

ОТЗЫВ

**официального оппонента Магарил Елены Роменовны
на диссертацию Кабака Александра Сергеевича на тему
«Термический сольволиз термореактивных полимеров и полимерных
композиционных материалов на их основе в среде каменноугольного
пека», представленную на соискание ученой степени кандидата
технических наук по специальности 2.6.10. Технология органических
веществ**

Актуальность темы диссертационной работы. Увеличение производства термореактивных полимеров напрямую связано с увеличением спроса на полимерные композиционные материалы (ПКМ), в которых термореактивный полимер представлен полимерной матрицей, армированной различными наполнителями. Это делает актуальной разработку методов утилизации отходов, как самих термореактивных полимеров, так и ПКМ на их основе. Необходимость утилизации необходима не только для уменьшения негативного воздействия на окружающую среду, но и для получения ценных товарных продуктов из отходов термореактивных полимеров и ПКМ, решая тем самым вопросы энерго- и ресурсосбережения.

Автор работы предлагает метод утилизации с использованием каменноугольного пека в качестве активного высококипящего растворителя в процессе термического сольволиза термореактивных полимеров и ПКМ на их основе.

Целью диссертационной работы являлось определение закономерностей термического сольволиза фенолформальдегидных и эпоксидных смол в среде каменноугольного пека и разработка метода утилизации ПКМ на их основе.

Общая структура и апробация работы.

Рецензируемая работа изложена на 92 страницах, содержит 16 таблиц, 34 рисунка. Список литературы включает 138 наименований. Работа имеет традиционную структуру, включающую введение, аналитический обзор литературы, результаты и их обсуждение, экспериментальную часть, заключение и список литературы. Результаты работы опубликованы в 5 рецензируемых научных журналах, определенных ВАК РФ и Аттестационным советом УрФУ, получены 2 патента на изобретение. Работа прошла успешную апробацию на 16 международных и всероссийских конференциях и симпозиумах.

Новизна исследования и полученных результатов. В ходе выполнения своего исследования автором были получены новые научные

результаты. Показано, что присутствие каменноугольного пека влияет на термическую деструкцию новолачной и эпоксидной смол. Продемонстрировано снижение температуры начала деструкции исследуемых полимеров при сольволизе в среде каменноугольного пека. Экспериментально подтвержден более высокий выход фенольных продуктов, который объясняется переносом водорода от полициклических ароматических соединений каменноугольного пека к радикальным продуктам термической деструкции исследуемых смол. Автором предложен механизм сольволиза новолачной и эпоксидной смол в среде каменноугольного пека. Результаты исследования были использованы при разработке утилизации ПКМ на основе термореактивных полимеров.

Практическая значимость. В работе предложен альтернативный метод утилизации, как самих термореактивных полимеров, так и ПКМ на их основе. Реализация предложенного метода позволит выделять ценные наполнители (углеродные и кварцевые волокна) из отходов ПКМ для их повторного использования. Неоспоримым преимуществом является то, что все продукты сольволиза: наполнители ПКМ, продукты деструкции связующего ПКМ и каменноугольный пек после сольволиза, могут быть использованы вторично. Это соответствует задачам перехода к экономике замкнутого цикла, в которой приоритетами являются минимизация отходов и повторное использование материалов, с максимальным сохранением их ценности и продолжительности использования.

Содержание диссертации.

Во введении обоснована актуальность и степень разработанности проблемы, сформулированы цель и задачи исследования, научная новизна, теоретическая и практическая значимость полученных экспериментальных данных.

Первая глава представлена литературным обзором. Литературный обзор логично построен, дает достаточно полное представление об изучаемой проблеме. В обзоре представлены современные сведения о деструкции фенолформальдегидной новолачной и эпоксидной смол. Автором проведено сравнение предложенных в литературе механизмов термической деструкции как в процессе пиролиза, термической обработки без доступа кислорода, так и в процессе термического сольволиза, термической обработки в среде растворителей, в качестве которых использовали доноры водорода: тетралин и 9,10-дигидроантрацен.

Вторая часть литературного обзора посвящена ПКМ. Автором рассмотрены состав и свойства ПКМ и области их использования. Представлен обзор существующих физических, химических и термических

методов утилизации ПКМ с целью рециклинга наполнителя, применяемых в Японии, США, Германии и других странах.

В третьей части автором описаны способы получения, свойства и области применения каменноугольного пека, приведены данные по использованию каменноугольного пека в качестве растворителя в процессах термического сольволиза поливинилхлорида, полистирола, полиэтилена и полипропилена.

Во **второй главе** даны характеристика используемых в исследовании материалов, описание методик проведения экспериментов и применяемых методов исследования.

Третья глава посвящена исследованию термического сольволиза новолачной и эпоксидной смол в среде каменноугольного пека. По данным материального баланса, результатов исследования дистиллятных продуктов и остатков сольволиза полимеров в среде каменноугольного пека автором предложен механизм термодеструкции полимеров. Автором отмечается, что в присутствии каменноугольного пека процесс протекает по иному механизму, чем при пиролизе индивидуальной смолы. Водород каменноугольного пека препятствует рекомбинации образующихся при сольволизе радикальных продуктов деструкции исследуемых полимеров и способствует увеличению выхода фенолов.

В результате определения состава летучих продуктов термического сольволиза с использованием термогравиметрического анализа с ИК-спектроскопией было установлено, что фенольные соединения появляются в продуктах деструкции эпоксидной смолы в присутствии каменноугольного пека при более низких температурах, чем при его отсутствии. Это указывает на активирующее действие каменноугольного пека при сольволизе смолы.

Автором установлено, что свойства каменноугольного пека после сольволиза изменяются в результате химических реакций с новолачной и эпоксидной смолами.

В **четвертой главе** исследован термический сольволиз ПКМ на основе термореактивных полимеров, армированных углеродным и кварцевым волокном, в среде каменноугольного пека. С целью определения возможности вторичного использования выделенных наполнителей были исследованы их свойства. В работе представлены полученные на растровом электронном микроскопе снимки исходных и выделенных в процессе сольволиза углеродных волокон, результаты физико-механических испытаний исходных и вторичных углеродных волокон. Автором показано, что каменноугольный пек не оказывает влияния на прочностные свойства волокон.

В данной главе представлены результаты исследования термического сольволиза различных связующих ПКМ в среде каменноугольного пека. Автором обнаружена следующая закономерность: при сольволизе в среде каменноугольного пека в интервале температур 320-400°C удается разрушить полимерные связующие, для которых характерно наличие фенольных фрагментов или связей С-О и С=О, в то время как, связующее со связями -С=N-, не содержащее углерод-кислородных связей, в таких же условиях не разрушается.

В пятой главе обоснованы направления использования продуктов сольволиза. Автором проведена экономическая оценка предлагаемой технологии утилизации ПКМ. Автором разработана принципиальная технологическая схема утилизации отходов ПКМ путем термического сольволиза в среде среднетемпературного каменноугольного пека с выделением волокон, фенолов и высокотемпературного каменноугольного пека. Показана возможность получения сорбентов из выделенных углеродных волокон путем их активации КОН при 800°C.

Достоверность результатов и выводов. В работе применены современные методы исследования. Анализ продуктов термического сольволиза осуществлялся на сертифицированных и поверенных приборах Центра коллективного пользования «Спектроскопия и анализ органических соединений». Полученные результаты обсуждены с использованием новых данных зарубежной и отечественной литературы. Результаты рецензируемой работы сомнений не вызывают.

Вопросы, замечания по диссертации:

1. Из данных по материальному балансу процесса термической обработки новолачных смол в среде каменноугольного пека, представленных в таблице 3.1, с.39 диссертации, следует, что для неотвержденной новолачной смолы выход дистиллятных продуктов выше при более низком содержании полимера в смеси (опыты 6 и 7), тогда как для отвержденной новолачной смолы наблюдается обратная связь (опыты 10 и 12). Как можно объяснить различную зависимость выхода дистиллятных продуктов от содержания полимера для неотвержденной и отвержденной новолачных смол?
2. Следует пояснить, почему потеря массы смеси новолачной смолы с каменноугольным пеком в температурном интервале 250-300°C ниже рассчитанной по аддитивности (данные таблицы 3.4, с.44 диссертационной работы).

3. Требуется обсуждения нелинейный характер зависимости выхода жидких продуктов термической обработки смесей неотвержденной эпоксидной смолы с каменноугольным пеком от содержания полимера (опыты 3,6,7, таблица 3.6, с. 50 диссертации).
4. Как объяснить, что выход летучих веществ снижается относительно термообработки каменноугольного пека при 400°C для всех приведенных в таблице 3.7 (с.55 диссертации) образцов остатков, полученных в процессе термического сольволиза смесей полимеров с каменноугольным пеком, кроме остатка термообработки эпоксидной смолы в среде каменноугольного пека при 320°C, при содержании полимера в смеси 25%, для которого выход летучих веществ повышается до 59%?
5. Требуется комментарий по выходу углеродных волокон после термического сольволиза ПКМ на основе различных связующих в среде каменноугольного пека, т.к. не приведены данные по содержанию углеродных волокон в исходных ПКМ.
6. Какие в перспективе возможны направления использования выделенных углеродных волокон?
7. В диссертации приведена сравнительная оценка стоимости исходных материалов и продуктов сольволиза ПКМ в среде каменноугольного пека. Для экономической оценки эффективности производства углеродных волокон из отходов ПКМ следует провести расчет экономической эффективности с учетом всей совокупности затрат и выгод от внедрения предлагаемых решений.
8. К недостаткам диссертации следует отнести некоторый лаконизм изложения.

Данные замечания не относятся к основным положениям диссертации, являются дискуссионными и не снижают ее оценки.

Соответствие работы требованиям, предъявляемым к диссертациям. Основные положения диссертации отражены в опубликованных работах. По тематике исследования, методам, предложенным новым научным положениям диссертация соответствует специальности 2.6.10. Технология органических веществ. Автореферат отражает основное содержание диссертации.

Заключение.

Диссертационная работа Кабака Александра Сергеевича на тему «Термический сольволиз термореактивных полимеров и полимерных композиционных материалов на их основе в среде каменноугольного пека» является завершённой научно-квалификационной работой, в которой

содержатся новые технологические решения и разработки, касающиеся утилизации стратегически важных полимерных композиционных материалов. Результаты и выводы отражают решение основных задач исследования, являются обобщением теоретических и экспериментальных исследований, представляют ценность для теории и практики, обладают научной новизной и являются достоверными.

По поставленным задачам, новизне исследования и практической значимости полученных результатов диссертация на тему «Термический сольволиз терморезактивных полимеров и полимерных композиционных материалов на их основе в среде каменноугольного пека» отвечает требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям, и отвечает критериям, изложенным в п. 9 Положения о присуждении ученых степеней в УрФУ. Представляемая работа соответствует специальности 2.6.10. Технология органических веществ. Автор диссертационного исследования «Термический сольволиз терморезактивных полимеров и полимерных композиционных материалов на их основе в среде каменноугольного пека», Кабак Александр Сергеевич, заслуживает присуждения ученой степени кандидата технических наук по специальности 2.6.10. Технология органических веществ.

Официальный оппонент

доктор технических наук, профессор,
заведующий кафедрой Экономики природопользования Института экономики и управления ФГАОУ ВО «Уральского федерального университета имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»

Магарил Елена Роменовна

телефон: +7(912) 639-85-44; e-mail: magaril67@mail.ru,
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19.

«01» февраля 2022 г.

Степень, должность, организация (заверяющего)

ПОДПИСЬ
ЗАВЕРЯЮ.

Магарил



_____ ФИО

УЧЕНЫЙ СЕКРЕТАРЬ УРФУ
МОРОЗОВА В.А.

В.А. Морозова