой основе рецептуры синтеза олиго(этиленгликоль)(мет)акрилатов с высоким выходом, исследованию физико-химических свойств указанных мономеров, разработке рецептур и технологии получения новых продуктов на основе олиго(этиленгликоль)(мет)акрилатов - гиперпластификаторов для цементных композиций и присадок для нефтепродуктов.

Олиго(этиленгликоль)(мет)акрилаты являются широко применяемыми в промышленности и в научных исследованиях мономерами, при этом во всем мире динамично развивается разработка новых эффективных материалов на их основе. Сополимеры олиго(этиленгликоль)(мет)акрилатов используются в качестве гиперпластификаторов для цементных композиций, суперабсорбентов, вязкостно-диспергирующих присадок к маслам. Активно исследуются и разрабатывают стимул-чувствительные полимеры олиго(этиленгликоль)(мет)акрилатов, которые могут найти применение в фармацевтике, при создании модифицированных поверхностей и т.д.

Основным промышленным способом получения олиго(этиленгликоль)(мет)акрилатов является этерификация (мет)акриловой кислоты. Однако ряд закономерностей этого процесса ранее не изучался. Не исследовались также такие важные физико-химические свойства исследуемых мономеров, как устойчивость к гидролизу и поверхностная

активность в водных растворах, распределение между фазами и межфазная активность в двухфазных водо-органических системах. Поэтому рассматриваемая работа Орехова Д.В., посвященная разработке технологии получения олиго(этиленгликоль)(мет)акрилатов и продуктов на их основе, **является актуальной и в научном, и в практическом плане.**

Научная новизна работы Орехова Д. В. состоит в том, что описана кинетика этерификации (мет)акриловой кислоты метоксиолигоэтиленгликолями в присутствии серной кислоты и органических сульфокислот. Изучены основные закономерности гидролиза олиго(этиленгликоль)(мет)акрилатов в кислых и щелочных средах. Исследованы амфифильные свойства оксиэтилированных метакрилатов, свойства их водных растворов и способность к образованию ассоциативных структур. Определены константы сополимеризации МОЭГМ-23 и акриловой кислоты в водных растворах

Практическая значимость работы заключается в разработке рецептуры синтеза ряда промышленно востребованных метоксиолиго(этиленгликоль)метакрилатов и метоксиолиго(этиленгликоль)акрилатов с выходами 97 - 99 %. На основе проведенных исследований гидролитической стабильности оксиэтилированных метакрилатов разработаны рекомендации по минимизации их гидролиза при применении в водных растворах. Разработан вариант использования исследуемых мономеров и их полимеров в качестве эффективных катализаторов при синтезе аллилсульфоната натрия из аллилхлорида и водного раствора сульфита натрия, и полученные реакционные смеси могут быть применены в качестве сырья при производстве гиперпластификаторов для цементных композиций. Разработана принципиальная технологическая схема и рецептуры получения на основе метоксиолиго(этиленгликоль)метакрилата эффективных водорастворимых карбоксилатных и сульфокарбоксилатных гиперпластификаторов для цементных композиций, а также новых

органорастворимых присадок, повышающих эффективность низкотемпературной сольвентной депарафинизации нефтяных вакуумных дистиллятов.

Диссертационная работа Орехова Д. В. содержит 148 страниц, 54 рисунка и 21 таблицу. Список литературы насчитывает 185 источников. Диссертация состоит из введения, 3 глав, выводов и приложений.

Во введение обосновывается актуальность работы, необходимость проведения научных исследований с целью совершенствования существующих технологий и исследования свойств олиго(этиленгликоль)(мет)акрилатов.

В литературном обзоре (глава 1), который охватывает 99 источников литературы, включая патенты, авторские свидетельства и статьи за достаточно большой период, диссертант достаточно обстоятельно рассматривает существующие способы получения олиго(этиленгликоль)(мет)акрилатов, отмечая как их достоинства, так и недостатки. Подробно рассмотрены закономерности гидролиза сложных эфиров, рассмотрение которых использовано затем при исследовании закономерностей гидролиза оксиэтилированных метакриловых мономеров. В литобзоре приведены также основные направления использования олиго(этиленгликоль)(мет)акрилатов, что позволило выбрать для разработки перспективные и практически важные продукты, получаемые на основе исследуемых мономеров.

На основании проведенного анализа литературных данных диссертант четко сформулировал задачи, которые необходимо решить в ходе исследований.

Во второй главе диссертации описаны исходные вещества, методики проведения экспериментов и анализа. Методики являются современными, в связи с этим полученные результаты представляются достоверными и сомнений не вызывают.

В третьей главе приведены полученные результаты и их обсуждение. В разделе 3.1 обобщены результаты исследования кинетических закономерностей процесса этерификации (мет)акриловой кислоты метоксиолигоэтиленгликолями при катализе сильными неорганическими и органическими кислотами. Кинетика прямой и обратной реакции описана с помощью уравнений третьего порядка, получены температурные зависимости для эффективных констант скоростей, определены термодинамические параметры реакции. Полученные данные использованы при выборе условий синтеза метоксиолиго(этиленгликоль)(мет)акрилатов. Исследовано влияние соотношения реагентов, температуры и растворителя на достигаемый выход целевого продукта. Подобрана эффективная ингибирующая система, позволяющая значительно снизить протекания полимеризации исходных веществ и продуктов реакции этерификации. В результате автором подобраны условия синтеза, при которых достигается выход целевых мономеров не менее 97 %.

В разделе 3.2 приводятся результаты исследования влияния строения оксиэтилированных метакрилатов на их амфифильные свойства и стойкость к гидролизу в водных растворах. Приводятся данные по поверхностной активности оксиэтилированных метакрилатов с разной длиной оксиэтильных фрагментов в водных растворах, по их межфазной активности в системе вода-гексан. С помощью методики, предложенной ранее Охупкиным-Хохловым, впервые определены параметры амфифильности олиго(этиленгликоль)метакрилатов. С использованием данных ИК-спектроскопии и компьютерного моделирования показана высокая ассоциирующая активность исследуемых мономеров в водных растворах, определены основные типы ассоциатов, образующихся при различных мономерных концентрациях.

Катализируемый различными кислотами и основаниями гидролиз оксиэтилированных метакрилатов исследован в широком интервале концентраций и температур. На основании полученных данных разработаны

рекомендации для минимизации потерь олиго(этиленгликоль)метакрилатов при их использовании в водных растворах. Впервые определены константы сополимеризации акриловой кислоты и метоксиолиго(этиленгликоль)метакрилата со средним числом оксиэтильных звеньев 23, что может быть использовано при разработке полимерных продуктов на основе этих мономеров.

Раздел 3.3 посвящен синтезу и исследованию свойств продуктов на основе олиго(этиленгликоль)(мет)акрилатов. В начале раздела автор приводит краткий обзор основных достоинств пластификаторов на основе оксиэтилированных метакрилатов и ставит задачу разработки рецептур и технологии получения карбокси- и карбоксисульфосодержащих гиперпластификаторов. Далее следует описание разработанного способа получения аллилсульфоната натрия из сульфита натрия и аллилхлорида с использованием мицеллярного катализа олиго(этиленгликоль)(мет)акрилатом. Приводятся данные о выходе целевого продукта в зависимости от температуры, соотношения и количества катализатора. Получаемый водный раствор аллилсульфоната натрия предлагается использовать для получения сульфосодержащих пластификаторов. На основании литературных данных для синтеза пластифицирующих добавок был выбран метоксиолиго(этиленгликоль)метакрилат со средним числом оксиэтильных звеньев 23. Было проведено сравнительное исследование пластифицирующей способности в стандартных цементных составах полимеров на его основе, отличающихся содержанием карбоксильных и сульфосодержащих звеньев, а также значениями характеристической вязкости. Показано, что использование АСН при синтезе сульфосодержащих терполимеров позволяет добиться высокой пластифицирующей способности при меньшей концентрации полимера; предложены составы эффективных карбоксисульфосодержащих гиперпластификаторов.

Автором впервые разработаны эффективные присадки для низкотемпературной сольвентной депарафинизации масляных фракций на основе сополимеров олиго(этиленгликоль)(мет)акрилатов и высших алкил(мет)акрилатов. Высокая эффективность новых продуктов подтверждается результатами испытаний полученных образцов в сравнении с импортным аналогом.

К достоинству работы необходимо отнести разработку комплексной и достаточно компактной технологической схемы, позволяющей производить как олиго(этиленгликоль)(мет)акрилаты, так и все описанные в диссертации новые продукты.

Сформулированные Ореховым Д. В. выводы по диссертационной работе достаточно полно отражают ее главные результаты.

Текст автореферата достаточно полно отражает основные положения диссертации. По результатам проведенных исследований опубликовано 11 работ, в том числе 5 статей в журналах, рекомендованных ВАК, и получен 1 патент РФ.

Способы организации экспериментальных исследований, интерпретация и обобщение полученных результатов принципиальных возражений не вызывают, свидетельствуя о научной зрелости автора. Диссертация Орехова Д. В. хорошо оформлена, результаты изложены весьма систематично и им в большинстве случаев дано убедительное толкование.

По работе можно сделать следующие замечания:

1. В диссертации отсутствуют данные о воспроизводимости экспериментов и их точность.

2. Не представлены в полном объеме физико-химические характеристики полученных олиго(этиленгликоль)(мет)акрилатов и продуктов на их основе.

3. В экспериментальной части не указана интенсивность перемешивания при исследовании кинетики синтеза олиго(этиленгликоль)(мет)акрилатов, поэтому нельзя исключить влияние

диффузионного фактора на кинетику реакции. Следовало также определить функцию кислотности Гаммета для подтверждения представленного механизма реакции.

4. Учитывая вероятность достаточно больших масштабов производства полимеров на основе олиго(этиленгликоль)(мет)акрилатов, целесообразно было бы организовать синтез этого продукта в непрерывном режиме с использованием реакционно-ректификационного аппарата.

5. Приведенные в диссертации материальные балансы (таблица 19,20,21) страдают некоторым идеалистичностью, так как в них отсутствуют сведения о потерях, а они обычно составляют 5-10%. Желательно было бы согласовать приведенные в этих таблицах данные с результатами экспериментов, представленными в разделах 2.2.1, 2.2.3, 2.2.4, 2.2.5, 2.2.6.

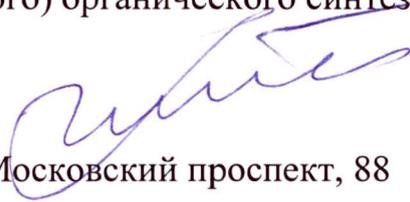
Однако полученные замечания не влияют на общую положительную оценку диссертационной работы. По объему, уровню проведенных исследований и обсуждения полученных результатов, работа Орехова Д. В. безусловно заслуживает высокой оценки.

Диссертация Орехова Д. В. отвечает паспорту специальности 05.17.04 – технология органических веществ по п. 1. Разработка технологий производств всей номенклатуры органических продуктов из разных сырьевых источников, по п. 2. Разработка физико-химических основ и технологических принципов наукоемких химических технологий, позволяющих решать проблемы ресурсосбережения и экологической безопасности.

Диссертация Орехова Дмитрия Валерьевича «Синтез и свойства олиго(этиленгликоль)(мет)акрилатов» является завершенной научно-квалифицированной работой, полностью соответствующей требованиям п.9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней» (утверждено Постановлением Правительства Российской Федерации от 24.09.2013 №842).

Автор диссертационной работы Орехов Д. В. заслуживает присвоения
ученой степени кандидата химических наук по специальности 05.17.04 –
Технология органических веществ.

Официальный оппонент, профессор
кафедры «Общая и физическая химия»
ФГБОУ ВО «Ярославский государственный
технический университет», доктор химических наук,
профессор (шифр 05.17.04 – Технология продуктов
тяжелого (или основного) органического синтеза)



Кошель Георгий Николаевич

150023 г. Ярославль, Московский проспект, 88
e-mail: koshelgn@ystu.ru;
тел.: (4852) 44-35-47

Подпись профессора Кошеля Г.Н.
заверяю: проректор по научно-инновационной
и экономической деятельности



Гудков С.В.