

ОТЗЫВ

Официального оппонента

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»

Диссертация Вохмянина М.А. посвящена *актуальной* теме исследований, поскольку переработка полимерных отходов является одной из важнейших задач экологической направленности, решение которой позволяет обеспечить устойчивое развитие экономики и минимизировать техногенное воздействие на окружающую среду. Полиэтилентерефталат (ПЭТ) – один из самых распространенных полимеров бытового назначения в мире, доля его вторичного использования и переработки не превышает 19%. Химический рециклинг является наиболее эффективным способом его вторичной переработки, поскольку позволяет получать новые продукты и материалы с новым комплексом полезных свойств, которые, в том числе, могут быть использованы для модификации эластомерных композиций для придания им необходимых характеристик. Подобные исследования могут быть полезными для расширения ассортимента ингредиентов резиновых смесей, что особенно актуально в плане импортозамещения и разработки новых рецептур резин.

Данное направление вторичной переработки ПЭТ достаточно разработано: для химической деструкции полиэтилентерефталата используют гидролиз, гликолиз, аммонолиз, аминолиз и другие технологии, которые подробно описаны в литературном обзоре диссертации. Автор сконцентрировался на одном из наиболее перспективных способов – аминолизе, когда для деструкции ПЭТ применяют различные амины или аминоспирты, что позволяет получить широкий спектр органических соединений. Целью диссертационной работы Вохмянина М.А. является «разработка эластомерного композитного материала с улучшенными упруго-прочностными характеристиками с применением олигоэфирамида, полученного из отходов ПЭТ». Автором получены и тщательно изучены следующие продукты аминолитической деструкции: N, N'-бис (2-гидроксилэтил)терефталдиамид (БГЭТДА) и олигоэфирамид на основе терефталевой кислоты, которые были введены в состав резин на основе бутадиен-нитрильного и полихлоропреновых каучуков. Следует отметить, что синтезу добавок и исследованию их состава автором уделено даже

больше внимания, чем исследованию структуры и свойств, полученных эластомерных материалов.

Научной новизной проведенных Вохмяниным М.А. исследований является:

- проведение аминолитической деструкции полиэтилентерефталата смесью аминоспиртов (моноэтаноламин и триэтаноламин) при микроволновом излучении и атмосферном давлении без применения катализаторов, в то время, как в предыдущих исследованиях в качестве катализаторов были использованы соли различного строения;

- синтез в процессе поликонденсации нового продукта (олигоэфирамид) на основе диамида терефталевой кислоты, полученного в результате аминолитической деструкции ПЭТ;

- подтверждение факта ускорения вулканизации и повышения плотности сшивания резин на основе БНКС-40 и полихлоропреновых каучуков различного состава в присутствии синтезированных соединений;

- доказательство пластифицирующего действия полученных в результате исследования продуктов вследствие уменьшения вязкости резиновых смесей на основе полярных каучуков в присутствии синтезированных соединений.

В качестве *практической значимости* работы можно отметить:

- разработку технологии аминолитической деструкции и принципиальной технологической схемы процесса утилизации отходов ПЭТ смесью аминоспиртов по замкнутому циклу с получением полупродукта (N, N'-бис (2-гидроксиэтил) терефталдиамида) и олигоэфирамида, а также с выделением ценных побочных продуктов;

- комплексное улучшение технологических и эксплуатационных свойств (в основном, упруго-прочностных) резин на основе бутадиен-нитрильного и хлоропренового каучуков, что позволит рекомендовать их к широкому использованию в промышленности.

Практическая значимость проведенных исследований подтверждается актами промышленных испытаний, проведенных на АО «Чайковский завод РТД» и АО «РЭМ синтез». В последнем акте отмечается существенное (до 24%) повышение прочности клеевого соединения при введении продуктов аминолитической деструкции ПЭТ, однако, в тексте диссертации этот факт никак не обсуждается.

Достоверность научных положений и выводов, изложенных в диссертации Вохмянина М.А., обоснована комплексным подходом при решении задач, значительным объемом выполненных экспериментов, проведенных с помощью современных методов исследования, воспроизводимостью основных результатов. Также хорошо обоснованным и

обширным представляется выбор, использованных в работе методов исследования. Среди них методы анализа химического состава, структуры полученных соединений (ЯМР-спектроскопия, газовая хромато-масс спектрометрия, высокоэффективная жидкостная хроматография с масс-детектированием, ИК-спектроскопия, ДСК, ДТА, ТГА и др.), а также стандартные методы исследования технологических и эксплуатационных свойств резин.

Диссертационная работа Вохмянина М.А. традиционно построена, состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части и обсуждения результатов (глава 3), выводов, списка литературы и приложений. Работа изложена на 120 страницах, иллюстрирована 39 рисунками, включает 19 таблиц и 4 приложения.

Во введении обоснована актуальность темы диссертации, сформулированы цели и задачи исследования, указаны научная новизна и практическая значимость работы, сформулированы основные положения, выносимые на защиту.

В литературном обзоре (глава 1) подробно проанализированы работы российских и зарубежных авторов по химической деструкции полиэтилентерефталата. Список литературы, на которую ссылается Вохмянин М.А., насчитывает 231 наименование, т.е., он достаточно обширен и разнообразен, включает как ретроспективный взгляд на историю изучения деструкции ПЭТ (например, работы Коршака В.В., 1958, 1968), так и исследования последних лет. Рассмотрены различные способы проведения гидролиза, алкоголиза, гликолиза, аммонолиза, аминоллиза ПЭТ при разных температурах, давлениях, при использовании различных катализаторов, микроволнового излучения и без него, в условиях субкритического состояния и т.д. Рассмотрены продукты реакций и механизмы их протекания, а также возможные области использования полученных в результате деструкции отходов ПЭТ соединений, среди которых получение новых мономеров и полимеров, пластификаторов, разработка составов для защиты древесины, лакокрасочных материалов, технологических добавок в битум. На основании анализа многочисленных литературных источников автор делает вывод о перспективности применения аминолитической деструкции для переработки ПЭТ, поскольку «процесс аминоллиза ПЭТ на данный момент является одним из наиболее изученных и применяемых в качестве утилизации твердых бытовых отходов полиэтилентерефталата, ввиду своей эффективности и ценности получаемых соединений».

Говоря о слабых сторонах литературного обзора, нужно отметить отсутствие разделов, связанных с рассмотрением влияния продуктов переработки отходов ПЭТ на свойства эластомерных материалов. В

диссертации нет упоминаний, в какие композиции уже вводили подобные продукты, что можно и нужно, в первую очередь, улучшить в резинах путем их модификации, к какому типу ингредиентов резиновых смесей могут быть отнесены продукты химической деструкции ПЭТ? С точки зрения изложения материала, следует отметить не всегда грамотное построение фраз, стилистические ошибки и опечатки.

Во второй главе рассмотрены объекты и методы исследования, использованные в работе. Очень подробно описана сущность применяемых физико-химических методов анализа, может быть и не требовавшая такой детализации. Изложенные автором диссертации материалы можно рассматривать как краткий учебник для студентов по ЯМР-спектроскопии, газовой и жидкостной хромато-масс-спектрометрии (вплоть до конкретных параметров приборов), ИК-спектроскопии, термическим методам анализа (ДСК, ДТА, ТГА). Также подробно описаны химикаты, использованные для аминолитической деструкции ПЭТ. С одной стороны, это показывает, что автор глубоко разобрался в сущности использованных методов исследования, а с другой стороны, учитывая конечный объем диссертации, можно было бы больше места оставить на обсуждение результатов.

В третьей главе изложены основные результаты и проведено их обсуждение. Внимание автора диссертации примерно поровну распределено между поиском оптимальной технологии получения целевого продукта путем аминолитической деструкции отходов ПЭТ и изучением влияния полученных добавок на свойства резин на основе полярных каучуков.

В разделах 3.1 - 3.2 рассматриваются кривые кинетики деструкции ПЭТ (кривые выхода продукта) при разных режимах: аминоспирты (моноэтаноламин и триэтаноламин) по отдельности и в комбинации друг с другом при различных соотношениях; с участием катализаторов (карбонаты и сульфаты кальция, калия или натрия) и без; при разных способах проведения – конвективный теплообмен и СВЧ-излучение разной мощности; при использовании разной формы исходного вещества – порошок и небольшие куски произвольной формы. Все это позволяет автору выбрать режимы переработки, обеспечивающие максимальный выход диамида терефталевой кислоты (БГЭТДА). Следует отметить, что при микроволновом излучении время реакции деструкции ПЭТ сокращается со 120 мин. до 6-8 мин. с выходом продукта 85%, что делает технологию более экономически привлекательной.

Положительным моментом проведенных исследований является использование нескольких методов физико-химического анализа для идентификации целевого продукта (раздел 3.3), который был тщательно изучен с помощью ЯМР, ИК-спектроскопии, термических методов анализа,

имеются ссылки на аналогичные литературные данные, которые убедительно подтверждают факт получения именно N,N'-бис(2-гироксилэтил)терефталдиамида (БГЭТДА). Возможно, логичнее было бы переставить раздел 3.3, в котором исследованы продукты деструкции полиэтилентерефталата, в начало главы 3. Сначала понять, что получили, а потом подбирать способ производства с наибольшим выходом целевого продукта. Небольшое замечание по ходу обсуждения. По своей сути кинетика деструкции ПЭТ (как это значит в подрисованных надписях) и выход продукта, как написано около оси y на каждом графике, не одно и то же. Выход БГЭТДА, даже при наилучшем подборе условий не превышает 86%, а остальные 24% - это что? Непрореагировавший ПЭТ или что-то еще? В работе, как побочный продукт, упоминается также этиленгликоль и 2,2'-(1,4-фенилен)-бис(2-оксазолина).

В разделе 3.4 изложены материалы по синтезу олигоэфирамида на основе полученного ранее продукта. Автор, придерживаясь основных принципов проведения процессов поликонденсации для получения сложных полиэфигов, провел реакцию с диамидом терефталевой кислоты в качестве мономера. В работе приведена схема реакции, условия проведения реакции, определена молекулярная масса олигоэфирамида. Температура плавления полученного олигомера лежит в диапазоне от 80 до 90 °С, что позволяет его вводить в эластомерные композиции.

В разделах 3.5-3.6 диссертации рассмотрено влияние полученных продуктов на технологические и эксплуатационные свойства резин на основе бутадиен-нитрильного каучука БНКС-40 и трех полихлоропреновых каучуков, отличающихся различной скоростью кристаллизации. По-видимому, эти разделы должны были стать центральными в диссертации, поскольку работа выполнена по специальности 05.17.06 «Технология и переработка полимеров и композитов», однако, они выглядят более скромно, чем предыдущие разделы. Вохмяниным М.А. изучена кинетика вулканизации, вязкость резиновых смесей, исследованы упруго-прочностные свойства резин, определена твердость резин, проведено ускоренное старение полученных материалов, на основании результатов набухания резин в хлороформе определена степень сшивания модифицированных материалов. На основании расчета параметров растворимости с применением метода групповых вкладов (по Аскадскому) для БГЭТДА и олигоэфирамида предварительно выявлено назначение полученных продуктов, которые относятся к группе пластификаторов и мягчителей.

Авторами показано, что при введении добавок, полученных из отходов ПЭТ, снижается вязкость резиновых смесей, ускоряется протекание процесса вулканизации. Так, например, введение 1 масс. ч. диамида терефталевой кислоты сокращает время вулканизации резин на основе хлоропренового каучука на 13%, что безусловно является положительным фактом. Отмечено

также повышение относительного удлинения модифицированных резин на 90%, что в сочетании со снижением вязкости резиновых подтверждает пластифицирующий эффект полученных веществ. Т.е., наблюдается существенное влияние добавок на свойства полученных резин, которое в будущем позволило бы частично заменить традиционные вулканизирующие агенты, которые были использованы в составе резиновых смесей. Таким образом, продукты аминолитической деструкции ПЭТ в смесях на основе полихлоропрена являются полифункциональными добавками, комплексно воздействующими на эластомер, и как отмечают авторы, «могут быть рекомендованы в качестве дополнительного компонента к ДОФ или ДОС».

В автореферате было анонсировано появление главы 4, в которой «представлено обсуждение полученных результатов» (с.7 автореферата), в диссертации обсуждение заканчивается на третьей главе, четвертая глава нами не обнаружена. Диссертация завершается выводами, и приложениями, в которых можно найти полезную и важную информацию (например, технологическую схему процесса деструкции отходов ПЭТ), которая никак не обсуждается в тексте диссертации. В приложении также имеются акты внедрения, подтверждающие ценность проделанной Вохмяниным М.А. работы для промышленности. В качестве рекомендации хотелось бы посоветовать оформить правоустанавливающие документы, закрепляющие право интеллектуальной собственности на разработанный технологический процесс аминолиза отходов ПЭТ.

Таким образом, диссертационная работа Вохмянина М.А. представляет логично построенное, законченное научное исследование, обладающее научной новизной и практической значимостью. Выполненное на стыке органического синтеза и полимерного материаловедения исследование дает новое направление утилизации отходов ПЭТ, позволяет улучшить некоторые технологические и эксплуатационные свойства резин на основе полярных каучуков вследствие введения продуктов аминолитической деструкции отходов ПЭТ. Диссертация содержит обширный анализ литературных источников по теме исследований, значительный фактический экспериментальный материал, выполнена с применением самых современных методов исследования, оформлена в соответствии с существующими требованиями. Основное содержание диссертационной работы отражено в автореферате. По теме диссертации опубликовано 4 статьи в рецензируемых журналах, 2 из которых рекомендованы ВАК, две включены в базу данных Scopus, а также имеется 14 публикаций различного уровня.

Однако, отмечая сильные стороны исследования, хотелось бы сделать некоторые замечания и задать вопросы:

1. Достаточно вольное обращение с терминами («смягчающий (пластифицирующий) эффект» с.83, «пустая смесь» с.77 и др.).

2. Наличие стилистических ошибок, неудачных выражений, несогласованности и опечаток в тексте, затрудняющих восприятие диссертации. Например, «наиболее оптимальные параметры реакции» (с.17 и др.), «таким образом, серия экспериментов из девяти расходящихся солей фосфония и аммония в качестве фазы катализатора переноса были исследованы для того, чтобы выявить наиболее эффективные из них» (с.11), «в реакторе, работающем по периодическим действием» (с.10), «на основании использованном математической модели» (с.25).
3. Обилие сокращений химических названий соединений и шифров резиновых смесей (например, 10oA, 10ДА, CR244_1MЧДА и др.), которые затрудняют понимание, если в диссертации еще можно сориентироваться, используя приведенный список сокращений, то в автореферате это весьма затруднительно.
4. Каковы оптимальные параметры проведения процесса аминлиза ПЭТ, на каком основании выбраны соотношения ПЭТ, моноэтаноламина и триэтаноламина, использованные для синтеза целевого продукта? Пояснения типа «выбранные соотношения аминспиртов связаны с тем, что частицы ПЭТ должны быть полностью покрыты смесью аминспиртов во время реакции» (с.55) не кажутся нам убедительными.
5. Каково влияние мощности СВЧ-излучения на процесс деструкции ПЭТ? Есть ли отличия в химическом составе продуктов, полученных при 220, 540 или 700 Вт?
6. Каким образом влияют полученные продукты на бутадиен-нитрильный каучук и полихлоропрен, которые существенно отличаются по химическому строению и используемым методам вулканизации? Механизмы действия полученных авторами добавок одинаковы или есть определенная специфика, обусловленная разным химическим строением каучуков? На основании каких соображений были выбраны количества продуктов деструкции полиэтилентерефталата, вводимые в рецепты резиновых смесей (для БГЭТДА 5 и 10 масс.ч. для олигоэфирамида - 1 масс.ч. соответственно)?
7. Из текста диссертации неясно, каким образом рассчитывали плотность сшивания каучуков, методика не приведена ни в главе 2 (объекты и методы), ни при обсуждении результатов (глава 3).
8. Почему в качестве объекта сравнения для резин на основе БНКС-40, содержащих БГЭТДА или олигоэфирамид, была выбрана серийная резиновая смесь 7-ИРП-1068-3С, в основе которой лежит БНКС-28, а для получения используется другая вулканизирующая система и другой наполнитель? В таком виде это сопоставление является некорректным.

Однако указанные замечания не снижают общего высокого научного уровня работы. Представленная работа выполнена на хорошем теоретическом и экспериментальном уровне, она соответствует паспорту специальности 05.17.06 «Технология и переработка полимеров и композитов».

Диссертационная работа Вохмянина Михаила Александровича на тему «Эластомерные композиции с новыми ингредиентами на основе продуктов аминолитической деструкции полиэтилентерефталата» является законченной научно-квалификационной работой, в которой решена важная задача химического рециклинга отходов полиэтилентерефталата и комплексного улучшения свойств резин на основе полярных каучуков. По объему проведенных исследований, научной новизне, практической значимости диссертация полностью соответствует критериям, предъявляемым к кандидатским диссертациям, установленным п.9-14 «Положения о порядке присуждения научных степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24.09.2013 года №842 с изменениями от 21.04.2016 г. №335, а ее автор, Вохмянин Михаил Александрович, заслуживает присуждения ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.17.06 – «Технология и переработка полимеров и композитов».

Официальный оппонент

Петрова Наталия Николаевна

Ученая степень: доктор химических наук по специальности 05.17.06 «Технология и переработка полимеров и композитов»

Место работы: Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Северо-Восточный федеральный университет им. М.К. Аммосова»

Должность: профессор-заведующий химического отделения Института естественных наук

Личная подпись: _____

677027, г. Якутск, ул. Кулаковского, 48

+7 (914) 267-13-57

e-mail: pnn2002@mail.ru

