

ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

кандидата технических наук, Полищука Евгения Юрьевича

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»

Представленная на оппонирование диссертационная работа Галлямова А. А. заключается в установлении влияния ди- и полиаминов на процесс химической деструкции полиуретанов на основе простых и сложных полиэфиров, изучении физико-химических свойств полученных продуктов деструкции полиуретанов и их применения.

Проблема утилизация промышленных и бытовых отходов в настоящее время приобретает все большие масштабы, особенно в случае с отходами полимерных производств. В качестве основных методов утилизации в настоящее время используются их складирование на полигонах для хранения твердых отходов, либо сжигание. В случае с полимерными материалами, в том числе с отходами полиуретанов, оба названные метода имеют существенные недостатки с точки зрения экологической безопасности и рациональности использования ресурсов.

Необходимо отметить и высокую актуальность проведения систематических исследований в области совершенствование методов и средств огнезащиты материалов и конструкций из древесины, что объясняется все возрастающим интересом к деревянному домостроению. В частности в настоящее время при поддержке правительства Российской Федерации ведется работа по пересмотру нормативно-технической базы в части обеспечения возможности возведения многоквартирных многоэтажных строений с несущими и ограждающими конструкциями из материалов на основе древесины (см. Российская газета - Спецвыпуск №7226 (60) от 23.03.2017).

Выбранный соискателем способ химической утилизации отходов полиуретанов позволяет, по сравнению с другими методами (механическая переработка, крекинг и др.) при гораздо меньших материальных затратах получать широкий спектр веществ и материалов. Возможные же области применения продуктов химической деструкции полиуретанов не ограничиваются вариантами рассмотренными соискателем.

В качестве основной цели диссертационной работы Галлямовым А. А. определено изучение структуры и свойств продуктов аминолиза полиуретанов на основе простых и сложных полиэфиров и разработка безотходной технологии утилизации полиуретанов методом аминолиза с последующим получением из продуктов деструкции азотфосфорсодержащих огнезащитных составов для древесины и модифицирующей добавки для битума.

Научная новизна работы заключается в том, что соискателем впервые проведены исследования строения и свойств продуктов деструкции диэтилентриамином полиуретанов на основе простых и сложных полиэфиров, и показано, что предложенный метод утилизации обеспечивает их полную деструкцию с образованием низкомолекулярных соединений. Впервые путем фосфорилирования по реакции Кабачника-Филдса аминосодержащих продуктов аминолиза полиуретанов с последующей нейтрализацией аммиаком, получены огнезащитные составы для древесины. Проведена оценка огнезащитной эффективности полученных огнезащитных составов, определено, что при расходе не менее 250 г/м^2 потеря массы древесины составляет менее 9 %, что соответствует I группе огнезащитной эффективности (в большинстве случаев представленные на рынке пропитывающие огнезащитные составы обеспечивают соответствующую эффективность при расходе не менее 400 г/м^2). Методами термического анализа, совмещенного с газовой масс-спектрометрией, было изучено влияние полученных азотфосфорсодержащих огнезащитных составов на механизм термической деструкции древесины.

Представленная на оппонирование диссертационная работа содержит введение, четыре главы, заключение, список использованных литературных источников и приложения.

Во введении соискателем приводится обоснование актуальности выполненного диссертационного исследования, цель и задачи работы, научная и практическая значимость, вопросы, выносимые на защиту и сведения по апробации полученных результатов.

В первой главе приводится обзор научно-технической и патентной литературы по методам химической утилизации полиуретанов. Отмечается, что наименее изученной является химическая деструкция полиуретанов методом аминоллиза.

Во второй главе изложены методики проведения экспериментальных исследований, представлены характеристики объектов исследования. Описан процесс проведения реакций аминоллиза полиуретанов, а так же фосфорилирования и нейтрализации аммиаком полученных продуктов. Изложены методики определения огнезащитных свойств полученных составов на установке типа ОТМ.

В качестве методов исследования в работе указан комплекс физико-химических методов, включая методы термического анализа, ИК-спектроскопии и газо-жидкостной хроматографии, совмещенной с масс-спектрометрией.

В третьей главе методами ИК-спектроскопии и газожидкостной хроматографии, совмещенной с масс-спектрометрией исследованы структура продуктов аминоллиза полиуретанов, полученных на основе сложных полиэфиров и диизоцианатов ароматической природы. Показано, что предложенная методика утилизации обеспечивает деструкция полиуретанов диэтилентриамином до образования таких низкомолекулярных соединений как диамид адипиновой кислоты, гликоли (2,2'-диметил-1,3-пропандиол, этиленгликол, 1,4-бутандиол), ароматические диамины (2,4-толуилендиамин, 1,5-нафтилендиамин, 4,4'-метилендианилин, 4,4'-диамино-3,3'-дихлордифенилметан).

В четвертой главе соискателем приводятся результаты работы по обоснованию возможных направлений применения продуктов химической деструкции.

В частности представлены результаты работы по исследованию влияния политетрагидрофурана, полученного при аминоллизе полиуретана на основе 2,4-толуилендиизоцианата и простого полиэфира, на физико-механические свойства битума. Показана эффективность полученного вторичного полиэфира в качестве модификатора свойств битумов при расходе на уровне 2 %.

Азот содержащие продукты деструкции полиуретанов соискателем предлагается использовать в качестве огнезащитных составов. Предложенная соискателем технология получения обозначенных огнезащитных составов дополнительно включает проведение реакции фосфорилирования полученных продуктов аминолиза полиуретанов по реакции Кабачника-Филдса с последующей нейтрализацией аммиаком, приводящей к получению смеси аммонийных солей α -аминометиленфосфоновых кислот ароматического и алифатического рядов. Показана высокая огнезащитная эффективность полученных огнезащитных составов, обеспечивающих при расходе не менее 250 г/м^2 I группу огнезащитной эффективности. Методами термического анализа, совмещенного с газовой масс-спектрометрией, было изучено влияние азотфосфорсодержащих огнезащитных составов, содержащих аммонийные соли α -аминометиленфосфоновых кислот алифатического и ароматического ряда, на механизм термической деструкции древесины. Установлено, что их применение обеспечивает снижение температуры деструкции поверхностного слоя древесины, с образованием теплоизолирующего обугленного слоя, а так же способствует выделению пламегасящих газов.

В заключении указаны основные выводы, полученные по результатам диссертационного исследования.

В приложениях приведены технологический регламент и технические условия (ТУ 2499-007-59945303-2015) на получение огнезащитного состава «Аммофон-2». А так же акт о выпуске опытно-промышленной партии

огнезащитного состава «Аммофон-2».

Степень обоснованности и достоверности положений, выводов и рекомендаций.

Обоснованность и достоверность. В целом диссертация выстроена логически последовательно, а положения выносимые на защиту, подкрепленные данными полученными с использованием современных физико-химических методов анализа (ИК-спектроскопию, газо-жидкостную хроматографию, термический анализ и др.), представляются заслуживающими доверия.

Замечания к диссертационной работе.

Как отмечалось выше, первая глава представленной на оппонирование диссертации посвящена рассмотрению методов химической деструкции полиуретанов, анализ возможных областей применения получаемых продуктов в кратком виде представлен в введении к четвертой главе и к разделу 4.2 (в части получения огнезащитных составов).

В частности, при обосновании использования получаемого при деструкции полиуретанов на основе простых эфиров политетрагидрофурана диссертантом указывается: «На основе литературных данных нами была предпринята попытка применения верхнего слоя...», однако ссылок на соответствующие литературные источники не приводится.

Здесь необходимо отметить и наличие ошибки в разделе 2.5 при описании методики проведения эксперимента, в данном случае в качестве источника метода называется СП 2.13130.2012, однако данный свод правил не рассматривает вопросов проведения испытаний веществ и материалов, а посвящен вопросам обеспечения огнестойкости объектов защиты в целом, более того поверхностная обработка конструкций пропитываемыми огнезащитными составами данным нормативным документом не рассматривается в качестве способа повышения их огнестойкости.

В рассматриваемом случае в качестве источника необходимо было указать ГОСТ Р 53292-2009.

Так же в качестве замечаний к рассматриваемой диссертационной работе необходимо отметить следующие:

- в работе, к сожалению, отсутствуют сведения по степени влияния на организм человека аммонийных солей α -аминометиленфосфоновых кислот на основе продуктов деструкции полиуретанов, которые являются основным компонентом огнезащитного состава.

- в диссертационной работе нет сравнения огнезащитных составов на основе аммонийных солей α -аминометиленфосфоновых кислот с известными марками азотфосфорсодержащих составов.

Кроме того, в диссертации встречаются ошибки и недостатки оформительского характера:

- выделение подраздела 2.5.1 в разделе 2.5 является излишним, в следствии отсутствия других подразделов;

- в списке литературы не приводятся ссылки на используемые в работе нормативно-технические документы и правовые акты (ГОСТ, СП, Федеральные законы и др.);

- при приведении номера ГОСТ по тексту диссертации в ряде случаев отсутствует указание на год утверждения стандарта.

Вместе с тем, отмеченные недостатки не снижают общую положительную оценку работы

Указанные замечания носят рекомендательный характер и определяют дальнейшие направления развития в этой области исследований.

Заключение.

Диссертационная работа Галлямов А.А. выполнена на хорошем научном уровне и является завершенной научно-квалификационной работой, имеющей высокую научную и практическую значимость, ее результаты соответствуют требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям, а автор работы

Галлямов Артем Альфредович заслуживает присуждения ему искомой ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.17.04 «Технология органических веществ».

Официальный оппонент:

кандидат технических наук, ФГБОУ ВО

«Академия ГПС МЧС России», докторант

« 10 » 05 2017 г.

 Евгений Юрьевич Полищук

Почтовый адрес: 129366 г. Москва, ул. Бориса Галушкина 4

Контактный телефон: (967) 638-53-21

E-mail: eruur@ya.ru

Подпись Полищука Евгения Юрьевича заверяю:

Ученый секретарь Академии ГПС МЧС России

д.т.н., полковник внутренней службы

 Андрей Борисович Сивенков