

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 -аминометилфосфоновых 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 аминолузу 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 -аминометилфосфоновых кислот?

5. Огнезащитное средство «Аммофон-2», наряду с активным компонентом, аммонийными солями α -аминометилфосфоновых 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.

Соответствие работы требованиям, предъявляемым к диссертациям.

Основные положения диссертации отражены в опубликованных работах. По теме диссертации опубликовано 25 работ, в том числе, 4 статьи в рецензируемых журналах, рекомендованных ВАК, и 21 публикация в материалах конференций. Результаты диссертации апробированы в виде докладов на Российских и международных конференциях.

По тематике исследования, методам, предложенным новым научным положениям диссертация соответствует паспорту специальности научных работников «05.17.04 - Технология органических веществ» в пункте 1. Разработка технологий производств всей номенклатуры органических продуктов из разных сырьевых источников.


Автореферат отражает основное содержание диссертации.

Заключение.

Диссертация Галлямова А.А. «Структура, свойства и применение продуктов деструкции полиуретанов ди- и полиаминами» представляет собой завершённую научно-исследовательскую работу на актуальную тему, в которой изложено научно обоснованное решение важной практической задачи, разработки технологии утилизации отходов полиуретанов и направлений использования продуктов этой технологии. Основные выводы и рекомендации достаточно обоснованы.

Таким образом, диссертация на тему: «Структура, свойства и применение продуктов деструкции полиуретанов ди- и полиаминами» соответствует требованиям «Положения о присуждении ученых степеней» (Постановление Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 года № 842), предъявляемым к кандидатским диссертациям, а её автор Галлямов Артем Альфредович заслуживает присуждения степени кандидат технических наук по специальности «05.17.04 - Технология органических веществ».

Ведущий научный сотрудник лаборатории органических материалов

Института органического синтеза им. И.Я. Постовского Уральского отделения Российской академии наук, доктор химических наук, профессор  Андрейков Евгений Иосифович

17.05..2017

Подпись д.х.н., профессора Е.И.  Андрейкова заверяю

Ученый секретарь ИОС УрО РАН, к.т.н.  Красникова Ольга Васильевна

Почтовый адрес: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт органического синтеза им. И.Я. Постовского Уральского отделения Российской академии наук (ИОС УрО РАН), 620990, г. Екатеринбург, ул. С. Ковалевской/Академическая 22/20,

E-mail: cc@ios.uran.ru; тел.: 8(343)362-35-35