

О Т З Ы В

официального оппонента на диссертационную работу
Александрова Антона Юрьевича
«Разработка научных и технологических основ получения
пластификатора для ПВХ-полимеров на основе триметилпропана»,
представленную на соискание ученой степени
кандидата химических наук по специальности
05.17.04 -Технология органических веществ.

На отзыв представлена диссертация, состоящая из введения, пяти глав, заключения, списка литературы и приложений, а также автореферат диссертации.

Диссертация изложена на 105 страницах машинописного текста, содержит 36 таблиц, 22 рисунка, 17 приложений, библиография включает 110 наименований.

Актуальность диссертационной работы

Для наращивания выпуска новой химической продукции малотоннажных производств промышленность нуждается в постоянном развитии новых подходов и методов синтеза отечественных пластификаторов, как одного из основных компонентов термопластичных полимеров. Основная сфера применения пластификаторов - производство ПВХ-полимеров, где их расходуется примерно 80-85% .

Основная задача, которая ставится перед учёными, является производство отечественных пластификаторов и снижение закупок зарубежных фирм.

Выбор мономерного пластификатора оказывает большое влияние на свойства пластика и на общую стоимость получаемой продукции. Хотя рынок пластификаторов в мире достаточно широкий, многие из них не соответствуют эксплуатационным свойствам и экологическим требованиям к получаемой конечной продукции ПВХ-пластик. Так, фталатные пластификаторы имеют 2-ой класс опасности, их применение должно быть очень ограничено, но в России по сей день значительную часть рынка занимают именно фталатные

пластификаторы, такие как диоктилфталат (ДОФ) и диизононилфталат (ДИНФ). Основным ввозимым пластификатором в России является диизононилфталат, которого было импортировано около 43 тыс. тонн.

Пластификаторы на основе двухосновных кислот (адипиновая, себациновая, азеланиновая) нетоксичны, имеют 4-ый класс опасности, но их производство в России ограничено из-за отсутствия сырьевой базы. В связи с этим, как в России, так и за рубежом, многие научные школы проводят научные исследования по поиску экологически безопасного и дешевого сырья для синтеза пластификаторов для ПВХ-полимеров. Общий объем мирового рынка пластификаторов в 2018 году составил 1,6 млн тонн, в России – около 72 тыс. тонн, что составляет 4,5% от общей доли.

В качестве исходного сырья для синтеза пластификаторов автор диссертационной работы Александров А.Ю. правильно предлагает использовать многоатомный спирт триметилпропан, производимый в России, относящийся к малоизученному классу неополиолов и являющийся теоретической моделью в рамках установления зависимости «строение - реакционная способность».

Исследования, направленные на изучение кинетических и термодинамических закономерностей реакции этерификации триметилопропана низкомолекулярными карбоновыми кислотами C_2-C_6 с целью создания эффективного метода производства сложноэфирных экологически чистых пластификаторов поливинилхлоридных (ПВХ) полимеров, имеют важное научное и практическое значение.

Таким образом, диссертационная работа Александрова А.Ю. по своей актуальности и практической значимости не вызывает сомнений, так как она посвящена проблеме изучения научных основ отечественной технологии производства пластификатора для ПВХ-полимеров на основе сложных эфиров триметилпропана.

Актуальность работы также подтверждается выполнением научных проектов № 18-08-00574 и № 19-08-00928А при финансовой поддержке РФФИ.

Достоверность и обоснованность полученных в работе выводов и рекомендаций складываются, прежде всего, из владения диссертантом теоретическим багажом, представленным в работах предыдущих исследователей, грамотно поставленной цели научной работы, использования современных инструментальных и аналитических методов анализа и корректной обработки результатов исследований.

Основная цель диссертационной работы заключалась

- в экспериментальном исследовании и теоретическом анализе специфики протекания сложной обратимой консекутивной слабо экзотермической гомогенно-каталитической реакции этерификации одноосновными низкомолекулярными кислотами C_2-C_6 ;

- в изучении влияния основных кинетических и термодинамических параметров химико-технологической системы (ХТС) на технологические и технико-экономические показатели процесса этерификации;

- в использовании математических методов в химико-технологических процессах.

Решение поставленных задач автор диссертационной работы осуществляет с использованием современных методов физико-химического анализа: хромато-масс-спектрометрии, газожидкостной хроматографии, титрометрии, метода переноса (транспирации). На основании обработки результатов диссертационной работы

- определены оптимальные области проведения процесса этерификации;

- изучены вопросы влияния химической структуры пластификатора и регуляторов вязкости на реологические и эксплуатационные свойства целевого продукта;

- разработана принципиальная технологическая схема, дающая наиболее полное представление о производстве пластификатора на основе триметилпропана;

- проведен синтез ХТС, позволивший рассчитать кинетические параметры, сопоставить экспериментальные данные с расчетными, что подтверждает достоверность полученных результатов диссертационной работы, и повысить информативность экспериментальных данных.

При обсуждении полученных результатов автор опирается на известные литературные данные, строит непротиворечивую физико-химическую картину их объяснения с современных позиций органической и физической химии.

Выводы по диссертационной работе сделаны квалифицированно и соответствуют содержанию основных разделов глав, в которых представлены результаты и их обсуждение. Обоснованность основных выводов не вызывает сомнений, что позволяет сделать заключение о достоверности полученных результатов. Достоверность работы также подтверждается опубликованными работами.

Личное участие автора состоит в проведении экспериментальных исследований и разработке теоретических положений и не вызывает сомнений.

Таким образом, следует признать, что результаты диссертационной работы Александра Антона Юрьевича надежны, достоверны, а выводы на их основе обоснованы.

Новизна полученных результатов и их научная ценность заключаются в том, что автор диссертационной работы разработал процесс этерификации карбоновых кислот различного строения триметилпропаном. Получены семь новых соединений триэфиров триметилпропана, для которых впервые определены физико-химические показатели и хроматографическим методом определены характеристики удерживания сложных эфиров триметилпропана (21 соединение).

Установлены закономерности кинетических и термодинамических параметров реакции этерификации карбоновых кислот различного строения триметилпропаном.

Методом транспирации определены значения давления насыщенных паров и на их основе значения энтальпий испарения, физико-химические характеристики (температурная зависимость давления насыщенных паров и энтальпии испарения). Установлено влияние химического строения пластификаторов и регуляторов вязкости на реологические свойства ПВХ-паст.

Практическая значимость работы заключается в том, что впервые установлены физико-химические закономерности и определены оптимальные условия проведения гомогенной каталитической реакции этерификации карбоновых кислот C_2-C_6 различного строения триметилпропаном (ТМП-95%), обеспечивающие высокий выход триацетата триметилпропана на уровне 96-98% при конверсии триметилпропана в пределах 94-95%. Нароботан опытный образец отечественного пластификатора, прошедший лабораторные и опытные испытания при производстве ПВХ напольных покрытий на АО «ТАРКЕТ».

Впервые определены физико-химические характеристики (давления насыщенных паров, энтальпии испарения), необходимые для расчета реакционных, теплообменных и разделительных устройств.

Практическая значимость работы заключается и в том, что полученные новые термодинамические данные представляют интерес в качестве справочного материала, а также дают возможность создания компьютерных тренажеров для использования в образовательном процессе и в переподготовке кадров инженерно-технического персонала.

К достоинству работы следует также отнести использование отечественного сырья и создание на его базе высококачественного пластификатора для ПВХ-пластик.

Публикации, автореферат. Соответствие специальности и отрасли

Основное содержание диссертации изложено в 10 научных публикациях, в том числе 3 статьи в журналах, рекомендованных ВАК, и 1 статья в журнале, индексируемом в международных базах научного цитирования, а также 5 тезисов докладов на Всероссийских и международных конференциях.

Автореферат, как по своей структуре, так и по сути изложения полученных результатов, соответствует диссертации и включает основные ее положения, этапы и результаты исследований, научную новизну, теоретическую и практическую значимость, заключение. Выводы по работе соответствуют поставленной цели в диссертационной работе.

Диссертационная работа Александрова А.Ю. соответствует паспорту специальности 05.17.04 –Технология органических веществ, пункт 1: «Разработка технологий производства всей номенклатуры органических продуктов из разных сырьевых источников»; пункт 4: «Создание новых каталитических систем и технологий производства органических продуктов на их основе» и пункт 5: «Математическое моделирование процессов химической технологии, протекающих в реакторах».

Замечания по диссертационной работе

Диссертационная работа Александрова А.Ю. не свободна от недостатков. Не останавливаясь на второстепенных и мелких недочетах, которые мы обсудили с автором в отдельной беседе, укажу на несколько принципиальных моментов, которые могут послужить также пожеланиями для дальнейших исследований автора.

1. В рекомендуемых условиях синтеза триацетата ТМП необходимо отразить и аргументировать концентрационный интервал использованного катализатора.

2. Какова частота исходного реагента триметилпропана?

3. Рассматривался ли вопрос сольватирующей способности пластификатора?

4. В Приложении 1.1-1.7 даны таблицы материальных балансов, но отсутствуют сведения по расчету основных технологических и технико-экономических показателей.

5. Автор только на основании совпадения расчетных и экспериментальных данных считает, что математическая модель адекватна. Адекватность моделей проверяется по критериям Фишера или Пирсона, которые необходимо было рассчитать и представить в диссертационной работе.

6. Отсутствуют данные по определению погрешности активационных, термодинамических и равновесных параметров.

7. Каковы потери целевого продукта на стадии выделения?

8. Работа выиграла бы, если бы были акты по наработке продукции и испытанию в качестве пластификатора.

В целом, несмотря на отмеченные недостатки и замечания, диссертация Александрова А.Ю. «Разработка научных и технологических основ получения пластификатора для ПВХ-полимеров на основе триметилпропана» актуальна, логически завершена, выполнена на современном экспериментальном и теоретическом уровне.

Заключение о соответствии диссертации критериям, установленным Положением о присуждении ученых степеней

По своей научной новизне и практической значимости, объему полученных результатов диссертационная работа Александрова А.Ю. «Разработка научных и технологических основ получения пластификатора для ПВХ-полимеров на основе триметилпропана» является завершенной научно-квалификационной работой, в которой разработаны теоретические и технические решения по созданию отечественной технологии получения высококачественного пластификатора из сложных эфиров триметилпропана и карбоновых кислот C_2-C_6 для ПВХ-полимеров, и полностью соответствует критериям пп.9-14 «Положения о присуждении ученых степеней» (Постановление Правительства РФ от 24.09.2013г. № 842), предъявляемым

диссертациям, представленным на соискание ученой степени кандидата наук, с учетом соответствия паспорту специальности 05.17.04. Автор работы, Александров Антон Юрьевич, заслуживает присуждения ему искомой степени кандидата химических наук по специальности 05.17.04 - Технология органических веществ.

Официальный оппонент,
заведующий кафедрой общей химической технологии Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Казанский национальный исследовательский технологический университет», доктор химических наук по специальности 05.17.04 – Технология органических веществ, профессор

Харлампий Эвклидович Харлампиди

Министерство образования и науки Российской Федерации, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Казанский национальный исследовательский технологический университет».

Почтовый адрес: 420015, Россия, РТ, г. Казань, ул. К.Маркса, д.68;
Контактные телефоны: рабочий (843) 2314352; мобильный: +79033052201;
e-mail: kharlampidi@kstu.ru

Подпись

удостоверяется

Начальник

ОКНД

ФБОУ

ВО

«23»

11

