

ВІДГУК

офіційного опонента на дисертаційну роботу

ГЛАДІЯ АНДРІЯ ІГОРОВИЧА

«Одержання мономерів для полікарбоксилатів на основі гідрокси(полі)алкіленокси(мет)акрилатів», яка представлена на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю 05.17.04 – технологія продуктів органічного синтезу

Дисертаційна робота Гладія А.І. складається з вступу, основної частини (п'яти розділів), висновків, списку використаних джерел літератури (118 найменувань) та додатку. Зміст основної частини викладений на 128 сторінках друкованого тексту, містить 20 таблиць, 53 рисунки. Загальний обсяг дисертації 142 сторінки.

Автореферат дисертації з достатньою повнотою відображує її зміст.

1 Актуальність теми дисертаційної роботи

Дисертаційна робота Гладія А.І. присвячена одному з важливіших питань сучасної хімічної технології - проблемі розширення сировинної бази важливих продуктів промисловості, у частковості - одержання нових багатofункціональних мономерів для отримання полікарбоксилатів, які є новим класом багатотоннажних, промислових продуктів технології органічного синтезу (супер-гіпер-пластифікатори для бетону, деемульгатори в нафтогазодобувній галузі, ефективні інгібітори корозії металів та ін.). Вирішення цієї технологічної проблеми дозволяє збільшити асортимент випускаємої продукції, та значно розширити шляхи їх практичного використання, що має велике економічне та екологічне значення.

Незважаючи на численні дослідження в цій галузі, залишається чимало невирішених проблем, що зумовлюються у виробництві значними енергетичними витратами та тривалістю технологічного процесу, низькою якістю продукції, втратами сировини.

Актуальність проведених досліджень підтверджується їх зв'язком з науковим напрямком кафедри кафедри аналітичної хімії Інституту хімії та хімічних технологій Національного університету "Львівська політехніка". Окремі частини виконано в рамках госпдоговірних науково-дослідних робіт.

Важливість роботи полягає в тому, що її автор Гладій Андрій Ігорович за допомогою системних досліджень кінетичних закономірностей реакцій ацилювання визначив оптимальні умови процесів одержання (полі)алкіленокси(мет)акрилових моноестерів фталевої і малеїнової кислот. Вперше синтезовано нові реакційноздатні карбоксилвмісні мономери – гексапропіленоксиакрилові моноестери фталевої і малеїнової кислот, отримані без використання органічних розчинників і з майже кількісним виходом.

Робота відповідає паспорту спеціальності 05.17.04 – технологія продуктів органічного синтезу.

2 Ступінь обґрунтованості наукових положень в дисертації, їх достовірність і новизна

Обґрунтованість наукових положень та висновків в дисертаційній роботі, їх достовірність і новизна забезпечуються:

- якісним аналізом існуючої на сьогодні інформації зі сфери дослідження;
- розробленням оригінальної методики кондуктометричного визначення кислотного числа реакційних сумішей для некаталітичного і каталітичного ацилювання гідрокси(полі)алкіленокси(мет)акрилатів фталевим і малеїновим ангідридами;
- дослідженням кінетичних закономірностей перебігу реакцій некаталітичного і каталітичного ацилювання у присутності триетиламіну як каталізатора 2-гідроксиетилметакрилату і гідроксигексапропіленоксиакрилату фталевим та малеїновим ангідридами; - побудовою математичної моделі для ефективної константи швидкості як функції температури і концентра-

ції триетиламіну;

- підтвердженням будови одержаних етилметакрилових та гексапропіленоксіякрилових моноестерів фталевої і малеїнової кислот хімічними, рефрактометричними, ІЧ та ЯМР ^1H спектральними методами аналізу.

Наукова новизна роботи, практична цінність

- вперше синтезовано нові реакційноздатні карбоксилвмісні мономери – гексапропіленоксіякрилові моноестери фталевої і малеїнової кислот, отримані без використання органічних розчинників і з майже кількісним виходом;

- запропоновано кінетичну модель для реакцій некаталітичного та каталітичного ацилювання 2-гідроксиетилметакрилату і гідроксигексапропіленоксіякрилату фталевим і малеїновим ангідридами у відсутності розчинників і визначено її параметри;

- вперше синтезовано полікарбоксилати з віддаленою карбоксильною групою відносно головного аліфатичного ланцюга з використанням одержаних нових мономерів – гексапропіленоксіякрилових моноестерів фталевої і малеїнової кислот;

- розроблені придатні для промислової реалізації методики одержання (полі)алкіленокси(мет)акрилових моноестерів фталевої і малеїнової кислот з високим виходом і продуктивністю процесу;

- випущені експериментальні зразки цих мономерів для дослідницьких випробувань на НВК «Галичина» (м. Дрогобич).

3. Аналіз змісту дисертаційної роботи

У вступі обґрунтовано актуальність теми дисертаційної роботи, сформульовано мету і завдання досліджень, відображено наукову новизну і практичне значення отриманих результатів. Наведено відомості про апробацію результатів роботи та публікації. Визначено особистий внесок здобувача у наукові праці, які опубліковано у співавторстві.

У першому розділі (літературний огляд) проведений детальний аналіз літературних джерел, показано перспективність одержання нових

карбоксилвмісних мономерів на основі гідрокси(полі)алкіленокси(мет)акрилату для полікарбоксилатів та визначено основні шляхи їх практичного використання. Розглянуто основні переваги і недоліки лабораторних і промислових методів одержання гідрокси(полі)алкіленокси(мет)акрилатів. Обґрунтовано вибір методу прищеплення карбоксылної групи до молекули гідрокси(полі)алкіленокси(мет)акрилату шляхом каталітичного ацилювання промислово доступними фталевим і малеїновим ангідридами. Показано необхідність розроблення методики аналітичного контролю вищенаведених реакцій некаталітичного і каталітичного ацилювання у присутності каталізатора основного типу, зокрема триетиламіну.

Сформульовано мету і основні завдання дисертаційної роботи, та зроблено висновок про їх теоретичне і практичне значення.

Слід відмітити, що список використаних джерел достатньо різноманітний, обґрунтований, повно відображає напрямок дослідження. Літературні посилання оформлені у відповідності до рекомендацій ДАК, без помилок і відображають актуальність дослідження, яка базується на зв'язку з науковими програмами, планами, темами.

В другому розділі (методична частина) наведено склад та основні фізико-хімічні характеристики сировини, ініціаторів і допоміжних реактивів, які використовували для синтезу мономерів, методики експериментів, аналізів та математичної обробки результатів досліджень. Зокрема, наведено розроблену автором методику кондуктометричного визначення кислотного числа реакційної суміші. Процеси одержання мономерів проводили за 10%-ного мольного надлишку гідроксиетилметакрилату і гідроксигексапропіленоксиакрилату, і розглядали як необоротні реакції другого порядку за нееквімолярного співвідношення реагентів згідно з кінетичним рівнянням

У третьому розділі (експериментальна частина) розглянуто основні кінетичні закономірності реакцій некаталітичного і каталітичного ацилю-

вання в масі (без розчинника) гідроксиетилметакрилату і гідроксигексапропіленоксиакрилату фталевим і малеїновим ангідридами у присутності триетиламіну як каталізатора. Досліджені кінетичний і термодинамічний компенсаційні ефекти. Встановлено, що кінетика реакцій некаталітичного ацилювання гідроксиетилметакрилату і гідроксигексапропіленоксиакрилату фталевим ангідридом за діапазону температур 378-398⁰ К характеризується наявністю індукційного періоду реакції у випадку ацилювання гідроксигексапропіленоксиакрилату. Кінетику реакцій некаталітичного ацилювання гідроксиетилметакрилату і гідроксигексапропіленоксиакрилату малеїновим ангідридом досліджували у діапазоні температур 333-363⁰ К. Встановлено, що у випадку ацилювання гідроксигексапропіленоксиакрилат відсутній індукційний період реакції, який спостерігався під час ацилювання фталевим ангідридом. Визначені експериментальні значення констант швидкості реакцій некаталітичного ацилювання гідроксиетилметакрилату і гідроксигексапропіленоксиакрилату фталевим і малеїновим ангідридами у масі, обчислені значення енергії активації і логарифми при експонентних множників, що одержані з логарифмічних залежностей від оберненої температури. Кінетичні параметри реакцій ацилювання гідроксиетилметакрилату і гідроксигексапропіленоксиакрилату фталевим і малеїновим ангідридами у присутності триетиламіну показали його високу ефективність як каталізатора основного типу розглянутих однотипних процесів. Досліджено кінетичні закономірності реакцій ацилювання за температури і діапазону концентрацій триетиламіну. Встановлено оптимальні температури проведення процесів одержання мономерів з точки зору енергозатрат і належної продуктивності процесу.

На мою думку структура розділу побудована логічно, а результати розрахунків є зрозумілими і послідовними.

У четвертому розділі розглянуто технологічні аспекти одержання мономерів етилметакрилового моноестеру фталевої кислоти, гексапропіленоксиакрилового моноестеру фталевої кислоти, етилметакрилового мо-

ноестеру малеїнової кислоти і гексапропіленоксиакрилового моноестеру малеїнової кислоти в прогнозованих оптимальних умовах згідно запропонованої кінетичної моделі для конверсії ангідриду і продуктивності за мономером. Запропоновано метод рефрактометричного контролю повноти перебігу досліджених реакцій. Підтверджено будову синтезованих сполук ІЧ та ЯМР спектроскопічними даними. Розроблено принципову технологічну схему процесу одержання мономерів для полікарбоксилатів на основі гідрокси(полі)алкіленокси(мет)акрилату.

Для встановлення оптимальних умов проведення розглянутих реакцій за вищенаведених оптимальних температур, зокрема концентрації триетиламіну і часу реакції, використовували відповідні математичні моделі кінетики для конверсії фталевого ангідриду та малеїнового ангідриду і продуктивності за цільовими мономерами згідно з наведеними рівняннями.

Запропонована технологічна схема, яка може функціонувати у двох режимах. Перший – це безпосереднє одержання неочищеного цільового мономера на основі гідрокси(полі)алкіленокси(мет)акрилату і фталевого ангідриду та малеїнового ангідриду, та його подальшого використання для синтезу полікарбоксилатів різноманітного призначення: як пластифікатора для бетону, деемульгатора, та інгібітора солевідкладення. Другий – повне вилучення цільового мономера шляхом очищення від надлишку вихідного гідрокси(полі)алкіленокси(мет)акрилату і триетиламіну. У цьому випадку очищений мономер можна застосовувати у виробництві стоматологічних полімерних матеріалів, оптичних лінз та ін.

У п'ятому розділі показано практичну цінність водних розчинів лабораторних зразків полікарбоксилатів, які одержані шляхом вільнорадикальної кополімеризації у водному середовищі за присутності персульфату амонію як ініціатора карбоксилвмісних мономерів. У частковості, досліджено прикладні властивості полікарбоксилатів, одержаних шляхом кополімеризації нових мономерів з акриловою кислотою у водному середовищі за різного співвідношення комономерів, і показано,

що синтезовані полікарбоксилати з віддаленою карбоксильною групою є перспективними консервантами протикорозійного захисту сталевих виробів під час їх транспортування та зберігання, мають добрі деемульгуючі властивості для нафто-водних емульсій, та є ефективними пластифікаторами бетонних сумішей, що підтверджується актом впровадження результатів дисертаційної роботи на НВК «Галичина».

Загальні висновки містять основні результати проведених досліджень

4. Повнота викладеного матеріалу в опублікованих працях

Основні положення та результати дисертаційної роботи опубліковано в 6 наукових статтях у фахових виданнях України, з них 3 статті у виданнях України, які внесені до міжнародних наукометричних баз даних та 8 збірників матеріалів міжнародних і всеукраїнських наукових конференцій.

Оформлення рукопису дисертації та автореферату відповідає вимогам ДАК України до дисертацій і авторефератів дисертацій.

Зміст автореферату та рукопису дисертації та опублікованих праць загалом узгоджений

5. Зауваження з роботи

1. В літературному огляді недостатньо уваги приділено існуючим пластифікаторам бетонів, які на сьогодні застосовуються у промисловості.

2. У описі методик аналізів доцільно було б навести похибку визначень.

3. у роботі не приведені еколого-економічні аспекти впровадження результатів роботи в промисловість.

4. За текстом дисертації зустрічаються помилки редакційного та лексично-термінологічного характеру.

5. Також бажано було б захистити основні положення дисертаційної роботи патентами.

Зазначені зауваження не носять принципового характеру й не зменшують важливості роботи, деякі з них можна розглядати як побажання автору у його подальшій науковій роботі.

В цілому, дисертаційна робота, яка виконана на сучасному науковому рівні, характеризується чіткістю вирішення поставлених цілей і завдань та є важливою з точки зору розвитку сучасних технологій органічної хімії.

Наукові положення, висновки, та рекомендації, сформульовані в дисертаційній роботі, теоретично обґрунтовані і підтверджуються результатами сучасних експериментальних досліджень. Наведені публікації у провідних фахових виданнях повністю відображають основні результати роботи. Дисертація оформлена акуратно, без помилок, відповідає вимогам ДАК МОН України до кандидатських дисертацій. Автореферат відображає основні положення дисертації та адекватно розкриває її зміст.

Таким чином, дисертація Гладія А.І. є самостійно виконаною, завершеною науково-дослідною працею, в якій отримано науково обґрунтовані теоретичні і експериментальні результати, які в сукупності є значним досягненням для розвитку наукового напрямку – «Синтез та аналіз нових речовин і матеріалів» і мають велике прикладне значення для хімічної промисловості України, а її автор – Гладій Андрій Ігорович заслуговує присудження йому наукового ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю 05.17.04 – технологія продуктів органічного синтезу.

Завідувач кафедри екології Інституту хімічних технологій Східноукраїнського національного університету ім. Володимира Даля,
д.т.н., професор

Попов Є.В.

Підпис зав. кафедри екології, д.т.н., професора Попов Є.В. завіряю:
заступник директора ІХТ ВНУ ім. В. Даля



Коваленко В.М.