

УТВЕРЖДАЮ

Проректор по научной работе и
инновациям

ФГБОУ ВО «КНИТУ»,

Доктор технических наук,

член-корреспондент АН РТ

Копылов А.Ю.

2022 г.



ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

на диссертационную работу Вохмянина Михаила Александровича на тему: «Эластомерные композиции с новыми ингредиентами на основе продуктов аминолитической деструкции полиэтилентерефталата», представленную на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.17.06 – Технология и переработка полимеров и композитов

Актуальность работы.

Разработке экономически выгодных и экологически безопасных технологий утилизации отходов производства и потребления (полиэтилен, полипропилен, полистирол, полиэтилентерефталат) с каждым годом уделяется все больше и больше внимания. Особый интерес представляют технологии утилизации, благодаря которым могут быть получены ценные для различных отраслей промышленности соединения. При этом особое внимание уделяется химическим методам утилизации одного из самых распространенных пластиков – полиэтилентерефталата (ПЭТ), которые позволяют получать многочисленные соединения, пригодные как для получения самого ПЭТ, так и для синтеза новых олигомерных или полимерных продуктов. В этой связи диссертационная работа Вохмянина М.А. «Эластомерные композиции с новыми ингредиентами на основе продуктов аминолитической деструкции полиэтилентерефталата» посвященная изучению деструкции полиэтилентерефталата смесью аминоспиртов и использованию продуктов деструкции в качестве ингредиентов резин на основе бутадиен нитрильных и хлоропреновых каучуков является несомненно актуальной.

Структура и содержание диссертационной работы.

Диссертационная работа изложена на 120 страницах и состоит из введения, трех глав (литературный обзор, объекты и методы, экспериментальная часть с обсуждением результатов), заключения и списка литературы, состоящего из 231 наименования, приложения. Диссертация содержит 38 рисунков и 19 таблиц.

Во введении показана актуальность выбранной темы диссертации и степень её разработанности, сформулированы цель и задачи работы, научная новизна, теоретическая и практическая значимость проведенных исследований, представлены основные положения, выносимые на защиту.

В литературном обзоре проведен подробный анализ литературы по теме диссертации. Показаны различные методы химической утилизации (деструкции) полиэтилентерефталата: гидролиз, гликолиз, аммонолиз и аминолиз. Проведен анализ научно-технической литературы по проблемам химических методов деструкции полиэфиров, в частности полиэтилентерефталата. А также оценена возможность и перспективность получения новых ингредиентов для резин и термопластов из продуктов химической переработки полимерных материалов.

Методический раздел диссертационной работы Вохмянина М.А. включает в себя характеристики объектов исследования, а также описание методов исследования. В работе использовались современные методы физико-химического и физико-механического анализа: термогравиметрический и дифференциально термический анализ (DTG-60 фирмы Shimadzu), ИК-Фурье спектроскопия (FTIR-8400S, фирмы Shimadzu), газовая хромато-масс спектроскопия (GCMS-QP2010 Plus, фирмы Shimadzu), высокоэффективная жидкостная хроматография с масс детектированием (спектрометр LCMS-8040, фирмы Shimadzu), ЯМР анализ ^1H и ^{13}C (Bruker Avance III 500 МГц, фирмы Bruker); исследование упруго-прочностных свойств (разрывная машина Autograph-X 5 kN, фирмы Shimadzu), определение вязкости по Муни на ротационном вискозиметре (Mooneyline MV, фирмы Prescott Instruments Ltd.), снятие вулканизационных характеристик (Moving Die Rheometer, фирмы Prescott Instruments Ltd.). Изготовление резиновых смесей осуществлялось на лабораторном микросмесителе с объёмом загрузочной камеры 0,1 л (производства ООО Полимермаш Групп). Оценка совместимости ингредиентов осуществлялась на основе параметра растворимости, который был рассчитан по методу Аскадского.

В экспериментальной части диссертации представлены результаты исследований. На первом этапе исследования (гл 3.1) исследована реакция аминолитической деструкции ПЭТ под действием смеси аминоспиртов (моноэтаноламина и триэтаноламина) при конвективном нагреве. Выявлены температурные и временные условия проведения реакции аминолитического разложения ПЭТ. Исследовано влияние катализаторов на процесс аминолитической деструкции, установлено, что наиболее эффективным из выбранных катализаторов является CaCO_3 .

Глава 3.2 посвящена аминолитической деструкции ПЭТ при микроволновом излучении. Глава построена аналогично гл. 3.1, в ней рассмотрены кинетика деструкции ПЭТ при соотношениях компонентов ПЭТ:МЭА:ТЭА 1:3:4 и 1:4:5 и различной мощности микроволнового излучения, влияние различных влияния размера частиц ПЭТ на кинетику деструкции при СВЧ-излучении разной мощности, а также изучено влияние катализаторов на процесс микроволновой аминолитической деструкции ПЭТ.

Полученный в результате описанных ранее методов деструкции ПЭТ диамид терефталевой кислоты представляет из себя N,N' -бис (2-гидроксиэтил)терефталамид. Химическая структура, а также некоторые физико-химические свойства полученного вещества изучены соискателем Вохмяниным М.А. методами хроматографического и ЯМР анализов, ИК-спектрометрией, а также термогравиметрии и дифференциально термического анализа (гл.3.3).

На втором этапе исследования соискателем на основе полученного диамида терефталевой кислоты был синтезирован олигоэфирамид при вакуумировании (30-50 мм рт. ст.), в присутствии катализатора фосфорной кислоты (до 1,5% по массе диамида), начальной температуре реакции $200\text{ }^\circ\text{C}$ с плавным повышением до $215\text{-}220\text{ }^\circ\text{C}$ и времени реакции от 10 до 30 минут (гл. 3.4). Установлено, что молекулярная масса полученного олигомера, определенная вискозиметрическим методом, равна $1700\text{-}2300\pm 300$ г/моль.

Далее Вохмянин М.А. изучил влияние полученных диамида терефталевой кислоты и олигомера на свойства резин на основе бутадиен-нитрильного каучука и хлоропренового (гл. 3.5 и 3.6). Обоснован выбор данных каучуков, оценена кинетика серной вулканизации, изучено влияния введенных компонентов на вязкость сырых резиновых смесей на основе бутадиен-нитрильного и хлоропреновых каучуков, а также оценены основные свойства (стойкость к действию жидкостей, а именно хлороформа,

плотность цепей сетки вулканизатов, упруго-прочностные свойства, а также стойкость к термостарению) серных вулканизатов. Установлено, ускоряющее действие полученного олигоэфирамида на кинетику серной вулканизации эластомерных композиций на основе бутадиен-нитрильного и хлоропреновых каучуков, показано, что олигоэфирамид может использоваться в качестве пластификатора (мягчителя) в композициях на основе этих каучуков, что приводит к снижению вязкости сырой резиновой смеси, а также увеличению относительного удлинения при разрыве.

В заключении диссертации сформулированы основные выводы, обобщающие результаты проведенного исследования.

Научная новизна работы заключается в следующем:

- Впервые изучен процесс аминолитической деструкции полиэтилентерефталата смесью аминоспиртов (моноэтаноламин и триэтаноламин) при микроволновом излучении и атмосферном давлении, без применения катализаторов. Установлено, что микроволновое излучение сокращает время аминолитической деструкции полиэтилентерефталата в 15 раз относительно конвективного нагрева.

- Продукт аминолитической деструкции ПЭТ использован в качестве мономера для проведения реакции гомофункциональной поликонденсации. В результате получен новый олигоэфирамид, содержащий в строении ароматическое кольцо, амидные группы и сложноэфирную связь.

- Предложено введение диамида терефталевой кислоты и олигоэфирамида в полярные эластомерные композиции в качестве новых ингредиентов.

- Выявлено ускоряющее действие диамида терефталевой кислоты на процесс серной вулканизации резин, а также пластифицирующее действие олигоэфирамида в резинах на основе бутадиен-нитрильного каучука.

С практической точки зрения к основным результатам можно отнести разработку технологии аминолитической деструкции ПЭТ смесью аминоспиртов по замкнутому циклу с получением полупродукта (N, N'-бис (2-гидроксиэтил) терефталдиамида) и олигоэфирамида. В предложенной схеме один из аминоспиртов (моноэтаноламин) не только регенерируется после первой стадии процесса, но и является полезным побочным продуктом гомофункциональной поликонденсации продукта деструкции ПЭТ.

Промышленная апробация разработанного олигоэфирамида на АО «Чайковский завод РТД» показала, что он может быть рекомендован в качестве технологической добавки (мягчителя) при производстве маслобензостойких изделий на основе бутадиен-нитрильных каучуков для нефтегазовой промышленности. Апробация разработанного олигоэфирамида в клеях на основе хлоропренового каучука на ООО «РЭМ Синтез» (г.Киров) показала его эффективность в качестве повысителя клейкости.

Исследования проводимые в диссертации рекомендуется продолжить в Вятском государственном университете в КНИТУ-КХТИ (г.Казань), и других высших учебных заведениях занимающихся рециклингом поликонденсационных полимеров. Результаты диссертационной работы Вохмянина М.А. могут быть использованы на предприятиях по переработке полимеров, в том числе при производстве маслобензостойких резинотехнических изделий, а также при производстве клеев на основе хлоропреновых каучуков.

Результаты диссертационной работы представлены и обсуждены на научно-практических конференциях различного уровня, в том числе международных на английском языке. По материалам диссертации опубликованы 2 статьи в рецензируемых изданиях, рекомендованных ВАК, 2 статьи в журналах индексируемых в базе цитирования «SCOPUS» и Web of Science, 14 тезисов докладов конференций.

Автореферат и научные публикации отражают основное содержание диссертационной работы.

В тоже время по работе имеется ряд вопросов и замечаний:

1. Непонятно в каких единицах представлены значения рассчитанных параметров растворимости каучуков.
 2. В диссертации отсутствуют сведения по какой методике рассчитывалась плотность поперечных связей вулканизатов.
 3. Было бы интересно оценить поведение разработанных резин в более жестких температурно-временных условиях старения.
 4. Резины на основе бутадиен-нитрильных и хлоропреновых каучуков считаются маслобензостойкими, однако не оценено их поведение в топливах и маслах.
 5. В диссертации изучена эффективность модификаторов в резинах, содержащих только малоактивный технический углерод П-803.
 6. Не представлены сведения об эластичности полученных резин.
- Указанные выше замечания не снижают ценности диссертационной

работы Вохмянина М.А., которая представляет собой завершённое научное исследование, направленное на решение актуальной научно-практической задачи по разработке эластомерных композиций с добавлением переработанных бытовых и промышленных отходов термопластов.

По своей актуальности, научной новизне, уровню выполнения, объёму, научной и практической значимости полученных результатов диссертационная работа полностью отвечает требованиям п. п 9-14 Положения о присуждении ученых степеней, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук, а её автор, Вохмянин Михаил Александрович, достоин присуждения ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.17.06 – Технология и переработка полимеров и композитов».

Диссертация и отзыв обсуждены на заседании кафедры химии и технологии переработке эластомеров ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет» «1» августа 2022 г. (протокол № 1).

Заведующий кафедрой химии и технологии переработки эластомеров ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет», д.т.н., профессор (05.17.06 Технология и переработка полимеров и композитов)

 Вольфсон С.И.

«2» августа 2022 г.

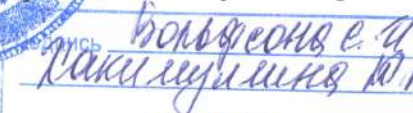
Профессор кафедры химии и технологии переработки эластомеров ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет», д.т.н., профессор (05.17.06 Технология и переработка полимеров и композитов)

 Хакимуллин Ю.Н.

«2» августа 2022 г.

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Казанский национальный исследовательский технологический университет» (ФГБОУ ВО «КНИТУ») 420015, Российская Федерация, Республика Татарстан, Казань, ул. К.Маркса, 68 Тел.:: +7 (843) 231-42-00 Эл. почта: office@kstu.ru <http://www.kstu.ru>




удостоверяю.
Начальник отдела по работе с сотрудниками ФГБОУ ВО «КНИТУ»
А.Р. Урманов
«02» 08 2022