

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу Сафарова Леонида Фаридовича «Термический сольволиз поликарбоната в каменноугольном пеке», представленную на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности «05.17.04 – технология органических веществ»

Актуальность темы диссертационной работы. Полимерные материалы активно вошли в нашу жизнь, они используются повсеместно, от космической отрасли до бытовой. Поэтому разработка безотходных способов утилизации отходов полимеров с получением товарных продуктов является актуальной и важной задачей. Автором рассмотрен пиролитический способ утилизации поликарбоната на основе бисфенола А. Проведение пиролиза поликарбоната без растворителя имеет ряд недостатков: это высокая температура пиролиза, низкий выход жидких продуктов, которые состоят из большого количества соединений, а также образование твердого углеродистого остатка. Анализ литературного материала показал, что пиролиз поликарбоната в растворителях более перспективен, но мало изучен и требует использования процессов под давлением и дорогих растворителей.

В рецензируемой диссертационной работе в качестве растворителя предложено использование каменноугольной смолы или каменноугольного пека, в которых процесс может осуществляться при атмосферном или невысоком давлении. Целью работы являлось изучение процесса термического сольволиза поликарбоната в расплавленном каменноугольном пеке для разработки способа утилизации отработанного полимера.

Формальные признаки диссертации. Диссертационная работа состоит из введения, семи глав, выводов, списка литературы из 142 источников и Приложения. Работа изложена на 122 страницах, содержит 22 рисунка, 20 таблиц и 17 схем. По материалам диссертации опубликовано 15 научных трудов, в том числе: 3 статьи в журналах, рекомендованных ВАК для размещения материалов диссертаций, 11 тезисов докладов, получен патент на изобретение.

Новизна исследования и полученных результатов. Пиролиз поликарбоната в среде каменноугольного пека ранее не изучался. Автором показано, что каменноугольный пек инициирует распад карбонатной группы в поликарбонат, вследствие чего снижается температура пиролиза. Важными экспериментально установленными являются реакции переноса водорода от ароматических соединений каменноугольного пека к продуктам деструкции поликарбоната. Перенос водорода от каменноугольного пека препятствует образованию углеродистого остатка и обеспечивает высокий выход фенольных продуктов. В работе предложен достаточно обоснованный механизм данного процесса, который может быть использован для рассмотрения процессов пиролиза в растворителях других полимеров на основе бисфенола А.

Практическая значимость. Разработанный способ утилизации является безотходным и осуществляется при атмосферном давлении. Все продукты термического сольволиза поликарбоната в каменноугольном пеке востребованы в промышленности. Показано, что фенольные продукты могут быть использованы для синтеза смол, а отработанный растворитель (каменноугольный пек) в качестве прекурсора для различных углеродных материалов. Полученные данные могут быть использованы для разработки промышленной технологии утилизации поликарбоната.

Содержание диссертации.

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

В первой главе приведен обзор литературы по способам утилизации поликарбоната. Описаны процессы получения и использования каменноугольного пека. Рассмотрены проведенные ранее работы по использованию каменноугольного пека в качестве растворителя для термического сольволиза полимеров.

Во второй главе описаны характеристики объектов исследования, методики проведения экспериментов и методы анализа продуктов термического сольволиза и полученных на их основе материалов.

В третьей главе изложены результаты исследований термического сольволиза поликарбоната в каменноугольном пеке. Изучено влияние на выход основных продуктов таких факторов, как температура и продолжительность процесса, соотношение поликарбонат/полимер. Проведено сравнение полученных результатов с пиролизом полимера без растворителя. Показано, что перенос водорода от каменноугольного пека стабилизирует промежуточные продукты деструкции поликарбоната с образованием фенолов, а также инициирует реакции конденсации соединений каменноугольного пека с изменением его элементного и группового состава. Подобраны условия, обеспечивающие полную конверсию поликарбоната с высоким выходом фенольных продуктов.

В четвертой главе описаны исследования термического сольволиза в каменноугольном пеке бисфенола А - основной структурной единицы поликарбоната. Показано, что основные закономерности термического сольволиза поликарбоната в каменноугольном пеке наблюдаются и для бисфенола А. Достигается снижение температуры деструкции бисфенола А, имеет место перенос водорода к фенольным продуктам деструкции. Поскольку бисфенол А в каменноугольном пеке разлагается при значительно более низких температурах, чем поликарбонат, он может быть промежуточным соединением при сольволизе поликарбоната, хотя не обнаружен в заметных количествах в продуктах сольволиза полимера.

В пятой главе полученные экспериментальные данные автор использует для разработки представлений о механизме процесса термического сольволиза поликарбоната в каменноугольном пеке. Доказано, что деструкция полимерной цепи начинается с карбонатной группы, а перенос водорода от соединений каменноугольного пека стабилизирует промежуточные радикальные продукты с образованием фенолов.

В шестой главе рассмотрены результаты экспериментальной проработки возможных направлений практического использования продуктов термического сольволиза поликарбоната в каменноугольном пеке. Показано, что получаемые фенольные продукты могут применяться в качестве добавки к синтетическому фенолу при производстве фенолформальдегидных смол. Отработанный каменноугольный пек является уникальным сырьем для получения изотропного кокса, исходного материала для синтеза микрокристаллических изотропных графитов. Кроме того, на основе отработанного пека получены высокоэффективные сорбенты для удаления вредных веществ из водных растворов.

В седьмой главе рассмотрены возможности использования разработанного способа термического сольволиза для утилизации отработанных компакт-дисков, основой которых является поликарбонат. Показано, что все закономерности, установленные для исходного поликарбоната, соблюдаются и при переработке технического изделия, получаемого на основе

поликарбоната. В качестве конечных продуктов утилизации получена смесь фенола и изопропилфенола и эффективные углеродные сорбенты.

Выводы работы соответствуют полученным результатам. Основное содержание диссертации представлено в опубликованных научных трудах. Содержание автореферата соответствует содержанию диссертационной работы.

Достоверность результатов не вызывает сомнений, т.к. получены с применением комплекса современных инструментальных методов исследования органических соединений, стандартизированных методик, проведением специальных опытов на воспроизводимость и использованием в качестве исходных материалов различных видов поликарбоната.

Рекомендации по использованию результатов и выводов диссертации.

Результаты и выводы диссертации могут быть использованы при разработке промышленных процессов утилизации поликарбоната с получением товарных продуктов, а также при планировании научно-исследовательских работ по утилизации других полимеров. Результаты исследования также могут быть использованы в учебных программах при преподавании дисциплин «Технология органического синтеза» и «Химия и технология высокомолекулярных соединений».

Замечания и вопросы по диссертации:

1. Автор использует термины «пиролиз в растворителях» и «термический сольволиз». В работе нет пояснений, в чем состоят особенности процессов, обозначаемых этими терминами.

2. В работе использовался метод ГХ-МС, рассмотрены данные по составу, полученные этим методом, и не приведены сами масс-спектры, что весьма желательно при представлении и анализе данных.

3. Почему для получения фенолформальдегидной смолы была использована только фенольная фракция продуктов сольволиза, а не жидкие продукты целиком? Можно ли, не выделяя фенольную фракцию, использовать жидкие продукты полностью для получения фенолформальдегидной смолы? Такая возможность упростила бы технологию утилизации продуктов деструкции.

4. В работе из каменноугольного пека, модифицированного термообработкой с поликарбонатом, получены углеродные сорбенты с высокой удельной поверхностью, которая обусловлена в основном их микропористым строением. Почему эти микропористые сорбенты обладают достаточно высокой сорбционной активностью и в отношении сорбции крупной молекулы метиленового голубого? Также для наглядной характеристики пористой структуры в диссертации следовало бы привести полученные изотермы адсорбции.

5. В диссертации на стр.94 приведена таблица 15, содержащая характеристики пористой структуры полученных сорбентов, измеренных методом низкотемпературной адсорбции азота и по поглощению йода. Обычно между величинами, полученными указанными методами, соблюдается прямая связь, до некоторых величин она, как правило, носит линейный характер. Почему между данным, приведенными в таблице 15, такая закономерность не наблюдается, более того, она имеет тенденцию к обратной связи.

Соответствие работы требованиям, предъявляемым к диссертациям.

Основные положения диссертации отражены в опубликованных работах. Результаты диссертации апробированы в виде докладов на Российских и международных конференциях. Автореферат отражает основное содержание диссертации.

По содержанию, использованным методам, сформулированным новым научным положениям и выводам 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.

Заключение.

Диссертация Сафарова Леонида Фаридовича «Термический сольволиз поликарбоната в среде каменноугольного пека» представляет собой завершённую научно-исследовательскую работу на актуальную тему, в которой изложено обоснованное решение важной научной и практической задачи разработки технологии утилизации отходов поликарбоната и направлений использования продуктов этой технологии. Основные выводы и рекомендации в достаточной степени обоснованы.

Таким образом, диссертация на тему: «Термический сольволиз поликарбоната в среде каменноугольного пека» соответствует требованиям «Положения о присуждении ученых степеней» (Постановление Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 года № 842), предъявляемым к кандидатским диссертациям, и её автор Сафаров Леонид Фаридович заслуживает присуждения степени кандидата технических наук по специальности «05.17.04 - Технология органических веществ».

Отзыв составил Кузнецов Пётр Николаевич,
 профессор, д.х.н., в.н.с. лаборатории гидрометаллургических процессов Института химии и химической технологии СОРАН, Федеральное государственное бюджетное научное учреждение «Федеральный исследовательский центр «КНЦ СО РАН»
 660036, Россия, г. Красноярск, Академгородок, 50, стр. 24.
 Тел. +7(391)205-19-26 (доб. 201)
 e-mail: kuzpn@icct.ru

Подпись Кузнецова П.Н. заверяю,
 ученый секретарь ИХХТ СОРАН, ФИЦ КНЦ СОРАН
 к.х.н. Шор Елена Александровна
 Тел. (391) 205-19-50, факс 249-41-08
 E-mail: chem@icct.ru

27.02.2018.

