

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА

Д 212.204.02 на базе Российского химико-технологического университета имени Д. И. Менделеева Министерства образования и науки Российской Федерации, по диссертации Орехова Дмитрия Валерьевича, представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук.

аттестационное дело № _____
решение диссертационного совета
от «17» марта 2017 года, протокол № 3

О присуждении Орехову Дмитрию Валерьевичу, гражданину Российской Федерации, ученой степени кандидата химических наук.

Диссертация «Синтез и свойства олиго(этиленгликоль)(мет)акрилатов» в виде рукописи по специальности 05.17.04 – Технология органических веществ, химические науки, принята к защите «13» января 2017 года, протокол № 2, диссертационным советом Д 212.204.02 на базе федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева» Министерства образования и науки Российской Федерации (125047, Москва, Миусская площадь, 9, приказ о создании диссертационного совета от «12» августа 2013 года № 418/нк).

Соискатель Орехов Дмитрий Валерьевич, «17» сентября 1988 года рождения, в 2011 году окончил с отличием магистратуру федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Нижегородский государственный технический университет имени Р. Е. Алексеева» Министерства образования и науки Российской Федерации.

В период с 30 сентября 2011 года по 30 сентября 2014 года был аспирантом кафедры «Технология органических веществ», в настоящее время работает в должности научного сотрудника кафедры «Химическая технология» Дзержинского политехнического института (филиала) Нижегородского государственного технического университета имени Р. Е. Алексеева Министерства образования и науки Российской Федерации.

Диссертация выполнена на кафедре «Химическая технология» Дзержинского политехнического института (филиала) Нижегородского государственного технического университета имени Р. Е. Алексеева Министерства образования и науки Российской Федерации.

Научный руководитель – доктор химических наук, профессор Казанцев Олег Анатольевич, гражданин Российской Федерации, заведующий кафедрой «Химическая технология» Дзержинского политехнического института (филиала) Нижегородского государственного технического университета имени Р. Е. Алексеева Министерства образования и науки Российской Федерации.

Официальные оппоненты:

доктор химических наук, профессор Кошель Георгий Николаевич, гражданин Российской Федерации, работает в должности профессора кафедры «Общая и физическая химия» федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Ярославский государственный технический университет» Министерства образования и науки Российской Федерации, Ярославль;

кандидат химических наук, доцент Постников Павел Сергеевич, гражданин Российской Федерации, работает в должности доцента кафедры «Технология органических веществ и полимерных материалов» федерального государственного автономного образовательного

учреждения высшего образования «Национальный исследовательский Томский политехнический университет» Министерства образования и науки Российской Федерации, Томск;

дали **положительные** отзывы на диссертацию.

Ведущая организация – федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)» Министерства образования и науки Российской Федерации, Санкт-Петербург, в своем **положительном** заключении, подписанном заведующим кафедрой технологии нефте- и углехимических производств, доктором химических наук, доцентом Потехиным Вячеславом Вячеславовичем и утвержденном ректором, доктором технических наук, профессором Шевчиком Андреем Павловичем, указала, что автор диссертации Орехов Дмитрий Валерьевич заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 05.17.04 – Технология органических веществ (отзыв заслушан, обсужден и одобрен на заседании кафедры технологии нефте- и углехимических производств 21 февраля 2017 года, протокол № 5).

Соискатель имеет 20 опубликованных работ, из них 11 по теме диссертации общим объемом 49 страниц, в том числе 5 в научных журналах, включенных в перечень российских рецензируемых научных журналов и изданий для опубликования основных научных результатов диссертаций. Соискателем опубликованы 5 работ в материалах международных конференций. По результатам, представленным в диссертации, получен 1 патент на изобретение Российской Федерации. Монографий и депонированных рукописей не имеет.

Все работы опубликованы в соавторстве. Личный вклад соискателя составляет 70 % и состоит в постановке целей, формулировании задач, анализе литературы; выборе объектов и методов, планировании исследования; получении экспериментальных данных, систематизации, обработке и интерпретации полученных результатов; разработке научных положений и выводов, апробации результатов; подготовке публикаций.

Наиболее значимые научные работы по теме диссертации:

1. Kazantsev O.A., Kamorin D.M., Orekhov D.V., Sivokhin A.P. Study of amphiphilic properties of amine- and oligo(ethylene glycol)-containing (meth)acrylic monomers // *Designed Monomers and Polymers*. 2015. V. 18. P. 378-384.
2. Orekhov D.V., Kamorin D.M., Rumyantsev M., Kazantsev O.A., Sivokhin A.P., Gushchin A.V., Savinova M.V. Assembly of oligo(ethylene glycol)- and amine-containing methacrylic esters in water and water-hexane mixtures // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2015. V. 481. P. 20-30.
3. Орехов Д.В., Казанцев О.А., Хохлова Т.А., Сивохин А.П. Синтез аллилсульфоната натрия в водной среде с использованием мицеллярного катализа метоксиэтиленгликольметакрилатами // *Журнал прикладной химии*. 2014. Т. 87. № 7. С. 888-893.

На диссертацию и автореферат поступило 6 отзывов, **все положительные**. В отзывах указывается, что представленная работа характеризуется высоким теоретическим и экспериментальным уровнем, имеет большое научное и практическое значение и по своей новизне и актуальности соответствует требованиям Высшей аттестационной комиссии.

В отзыве профессора кафедры «Технология органического и нефтехимического синтеза» федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Самарский государственный технический университет», доктора химических наук, профессора Левановой Светланы Васильевны в качестве замечаний отмечено, что экспериментальный факт наиболее низкой каталитической активности серной

кислоты в исследованных реакциях этерификации требует разъяснения; в автореферате отсутствуют конкретные показатели разработанной технологии. В отзыве федерального государственного бюджетного учреждения науки Института химии нефти Сибирского отделения Российской академии наук, подписанном старшим научным сотрудником лаборатории коллоидной химии нефти, доктором химических наук, профессором Манжаем Владимиром Николаевичем и старшим научным сотрудником лаборатории реологии нефти, кандидатом химических наук Волковой Галиной Ивановной, в качестве замечаний отмечено, что в описании синтеза метоксиолиго(этиленгликоль)(мет)акрилатов нет указания на герметичность реактора, хотя температура кипения компонентов ниже температуры процесса; в автореферате отсутствует ссылка на способ измерения поверхностного и межфазного натяжения; не предложено объяснение несоответствия кривой приведенной вязкости раствора метоксиолиго(этиленгликоль)метакрилата степенному уравнению Хаггинса в области высоких концентраций. В отзыве ведущего научного сотрудника отдела радикальной полимеризации федерального государственного унитарного предприятия «Научно-исследовательский институт химии и технологии полимеров имени академика В. А. Каргина с опытным заводом», доктора химических наук Ключина Евгения Сидоровича в качестве замечаний отмечено, что в автореферате не приведены характеристики чистоты использованных метоксиолигоэтиленгликолей; не раскрыто, какую роль аллилсульфоната натрия в повышении эффективности гиперпластификаторов на основе метакрилатов олигоэтиленгликолей. В отзыве доцента кафедры «Аналитическая, физическая химия и физико-химия полимеров» федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Волгоградский государственный технический университет», кандидата химических наук, доцента Шулевич Юлии Владимировны в качестве замечаний отмечено, что в автореферате не обсуждается механизм исследованной этерификации (мет)акриловых кислот; в автореферате мало конкретной информации о разработанной принципиальной технологической схеме. В отзыве заведующей отделом химии органических и высокомолекулярных соединений Научно-исследовательского института химии федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет имени Н.И. Лобачевского», доктора химических наук, доцента Семенычевой Людмилы Леонидовны в качестве замечания отмечено, что объем исследования амфифильных и химических свойств олиго(этиленгликоль)акриловых мономеров меньше, чем для их метакриловых аналогов. В отзыве профессора кафедры «Технология тонкого органического синтеза» федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Ивановский государственный химико-технологический университет», доктора химических наук, профессора Исляйкина Михаила Константиновича в качестве замечаний отмечено, что в автореферате отсутствуют сведения о воспроизводимости экспериментальных данных, доверительные интервалы полученных кинетических характеристик; использование автором термина «рецептура синтеза» применительно к получению мономеров представляется некорректным; в оформлении автореферата встречаются отступления от стандартных рекомендаций.

Выбор официальных оппонентов и ведущей организации обоснован их высокой компетентностью в вопросах технологии органических веществ, которая подтверждена значительным количеством публикаций в области разработки и практической реализации процессов синтеза, экспериментального исследования химических реакций и физико-химических свойств как низкомолекулярных, так и высокомолекулярных соединений, и

дает возможность оценить научную и практическую значимость диссертации.

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:

разработаны научные основы комплексной технологии, включающей синтез метоксиолиго(этиленгликоль)(мет)акрилатных мономеров или рецептур на их основе их переработку в конечные продукты – эффективные пластификаторы для цементных композиций и присадки для нефтепродуктов;

предложена трактовка влияния на скорость гидролиза мономеров исследованного класса их строения, свойств катализатора и концентрационных параметров процесса;

доказана перспективность использования подхода Охупкина-Хохлова для количественной оценки амфифильных свойств указанных мономеров.

Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что:

разработана математическая модель, адекватно описывающая кинетику этерификации акриловой и метакриловой кислот метоксиолигоэтиленгликолями в присутствии серной кислоты, *n*-толуолсульфокислоты, алкилбензолсульфокислоты C_{12} – C_{14} ;

изучена зависимость скорости гидролиза метоксиолиго(этиленгликоль)метакрилатов от их строения и начальных концентраций в водных растворах при катализе основаниями и кислотами разной силы;

выявлены нетривиальные зависимости поверхностной активности олиго(этиленгликоль)метакрилатов от длины олигогликольного радикала, сильно отличающиеся для границ раздела водный раствор–воздух и водный раствор–гексан;

установлено положение олиго(этиленгликоль)метакрилатов разного строения на двумерной диаграмме амфифильности Охупкина-Хохлова на основе экспериментально определенных поверхностно-активных характеристик этих продуктов.

Значение полученных соискателем результатов исследования для практики подтверждается тем, что:

разработана принципиальная схема комплексной технологии получения метоксиолиго(этиленгликоль)(мет)акрилатов и основанных на них рецептур эффективных карбоксилатных и сульфокислотных гиперпластификаторов для цементных композиций и присадок, повышающих эффективность низкотемпературной сольвентной депарафинизации нефтяных вакуумных дистиллятов.

определены условия синтеза метоксиолиго(этиленгликоль)(мет)акрилатов, обеспечивающие выходы 97–99 % – начальное соотношение кислота : спирт не менее 4, использование 10 % толуола в качестве азеотропообразователя, температура 120–130 °С, время синтеза 4 часа;

представлены рекомендации по минимизации гидролиза (метокси)олиго(этиленгликоль)(мет)акрилатов при применении в водных растворах;

экспериментально определены относительные константы сополимеризации акриловой кислоты и метоксиолиго(этиленгликоль)метакрилатов, 0,07 и 1,17, соответственно, которые могут быть использованы для предсказания микроструктуры получаемых сополимеров;

разработан метод синтеза аллилсульфоната натрия с выходом 96,8 % в условиях мицеллярного катализа метоксиолиго(этиленгликоль)метакрилатом;

Результаты диссертационной работы могут быть рекомендованы к изучению и использованию в научных, проектных и образовательных учреждениях, а также на производственных предприятиях, ведущих научные разработки в области технологии направленного синтеза мономеров и полимеров.

Оценка достоверности результатов исследования выявила:

- экспериментальные данные получены с использованием как химических методов анализа, так и современных физико-химических методов исследования (ИК- и ЯМР-спектроскопии, газовой и гель-проникающей хроматографии, вискозиметрии) на сертифицированном оборудовании, с анализом погрешностей и проверкой воспроизводимости определяемых величин;
- достоверность полученных результатов подтверждена согласованностью полученных результатов между собой и с литературными данными;
- выводы диссертации обоснованы и не вызывают сомнения и согласуются с современными представлениями о механизмах этерификации акриловых кислот, гидролиза и полимеризации акрилатов.

Диссертация охватывает основные вопросы поставленной научной задачи и соответствует критерию внутреннего единства, что подтверждается логичностью плана исследования, непротиворечивостью методологической платформы, наличием основной идейной линии, концептуальности и взаимосвязи выводов. По своему содержанию диссертация отвечает паспорту специальности 05.17.04 – Технология органических веществ в части формулы: «получение в массовом масштабе органических соединений, имеющих товарную ценность», «изучение химических и физико-химических закономерностей, характерных для конкретной технологии, с целью создания энерго- и ресурсосберегающих, экологически безопасных производств, обладающих высоким качеством продуктов и низкой их себестоимостью», в части области исследования по пункту 1 «Разработка технологий производства органических производств всей номенклатуры из разных сырьевых источников», по пункту 2 «Разработка физико-химических основ и технологических принципов наукоемких химических технологий, позволяющих решать проблемы ресурсосбережения и промышленной безопасности».

Диссертационный совет пришел к выводу о том, что диссертация представляет собой завершённую научно-квалификационную работу, в которой содержатся научно обоснованные решения по разработке комплексной технологии (мет)акрилатов олигоэтиленгликолей и продуктов на их основе. По актуальности, новизне, практической значимости диссертация соответствует требованиям, установленным «Положением о порядке присуждения ученых степеней», утвержденным постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2014 года № 842 (с изменениями и дополнениями), предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук.

На заседании «17» марта 2017 года, протокол № 3, диссертационный совет принял решение присудить Орехову Дмитрию Валерьевичу ученую степень кандидата химических наук по специальности 05.17.04 – Технология органических веществ.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 15 человек, из них 5 докторов наук по специальности и отрасли наук рассматриваемой диссертации, участвовавших в заседании, из 22 человек, входящих в состав совета, проголосовали: за присуждение учёной степени – 14, против присуждения учёной степени – нет, недействительных бюллетеней – 1.

Председатель заседания диссертационного совета

Р. А. Козловский

Ученый секретарь диссертационного совета

Д. В. Староверов

