



МИНОБРНАУКИ РОССИИ

**федеральное государственное бюджетное  
образовательное учреждение  
высшего образования  
«Санкт-Петербургский государственный  
технологический институт  
(технический университет)»  
(СПбГТИ(ТУ))**

Московский пр., д.26, г.Санкт-Петербург, 190013,  
телеграф: Санкт-Петербург, Л-13, Технолог,  
факс: ректор (812) 710-6285, общий отдел (812) 712-7791,  
телефон: (812) 710-1356,  
E-mail: office@technolog.edu.ru

№ \_\_\_\_\_

«УТВЕРЖДАЮ»

Ректор Санкт-Петербургского  
государственного  
технологического института  
(технического университета),

*Шевчик*  
А.П. Шевчик

«22» февраля 2017 г.



## ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

о диссертации **Орехова Дмитрия Валерьевича**

«Синтез и свойства олиго(этиленгликоль)(мет)акрилатов».

представленной на соискание учёной степени кандидата химических наук

по специальности 05.17.04 – технология органических веществ.

### Актуальность работы

Синтез и изучение свойств полимеров, образованных с участием макромолекул эфиров акриловой или метакриловой кислот, а именно: олиго(этиленгликоль)акрилатов (ОЭГА) и олиго(этиленгликоль)метакрилатов (МОЭГМ), в последние годы вызывает большой научный и промышленный интерес. Уже сейчас в больших масштабах водорастворимые сополимеры ОЭГМ используются в качестве гиперпластификаторов для цементных композиций нового поколения, которые обладают повышенной сохраняемостью при меньшем содержании воды. Органорастворимые сополимеры ОЭГМ рассматриваются как перспективные присадки для нефтепродуктов.

Однако многие аспекты синтеза и свойств ОЭГМ, а также их акриловых аналогов олиго(этиленгликоль)акрилатов (ОЭГА) недостаточно изучены. Это относится, в частности, к задаче снижения образования побочных продуктов при синтезе и использовании таких мономеров (в том числе, за счет гидролиза в водных средах), к получению дополнительных данных по особенностям проявления ими амфифильных свойств в различных средах, к разработке новых эффективных продуктов на основе олиго(этиленгликоль)метакрилатов. Решению ряда таких актуальных проблем и посвящена данная диссертация.

В прикладном аспекте работа также актуальна, поскольку открывает пути направленного синтеза практически важных полимеров, проявляющих высокую поверхностную активность благодаря своей амфифильной природе. Одна из последних областей их применения – создание чувствительных к внешним воздействиям, т.н. "умных" полимеров, прежде всего для медицины и биологии.

Таким образом, диссертационная работа Д.В. Орехова является актуальной как с научной, так и с практической точек зрения. О высокой актуальности работы свидетельствует то, что работа выполнена при финансовой поддержке государственного задания № 10.1686.2014/К Минобрнауки России и гранта РНФ – проект 15-13-00032.

#### **Научная новизна результатов.**

**Результаты**, полученные соискателем, **являются новыми**, поскольку ранее исследования амфифильных свойств и поверхностная активность МОЭГМ не проводились. Автором описана кинетика этерификации (мет)акриловой кислоты метоксиолигоэтиленгликолями (МОЭГ) в присутствии серной кислоты, п-толуолсульфокислоты (п-ТСК), алкилбензолсульфокислоты (АБСК). 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. Очевидная амфифильная природа МОЭГМ приводит к способности адсорбироваться на границе раздела фаз, что экспериментально подтверждено в работе исследованием межфазного и поверхностного натяжения. Автором были выявлены нетривиальные зависимости поверхностной активности от длины олигоэтиленгликольного радикала, сильно отличающиеся для границ раздела водный раствор-воздух и водный раствор-гексан. Это свидетельствует о

многофакторности и сложности происходящих в таких системах явлений. Для количественной оценки амфифильных свойств исследованных МОЭГМ, различающихся длиной гидрофильного радикала, был удачно применен подход, предложенный Охапкиным, что позволило отнести всех их к гидрофильным поверхностно активным веществам.

В диссертации проведена ценная работа по определению относительных активностей (констант полимеризации) акриловой кислоты и МОЭГМ тремя методами: Майо-Льюиса, Файнемана-Росса и Келена-Тюдоша. Как обычно в подобных системах, метакрилат проявляет бóльшую активность, быстрее встраиваясь в цепи. Полученные значения могут быть в дальнейшем использованы для предсказания микроструктуры получаемых сополимеров.

**Достоверность результатов и обоснованность выводов** обеспечиваются использованием химических методов анализа, современных физико-химических методов исследования (ИК-, УФ- и ЯМР-спектроскопия, газовая и гелепроникающая хроматография, вискозиметрия), воспроизводимостью выполненных измерений, значительным объемом экспериментальных данных и согласованностью полученных результатов между собой и с литературными данными.

Выводы, сделанные соискателем, включают констатацию основных результатов и обобщение выявленных зависимостей до закономерностей, объясняющих реакционную способность и амфифильные свойства олиго(этиленгликоль)метакрилатов с различной степенью оксиэтилирования.

Все выводы подтверждаются тщательно выполненным и логично спланированным экспериментом.

#### **Значимость результатов и выводов для науки и практики**

Проведённое автором комплексное исследование выявило особенности влияния строения оксиэтилированных метакрилатов на их амфифильные свойства. Дана количественная оценка амфифильных свойств синтезированных оксиэтилированных метакрилатов в зависимости от числа оксиэтильных звеньев в молекуле мономера. Так для мономеров разного строения были определены значения параметра гидрофильности – свободной энергии распределения и параметра, характеризующего поверхностно-активные свойства – стандартной свободной энергии адсорбции на границе фаз. Определены условия устойчивости оксиэтилированных метакриловых эфиров к гидролизу в водных растворах.

Особую научную значимость имеют исследования ассоциативных явлений в водных растворах мономеров. Для растворов МОЭГМ автором найдены концентрационные области: области индивидуальных гидратированных молекул, области связанных между собой водородными связями с водой молекул и области нарушенной структуры.

Практическая значимость работы обусловлена решением задачи разработки комплексной технологии, предусматривающей синтез МОЭГМ и МОЭГА, получение конечных продуктов на их основе – эффективных пластификаторов для цементных композиций и присадок нефтепродукты. Диссертантом получены два положительных заключения об испытании полимерных продуктов, произведенных по предложенной автором технологии, для применения в качестве карбоксилатного суперпластификатора и реагента, ускоряющего проведение низкотемпературной сольвентной депарафинизации вязких и низковязких масел.

Диссертация Д.В. Орехова состоит из введения, трех глав, выводов, списка сокращений и условных обозначений, списка литературы из 185 наименований и 2 приложений, изложена на 148 страницах машинописного текста, содержит 54 рисунка, 21 таблицу. Работа соответствует пп. 1, 2 паспорта специальности 05.17.04 – технология органических веществ.

Диссертационная работа написана четко и логично. Графики и таблицы хорошо иллюстрируют результаты эксперимента. Экспериментальная часть описана подробно, обсуждение результатов проведено на хорошем научном уровне, что свидетельствует о высокой квалификации соискателя. Выводы диссертации обоснованы и отвечают поставленным задачам.

**Замечания** не носят принципиального характера, а касаются в основном интерпретаций:

1. В работе при изучении реакции этерификации не приводятся данные о побочных продуктах, а также не обсуждаются возможные химические реакции, которые в исследуемой системе могут приводить к их образованию.

2. В диссертации на стр. 58 в таблице 5 приводятся значения равновесной конверсии МОЭГ. Однако, неясно, как находилась равновесная концентрация МОЭГ в условиях этерификации акриловой и метакриловой кислот. Не показан вид равновесной кривой.

3. В комплексной технологи процесс этерификации предлагается проводить в

присутствии азеотропобразующего агента толуола, избыток которого, очевидно, после завершения реакции необходимо отделить от образовавшегося эфира МОЭГМ. В описании технологической схемы стадия отгонки толуола не указана.

4. В разделе технологическая схема производства олиго(этиленгликоль)-метакрилатов наряду с материальным балансом было бы уместно указать расход тепла как по отдельным технологическим стадиям, так и в целом.

5. Полученные значения констант сополимеризации  $r_1 = 0,07$ ;  $r_2 = 1,17$  не позволяют сделать вывод о статистическом распределении звеньев по длине цепи. Имеется очевидная тенденция образования последовательностей звеньев МОЭГМ. Это было бы наглядно видно, если бы в работе были вычислены вероятности образования блоков звеньев каждого типа определенной длины.

### **Рекомендации по использованию результатов работы**

Результаты диссертационной работы рекомендуется практически использовать:

1. В химической технологии высокомолекулярных соединений для направленного синтеза мономеров и полимеров.

2. Для получения поверхностно-активных полимеров с регулируемым гидрофильно-липофильным балансом.

3. В учебной и исследовательской работе студентов, аспирантов, преподавателей и научных сотрудников ВУЗов, связанной с исследованиями кинетики и механизма радикальной полимеризации.

4. Результаты диссертационного исследования могут быть использованы при проведении научных исследований в высших учебных заведениях и научно-исследовательских институтах, в частности, Московском государственном университете имени М.В. Ломоносова, Институте высокомолекулярных соединений РАН, Санкт-Петербургском государственном университете, Санкт-Петербургском государственном технологическом институте (техническом университете), Санкт-Петербургском государственном технологическом университете растительных полимеров.

Результаты работы опубликованы и полностью отражены в 5 статьях, докладывались на 5 научных конференциях различного уровня, по результатам исследования получен патент РФ № 2522452. Автореферат полностью соответствует

содержанию диссертации. Диссертационная работа Д.В. Орехова является завершённым научным исследованием, посвящённым актуальной проблеме химии высокомолекулярных соединений – изучению синтеза и свойств винильных мономеров с целью направленного синтеза полимеров с комплексом заданных свойств. По уровню исполнения, актуальности, новизне и практической значимости диссертационная работа Д.В. Орехова «Синтез и свойства олиго(этиленгликоль)-(мет)акрилатов» полностью соответствует требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям в «Положении о присуждении учёных степеней», утверждённом постановлением правительства Российской Федерации № 842 от 24 сентября 2013 г. (пункты 9–14), а её автор, Дмитрий Валерьевич Орехов заслуживает присуждения учёной степени кандидата химических наук по специальности 05.17.04 – технология органических веществ.

Отзыв обсуждён и одобрен на заседании кафедры технологии нефте- и углехимических производств Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета), протокол № 5 от 21 февраля 2017 г.

Заведующий кафедрой технологии нефте- и углехимических производств факультета химической и биотехнологии федерального государственного образовательного учреждения высшего образования "Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)",

доктор химических наук, доцент



Потехин Вячеслав Вячеславович

190013, Санкт-Петербург, Московский пр., 26,  
тел. (812) 494-92-71, факс (812) 494-92-85,  
e-mail: Petrochemical\_dept@technolog.edu.ru

21 февраля 2017 г.