

ОТЗЫВ
ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА
на диссертацию Орехова Дмитрия Валерьевича
«Синтез и свойства олиго(этиленгликоль)(мет)акрилатов»,
представленной на соискание ученой степени кандидата химических
наук по специальности 05.17.04 – технология органических веществ

Диссертационная работа, выполненная Ореховым Д.В., актуальна и имеет весьма важный практический характер, так как направлена на разработку и совершенствование методов синтеза оксиэтилированных метакрилатов. Органорастворимые сополимеры ОЭГМ, в настоящее время рассматриваются как перспективные присадки для нефтепродуктов, пластификаторы и т.д. Во многих мировых научных центрах интенсивно исследуются термочувствительные сополимеры ОЭГМ в качестве потенциальных «умных» средств целевой доставки лекарств к больным органам.

Не мало важным является, то что кроме разработанных рецептур синтеза МОЭГМ-23, МОЭГА-17 и МОЭГА-23, соискатель достаточно детально изучил свойства ОЭГМ. Стоит отметить, что ранее поведение данных соединений в водных и водно-органических растворах не исследовалось. В свою очередь ОЭГМ, являются по своей, структуре амфифильными соединениями, что делает их весьма привлекательными во многих областях техники и медицины. Стоит отметить, что автор детально изучил процессы как кислотного, так и щелочного гидролиза ОЭГМ, процесс радикальной сополимеризации акриловой кислоты и метоксиолигоэтиленгликольметакрилата.

Цель работы сформулирована четко и становится понятен вектор диссертационного исследования, кроме того автором сформулированы научные задачи, которые в полной мере отражает суть проведенных исследований и отражает важность работы.

Диссертационная работа состоит из введения, трех глав, выводов, списка сокращений и условных обозначений, списка цитируемой литературы из 185 наименований и 2 приложений, изложена на 148 страницах машинописного текста, включает 54 рисунка и 21 таблицу.

В первой главе автор приводит существующие методы получения олиго(этиленгликоль)метакрилатов, описывает изученные ранее закономерности щелочного и кислотного гидролиза сложных эфиров карбоновых кислот, а так же приводит основные направления использования продуктов на основе ОЭГМ. После прочтения литературного обзора, становится понятна актуальность и важность проделанной соискателем работы. Кроме того, стоит отметить, что при написании литературного обзора, Ореховым Д.В. использовались современные источники и только некоторые цитаты относятся к 20 веку прошлого столетия, что в очередной раз подтверждает актуальность тематики.

Во второй главе представлены все экспериментальные методики, которые достаточно детально описаны.

Основные результаты работы представлены в третьей главе, где Ореховым Д.В. методично, грамотно и обосновано изложил интерпретацию полученных результатов. Весьма благоприятное впечатление вызвала структура основной третьей главы, при изучении представленных результатов, они выстраиваются в цепочку начиная с синтеза метоксиолиго(этиленгликоль)метакрилатов, далее идут результаты по изучению их поведения в тех или иных условиях, завершается глава практическим использованием полученных ОЭГМ для синтеза пластификаторов, присадок для нефтепродуктов. Соискатель так же разработал и предложил принципиальную технологическую схему производства ОЭГМ и продуктов на их основе.

В заключение диссертации автором сформулированы выводы, отражающие новизну полученных научных результатов, совокупность которых можно квалифицировать как научное достижение, в котором решена

научная проблема, имеющая важное хозяйственное значение. Внедрение полученных автором результатов вносит значительный вклад в развитие технологии органических веществ в нашей стране.

Прописанные в диссертационной работе и автореферате пункты научной новизны не совсем корректно сформулированы. На пример пункт 2 *«Получены и объяснены зависимости скорости гидролиза оксиэтилированных метакрилатов от их строения и начальных концентраций в водных растворах при катализе щелочью, амином, сильной неорганической кислотой, сильной или слабой органической кислотой;»*, остается не ясным как зависит скорость от строения и концентрации кислот, щелочей и аминов, соответственно не явным становится научная новизна данного пункта, которая становится понятной только при прочтении конкретного раздела работы. Подобное замечание относится и к остальным пунктам научной новизны, за исключением последнего, где автор четко прописывает константы сополимеризации в водных растворах. Такие формулировки не корректны для обозначения научной новизны, что нельзя сказать о пунктах практической значимости работы, где автор говорит о разработанных им рецептур синтеза МОЭГМ-23, МОЭГА-17 и МОЭГА-23, рекомендациях по минимизации гидролиза ОЭГМ при применении их в водных растворах, разработке синтеза аллилсульфоната натрия из аллилхлорида и водного раствора сульфита натрия с выходом 96,8 % при использовании мицеллярного катализа МОЭГМ-23 и конечно же, о разработке принципиальной технологической схемы и рецептуры получения на основе МОЭГМ-23 эффективных карбоксилатных и сульфокарбоксилатных гиперпластификаторов для цементных композиций.

Таким образом, пункты практической значимости демонстрируют практический характер работы и полученные результаты могут быть востребованы как при выполнении различных научно-исследовательских работ в лабораториях институтов органического синтеза и органической химии РАН и других научных учреждениях, так и, что, наверное, более

ценно, результаты и разработки работы могут быть востребованы на предприятиях по переработки и транспортировки нефтепродуктов, на предприятиях по производству бетона.

Следует отметить, что все поставленные диссертантом цели выполнены, что отлично видно по полученным результатам и нашло отражение в выводах. Содержание автореферата полностью отражает содержание диссертационной работы. Рецензируемая диссертационная работа представляет собой комплексное исследование одной проблемы. Необходимо отметить, что рецензируемая диссертационная работа выполнена на высоком научном уровне, выводы диссертации убедительно аргументированы и сомнений не вызывают. Все основные результаты работы опубликованы в 5 статьях в ведущих международных научных журналах, включенных в ведущие базы научного цитирования SCOPUS и Web of Science, а также были доложены на научных конференциях, кроме того автором запатентован способ получения аллилсульфоната натрия для синтеза карбоксилатных суперпластификаторов для цементных смесей.

Считаю, что в ходе выполнения исследований соискателем получены важные результаты, которые по своей новизне и практической значимости является более чем достаточными для квалификационной кандидатской диссертационной работы.

Стоит подчеркнуть высокую квалификацию Орехова Д.В.: все эксперименты выполнены на высоком уровне, методики описаны в экспериментальной части так, что в совокупности с их обсуждением не оставляют сомнения в достоверности полученных результатов.

В целом работа производит очень благоприятное впечатление. Работа весьма хорошо выверена на предмет орфографических и пунктуационных неточностей. Стиль изложения материала - понятный, ясный, текст в должной степени логически структурирован, обсуждения наблюдаемых фактов разумные и обоснованные. Не могу не отметить и огромный объем экспериментальной работы представленной в диссертации.

При прочтении диссертационной работы возникло небольшое количество замечаний по основной части «Обсуждение результатов»:

1. Стр. 71. Диссертационной работы. Автор обсуждает смещение положение сигналов от углеродов карбонильной группы, однако приведен только один пример спектра ЯМР ^{13}C . Стоило бы привести каскад указанных спектров для лучшего восприятия и понимания полученных результатов.

2. На стр. 114 диссертационной работы в разделе 3.3.1.2. отмечено, что введение 8 – 10 % (мол.) сульфосодержащих звеньев в термополимеры повышает время, требуемое для застывания цементного теста, в 2,4 – 2,8 раз, причем сказано, что увеличение степени застывания зависит от характеристики полимеров. Стоило бы конкретизировать, от каких характеристик полимера зависит этот фактор, и какие числовые характеристики они должны иметь, чтобы потребитель (заводы по производству бетона) могли быстро и эффективно использовать добавки в цементное тесто.

3. На стр. 116 диссертационной работы в разделе 3.3.1.2. автором сказано, что при меньших нагрузках различных полимеров (АК:МОЭГМ; АК:МОЭГМ:АСН; АК:МОЭГМ:МАСН) их эффективность значительно различается. Для двойного сополимера МОЭГМ–АК и тройного сульфополимера МОЭГМ–АК–МАСН показатель ОМК практически линейно увеличивается по мере увеличения концентрации пластификатора в цементной композиции. Однако полученный факт в работе никак не объяснен. Что в структуре или характеристиках полимеров влияет на такое разное поведение?

4. На рисунке 54 представлена принципиальная технологическая схема и представлено ее описание, где возникло ряд замечаний:

В первую очередь, представленную схему стоило бы назвать аппаратурной, а не технологической. Принципиальная технологическая схема включает в

себя последовательное изложение технологических процессов в виде блок-схемы.

«...Конденсат из К-1 поступает в сепаратор С-1, где происходит разделение водной и органической фазы....», на рис. 54 показано, что органический слой поступает в Р-1 из С-1, однако не корректно показывать перемещение этой материальной линии через нижний спук С-1, так как органический слой – это верхний слой, который должен выходить из С-1 через крышку и поступать в Р-1 через штуцер на крышке аппарата. Кроме того на рис. 54 у всех реакторов показан подвод реагентов не корректно, через один трубопровод, кроме того стоит отметить, что ни на одном трубопроводе не показана арматура, конечно автор оговаривается, что это принципиальная схема, однако даже в ней стоит указывать как поступают материальные линии в основное оборудование и так же правильно изображать подачу теплоносителей, в Р-2, например подают горячую воду с верха, а выводят снизу, это принципиальная ошибка. Кроме того, К-2 предназначен для конденсирования паров аллилхлорида и воды поступающих из Р-2, которые вновь возвращаются в Р-2, однако на схеме это не показано, кроме того наоборот на схеме показано, что из К-2 какой-то поток выходит из него и удаляется в атмосферу. Стоит отметить, что в случае конденсатора К-3 автор правильно изобразил возвращение конденсата в Р-3. Из описания стало не понятным как происходит процесс в Р-5, так как не предоставлено никакого описания этой части технологической схемы.

5. Работа содержит большое количество помарок, неточностей. Так, например, на стр. 37 работы 4-хгорлый реактор назван 4-горловым; на странице 54 предложение «Полученные данные были описаны с помощью стандартного кинетического уравнением третьего порядка» не согласовано и тд.

Высказанные замечания не влияют на мою высокую оценку представленного научного исследования. Экспериментальная часть работы выполнена на хорошем уровне, в самом исследовании были задействованы

очень разные и многочисленные методы, включающие спектроскопические, хроматографические, физико-химические и прочие. После изучения диссертационной работы считаю, что результаты работы Орехова Д.В. являются заметным вкладом в развитие химии полимерных соединений и изучение их свойств.

Выполненное исследование соответствует требованиям п.9 Положения №842 о порядке присуждения ученых степеней от 24 сентября 2013 года. Работа соответствует всем требованиям, предъявляемым ВАК к кандидатским диссертациям, а её автор Орехов Дмитрий Валерьевич заслуживает присуждения учёной степени кандидата химических наук по специальности 05.17.04 – технология органических веществ.

Официальный оппонент:

доцент кафедры Технология органических веществ и полимерных материалов, ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет», кандидат химических наук (специальность 02.00.03 – Органическая химия)

634034 г. Томск пр. Ленина 30

E-mail: postnikov@tpu.ru

Тел.: 8(3822) 606119

Постников Павел Сергеевич



(подпись)

22.02.17

(Дата)

Подпись к.х.н. Постникова П.С. заверяю



Ученый секретарь ТПУ

Ананьева О.А.