

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу Галлямова Артема Альфредовича «Структура, свойства и применение продуктов деструкции полиуретанов ди- и полиаминами», представленную на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности «05.17.04 – Технология органических веществ»

Актуальность темы диссертационной работы. Полиуретаны являются одним из самых массовых видов полимеров и накопление их отходов создает серьезные экономические проблемы.

Химическая деструкция полиуретановых отходов с использованием методов алкоголиза, гидролиза и аминоллиза позволяет получить товарную химическую продукцию. Проблемой при использовании этих методов для утилизации полиуретанов является квалифицированное использование продуктов деструкции, которые являются многокомпонентными смесями. Поэтому тематика по исследованию и разработке новых подходов, позволяющих не только провести деструкцию отходов полимеров, но и получить полностью используемую продукцию, является актуальной.

Целью диссертационной работы являлось изучение структуры и свойств продуктов аминоллиза полиуретанов на основе простых и сложных полиэфиров и разработка безотходной технологии утилизации полиуретанов методом аминоллиза (с этилендиамином, диэтилентриамином и полиэтиленполиамином) с последующим получением огнезащитных составов для древесины и модифицирующей добавки для дорожного битума (для полиуретанов на основе простых полиэфиров).

Формальные признаки диссертации. Диссертационная работа состоит из введения, четырех глав, выводов, списка литературы из 106 наименований и 4 приложений. Работа изложена на 163 страницах, содержит 39 рисунков и 61 таблицу. Основное содержание диссертации изложено в 4 статьях в журналах, соответствующих перечню ВАК. В материалах конференций опубликована 21 публикация.

Новизна исследования и полученных результатов работы заключается в установлении строения и свойств продуктов деструкции диэтилентриамином полиуретанов, а также в научном обосновании применения аммонийных солей α -аминометиленфосфоновых кислот на основе продуктов деструкции полиуретанов ди- и полиаминами в качестве огнезащитных составов для древесины

Практическая значимость работы заключается в разработке технологии утилизации отходов полиуретанов аминоллизом с получением из суммарных продуктов деструкции азотфосфорсодержащих огнезащитных составов для древесины.

Содержание диссертации.

Во введении обоснована актуальность темы, сформулированы цель и задачи исследования, основные положения, выносимые на защиту.

В первой главе приводится обзор литературы по методам химической утилизации полиуретанов. Отмечается, что наиболее широко изученными методами химической деструкции полиуретанов являются гидролиз и алкоголиз. Продукты деструкции обычно рекомендуются в качестве исходного сырья для получения вторичных полиуретанов. Химическая деструкция полиуретанов методом аминолита изучена недостаточно полно и требуются разработки для рационального применения продуктов этой реакции.

Во второй главе изложены основные методологические положения проведения экспериментальных исследований. Приведены основные характеристики объектов исследования. Описаны методики проведения реакции аминолита полиуретанов и изучения структуры и свойств продуктов деструкции, в том числе определения огнезащитных свойств.

Для анализа структуры и свойств продуктов аминолита в работе использовались следующие методы: ИК-спектроскопия, газожидкостная хроматография, совмещенная с масс-спектрометрией, дифференциальная термогравиметрия, совмещенная с масс-спектрометрией.

Третья глава посвящена результатам исследований продуктов аминолита различных полиуретанов диэтилентриамином. Показано, что они содержат соответствующие диамины, а также продукты, образующиеся из полиуретанов, гликоли, диамид адипиновой кислоты, политетрагидрофуран.

В четвертой главе, состоящей из двух разделов, представлены результаты изучения влияния вторичного полиэфира, полученного при аминолите полиуретана на основе 2,4-толуиленидиизоцианата и простого полиэфира, на физико-механические свойства дорожного битума, а также результаты по получению и изучению огнезащитных свойств азотфосфорсодержащих огнезащитных составов на основе продуктов деструкции ди- и полиаминами полиуретанов различного строения.

Показано, что вторичный полиэфир может быть использован в качестве добавки к дорожному битуму для регулирования вязкости и растяжимости битума и сцепления битума с минеральными материалами.

Также реакционная смесь после аминолита использовалась для синтеза аммиачных солей α -аминометилфосфоновых кислот по реакции Кабачника-Филдса. Определены огнезащитные свойства суммарного продукта, и установлена его высокая огнезащитная эффективность, при расходе от 250 г/м² потеря массы древесины составляет менее 9 %. По потере массы данные составы можно отнести к первой группе огнезащитной эффективности.

Сформулированы **основные выводы** диссертации.

В приложениях приведены технологический регламент и технические условия (ТУ 2499-007-59945303-2015) на получение огнезащитного состава «Аммофон-2», содержащего аммонийные соли α -аминометиленфосфоновых кислот.

Достоверность результатов и выводов, сделанных на их основе, не вызывает сомнений и подтверждена применением современных инструментальных методов исследования органических соединений, стандартизированных методик определения огнезащитных свойств, соответствием основных выводов диссертации имеющимся работам по аминолizu полиуретанов.

Рекомендации по использованию результатов и выводов диссертации.

Результаты и выводы диссертации могут быть использованы при разработке промышленных процессов утилизации отработанных изделий из полиуретанов с получением продукции для модификации дорожных битумов и огнезащитных составов для древесины. Результаты исследования также могут быть использованы в учебных программах при преподавании дисциплины «Химия и технология высокомолекулярных соединений».

Замечания и вопросы по диссертации:

1. Почему метод гликолиза более энергозатратен, чем другие химические методы утилизации полиуретанов (по литературному обзору)?

2. В схемах деструкции полиуретанов для образования аминов предложен путь с участием реакций гидролиза промежуточных продуктов и декарбоксилирования. В то же время диамины определены в безводной реакционной смеси. Логично объяснить их образование непосредственно при аминоллизе связи $-\text{NH}-\text{C}(\text{O})-$ в полиуретане с переносом водорода от реагента, амина.

3. Следовало описать методику получения образцов для термогравиметрического исследования и указать количество нанесенного на опилки огнезащитного средства.

4. Огнезащитные свойства соединений фосфора известны. Какую роль играют органические остатки α -аминометиленфосфоновых кислот?

5. Огнезащитное средство «Аммофон-2», наряду с активным компонентом, аммонийными солями α -аминометиленфосфоновых кислот, содержит ряд других соединений: остаток реагента аминоллиза, неаминосодержащие продукты деструкции полиуретанов, неорганические соединения. Не вызовет ли это каких либо осложнений при его применении? Откуда получена информация, что гликоли и адипиновая кислота могут участвовать в образовании карбонизованного остатка при горении древесины?

6. Какие соединения, и в каких количествах выделяются при сушке древесины после пропитки огнезащитным составом?

7. На рис. 4.10 и 4.12 приведены кривые ТГ, а не ДТГ.

