

ВІДГУК

офіційного опонента на дисертаційну роботу Гладія Андрія Ігоровича
«Одержання мономерів для полікарбоксилатів на основі
гідрокси(полі)алкіленокси(мет)акрилатів»,
подану на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук за
спеціальністю 05.17.04 – технологія продуктів органічного синтезу.

Розглянувши дисертаційну роботу Гладія А. І. у відповідності до Положення про порядок присудження наукових ступенів і присвоєння вчених звань, відзначаю наступне.

Актуальність теми дисертації. Специфічний набір фізико-хімічних властивостей полімерів, отриманих на основі багатофункціональних мономерів, зумовлюють все ширше їх застосування як суперпластифікаторів бетону, компонентів безфосфатних миючих засобів, антикорозійних консервантів, компонентів для зневоднення нафти, інгібіторів солевідкладання. Зокрема в сучасній будівельній індустрії при виготовленні бетонів нового покоління широко застосовуються високоефективні полікарбоксилатні суперпластифікатори. Вони інтенсивно досліджуються і випускаються в промислових масштабах під назвою «гіперпластифікатор», оскільки мають вищу дисперговність, знижують відношення вода-цемент і значно краще розріджують бетонні суміші, ніж полісульфонати. Полікарбоксилати забезпечують досить високу зберігальність бетонної суміші, що робить їх перспективними для монолітного будівництва. В основу молекулярного дизайну при створенні високоефективних водорозчинних карбоаланцюгових суперпластифікаторів покладена хімічна модифікація карбоксилвмісних полімерів, яка дозволяє ввести в ці макромолекули довгі бічні олігоалкіленоксидні ланцюги. Це забезпечує практично необмежені можливості регулювання фізико-хімічних властивостей полімерів і їх взаємодії з цементними частинками за допомогою зміни довжини основного і бічного ланцюга, розподілу електронної густини в молекулі, щільності бічних ланцюгів, вільних функціональних груп.

Підхід до дизайну молекул полікарбоксилатів залежить від практичних потреб: в одному випадку важливо уповільнити схоплювання і прискорити набір міцності відразу після укладання, а в іншому - забезпечити легкість укладання при зниженні водовмісту бетонної суміші, що, в свою чергу, забезпечує високу швидкість затвердіння і значне підвищення міцності бетону.

Можливості практичного конструювання дозволили створити концепцію всебічного контролю характеристик бетону, починаючи від реології свіжоприготовленої суміші і закінчуючи довговічністю та технічними властивостями конструкції, а також прийти до нового завдання - цілеспрямованого синтезу *адаптивних*, пристосованих до вимог технології і вихідних матеріалів, полікарбоксилатів. Це особливо важливо зараз, коли значно зростає обсяг застосування змішаних цементів, мінеральних добавок, наповників, вторинної сировини («зелених» цементів), наноматеріалів та інших продуктів, що помітно підвищують адсорбційну ємність твердої фази.

Ключовим же тут є те, що молекулярна структура полікарбоксилатів має фантастичний потенціал до зміни, оскільки він може бути синтезований шляхом кополімеризації різних за хімічною структурою мономерів. Однак проблеми розробки високоефективних, екологічних процесів їх отримання залишаються. Одержання ПК займає важливе місце поряд з іншими класичними напрямками технології продуктів органічного синтезу. Необхідність удосконалення старих і пошуку нових способів їх одержання викликала потребу в поглибленому вивченні усіх аспектів цього процесу. Тут багато питань, що стосуються як процесів в цілому, так і окремих стадій, залишаються нез'ясованими. Науковий пошук в цьому напрямку наростає, лише за 2015 рік в Google Scholar зареєстровано біля 2000 робіт у цій області. В даній роботі зроблена спроба частково заповнити такі прогалини, а також узагальнити закономірності їх перебігу. Відтак тему роботи слід визнати актуальною та важливою як в теоретичному, так і в практичному плані.

Зв'язок виконаної роботи з планами дослідних робіт наукових установ. Дисертаційна робота виконана на кафедрі аналітичної хімії Інституту хімії і хімічних технологій Національного університету "Львівська політехніка". Тематика досліджень є складовою частиною наукового напрямку кафедри "Синтез та аналіз нових речовин і матеріалів" (номер державної реєстрації 0113U005264). Результати проведених досліджень стали основою співпраці з НВК "Галичина" та предметом госпдоговірних робіт "Розробка акрилатних полімерів різного функціонального призначення для нафтогазової промисловості" (№0457) та "Розробка полімерних реагентів комплексної дії для нафтогазової промисловості" (№0491).

Основні результати дисертаційної роботи. Автором професійно виконано огляд літератури, що дозволило чітко сформулювати мету і задачі дослідження, знайти найбільш важливі способи їх розв'язання.

Предметом дослідження в дисертаційній роботі є реакції некаталітичного і каталітичного ацилювання гідрокси(полі)алкіленокси(мет)акрилата (ГПАМА) фталевим і малеїновим ангідридом, кінетичні закономірності реакції ацилювання ГПАМА фталевим і малеїновим ангідридом. На основі отриманих закономірностей знайдено оптимальні для технології умови проведення цих процесів та їх практичної реалізації з огляду на підвищені вимоги до відповідності хімічних процесів таким протирічивим критеріям як висока економічна ефективність та вимоги «зеленої» хімії.

Автором вивчено характер впливу різних факторів, зокрема ролі властивостей середовища та природи каталізаторів на кінетику, селективність досліджуваних реакцій. В результаті дослідження кінетики цих реакцій із застосуванням методів математичного моделювання обґрунтовано механізм таких реакцій, запропоновано кінетичні рівняння, що адекватно описують бруто-кінетику досліджуваних реакцій, тобто створено математичну модель, яка дозволяє проаналізувати перебіг реакції при широкій зміні умов її проведення.

На основі отриманих даних автором розроблено наукові основи перебігу досліджуваних процесів. Створено і перевірено технології отримання цінних продуктів.

Ступінь обґрунтованості наукових положень, висновків і рекомендацій, сформульованих у дисертації, їх достовірність. У роботі використано традиційні для цієї області досліджень хімічні та фізико-хімічні методи досліджень: кондуктометричне визначення кислотного числа (КЧ), підтвердження структури нових синтезованих мономерів методами рефрактометрії, ІЧ та ЯМР спектроскопії. Використані методи дозволяють одержувати кількісні дані з точністю, необхідною для вирішення поставлених в роботі задач.

Кваліфіковане і коректне застосування апробованих методів дослідження, математична обробка експериментальних даних, внутрішня узгодженість одержаних результатів між собою та з відомими даними наукових публікацій свідчить про надійність і достовірність одержаних автором результатів.

Слід відзначити вдале і ефективне використання автором комп'ютерних засобів візуалізації отриманих даних при пошуку оптимальних умов проведення процесів.

Сформульовані в дисертації наукові положення, висновки обґрунтовані отриманими експериментальними даними, узгоджуються з існуючими теоретичними положеннями і є достовірними.

Ступінь новизни одержаних результатів. В результаті проведення експериментальних і теоретичних досліджень автором одержано ряд нових важливих науково-обґрунтованих результатів.

Серед отриманих нових результатів, на наш погляд, слід виділити ті, які пов'язані з отриманням нових реакційно здатних карбоксильмісних мономерів — гексапропіленоксиакрилових моноестерів фталевої і малеїнової кислот, що є основою для отримання різноманітних за структурою полікарбоксилатів.

Автором досліджено і оптимізовано метод отримання з майже кількісним виходом гексапропіленоксиакрилових моноестерів фталевої і малеїнової кислот, де не використовуються органічні розчинники, що є дуже важливою вимогою до технологічних процесів.

З використанням одержаних нових мономерів — гексапропіленоксиакрилових моноестерів фталевої і малеїнової кислот, автором синтезовано нові полікарбоксилати з віддаленою карбоксильною групою відносно головного аліфатичного ланцюга.

Безперечну наукову цінність має розроблена автором кінетична модель реакцій некаталітичного та каталітичного ацилювання 2-гідроксиетилметакрилату і гідроксигексапропіленоксиакрилату фталевим і малеїновим ангідридами у відсутності розчинників, що дозволяє проаналізувати перебіг реакції при широкій зміні умов її проведення. Це зробило можливим провести науково-обґрунтований вибір оптимальних умов процесів ацилювання.

Практичне значення виконаних досліджень і отриманих результатів полягає в тому, що вони дозволили автору сформулювати ряд положень, які можуть бути застосовані на практиці для пошуку оптимальних умов проведення процесів.

Автором розроблено придатні для промислової реалізації способи одержання (полі)алкіленокси(мет)акрилових моноестерів дикарбонових кислот

з високим виходом і продуктивністю, а саме: етилметакриловий моноестер фталевої кислоти; гексапропіленоксиакриловий моноестер фталевої кислоти; етилметакриловий моноестер малеїнової кислоти; гексапропіленоксиакриловий моноестер малеїнової кислоти та розроблено принципову технологічну схему процесу одержання цих мономерів.

Практично важливою є розробка методу синтезу ПК з віддаленою карбоксильною групою відносно основного аліфатичного ланцюга шляхом вільнорадикальної кополімеризації нових мономерів з акріловою кислотою у водному середовищі.

Автором показано, що синтезовані ПК можуть застосовуватись для протикорозійного захисту сталевих виробів, мають добрі деемульгуючі властивості для нафто-водних емульсій та є ефективними пластифікаторами бетонних сумішей, що підтверджено відповідним актом впровадження.

Слід підкреслити особливу перспективність використання нових синтезованих автором мономерів у таких нових напрямках розвитку полікарбоксилатів як: створення *зшитих, гіперрозгалужених і гібридних (щеплених)* продуктів.

Зауваження до роботи:

1. Не зрозумілим є пояснення автора (стор. 51): «Наявність індукційного періоду в реакції некаталітичного ацилювання фталевим ангідридом ППАб у порівняння з ГЕМА ... вищою молекулярною масою та в'язкістю реакційної суміші» Адже тоді і в каталітичних реакціях мав би бути індукційний період.

2. Вимагає пояснення твердження (стор.67): «Ймовірно, неціле значення величини порядку за каталізатором пов'язане як з будовою каталітичного комплексу, так і з величиною оксиалкіленового фрагменту (в'язкістю реакційної суміші), конформацією молекули ГПАМА і просторовою доступністю її гідроксильної групи, а також будовою ангідриду. Таким чином, кожному представнику ГПАМА, конформація молекули якого є постійною, у реакціях його каталітичного ацилювання спостерігатиметься певне значення величини порядку за каталізатором, який залежатиме від будови ацилюючого агенту» Адже якщо усі перелічені фактори впливають на порядок за каталізатором, то чому вони не впливають на порядок за реагентами?

3. Якщо константа ефективна, то нелогічно говорити (стор. 73, таблиця 3.6) про перехідний стан, бо він у цьому випадку є невизначеним або може бути їх декілька, а просто корелювати ефективну енергію активації з логарифмом передекспоненти. Крім того, треба більш точно використовувати подібні, але з різною сферою використання, терміни: *активованій стан* (стосується окремих молекулярних частинок), *перехідний стан* чи *активованій комплекс* — ансамбль молекулярних частинок реагентів, структура якого відповідає на поверхні потенціальної енергії реакції в точці мінімаксу)

4. Не можна цілком погодитися з твердженням автора (стор.77): « Як відомо, базовими параметрами, що характеризують оптимальні умови процесу одержання будь-якої речовини є максимально можливі значення

виходу та продуктивності за цією речовиною». Бо при цьому мають враховуватися характеристики абсолютно усього процесу, не лише цієї, дійсно важливої хімічної стадії, як цього вимагає економіка та «зелена» хімія.

Дисертація написана логічно, чітко, з дотриманням наукового стилю і зауважень з цього боку практично нема. Однак є деякі мовні неточності.

Додаток – додане до чогось, але зберігає свою цілісність; добавка – додане до чогось, але не зберігає свою цілісність, розчиняється. Тому використання слова *додаток* у виразах: «деемультуючі властивості додатків, ... антикорозійні властивості додатків, ... синтезу ПК як додатків, ... антикорозійних додатків, ... з додатками ПК, ... з додатками інгібіторів » (стор.12, 22, 121, 123) не є коректним.

В точних науках бажано більш строго використовувати слова (а тут вони терміни) *межа* та *границя*. *Межа* має ширину (по ній можна ходити), вона є не точно визначеною. *Границя* — це лінія, точка. Відтак, вислови «в межах до 1 %» стор.16, «нижні і верхні межі діапазонів» стор.38, «в межах 95...97 %» стор. 42 та інші подібні можуть свідчити про деяку довільність наведених цифр.


Викладені вище зауваження не зачіпають основних висновків роботи та не зменшують цінності одержаних автором результатів.

Наведений в дисертації матеріал свідчить, що дисертантом виконано велику за обсягом експериментальну роботу. Дисертаційна робота є цінним з наукової та практичної точки зору дослідженням у галузі хімії поліестерів. Вона є завершеною науково-дослідною роботою, основні результати якої опубліковані у 14 наукових публікаціях: 6 статтях у фахових виданнях України, з них 3 статті у виданнях, внесених до міжнародних наукометричних баз даних, та 8 тезах доповідей.

Всі розділи роботи достатньо повно висвітлені у фахових наукових виданнях. Публікації та автореферат відображають основний зміст роботи.

Беручи до уваги актуальність теми, отримані дані, їх аналіз та практичну цінність можна констатувати відповідність дисертації Гладія А.І. до вимог п. 9, 10 «Порядку присудження наукових ступенів і присвоєння вченого звання старшого наукового співробітника», а її автор – Гладій Андрій Ігорович заслуговує присудження наукового ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю 05.17.04 – технологія продуктів органічного синтезу.

Головний науковий співробітник Відділення ФХГК
Ін-ту фізико-органічної хімії і вуглехімії НАН України
доктор хімічних наук, професор

 Й. О. Опейда

Підпис проф. Й. О. Опейди затверджую
Вчений секретар Відділення ФХГК ІнФОВ НАН України,
с. н. с., к. х. н.





Л. І. Базиляк