

ВІДГУК

офіційного опонента
на дисертаційну роботу Соколенко Надії Михайлівни
«Хімія та технологія аніонних поверхнево-активних речовин
на основі фенолу»,

представлену на здобуття наукового ступеню кандидата технічних наук за спеціальністю 05.17.04 – технологія продуктів органічного синтезу

Актуальність теми.

Удосконалення технології синтетичних поверхнево-активних речовин (СПАР) є важливою проблемою сучасної хімічної промисловості. Зокрема СПАР на основі похідних сульфометилування фенолу мають досить широкий спектр застосування в різних галузях промисловості та побуті. Вони надають змочувальну, емульгуючу, антистатичну, антисептичну і косметичну дію, змінюють в'язкість рідких середовищ, сприяють утворенню піни та мають ряд інших властивостей. СПАР широко застосовуються у виробництві органічних барвників та пігментів, в якості текстильно-допоміжних речовин, для стабілізації латексів, для зниження гігроскопічності мінеральних добрив, у будівельній індустрії як компоненти пластифікуючих добавок та ін. Слід відмітити, що асортимент вітчизняних аніонних багатофункціональних ПАР обмежений, тому вивчення можливості синтезу ПАР з подібними властивостями, пошук сировинної бази для їх отримання становить науково-практичний інтерес.

Властивості ПАР, їх поверхнева активність визначаються будовою молекули, наявністю однієї або декількох полярних SO_3H - груп, які дисоціюють у водному розчині з утворенням довголанцюгових аніонів. Гідрофобна частина молекули, зазвичай, представлена алкілароматичними радикалами. Найбільш поширеними технологіями введення сульфогрупи в органічні сполуки є сульфування сірчаною кислотою. При цьому, такі технології характеризуються тривалістю процесу та утворенням великого об'єму токсичних для навколишнього середовища відходів. Тому пошук і розробка нових, більш ефективних методів введення сульфогрупи в ароматичні сполуки крім

наукового, представляє значний практичний інтерес. З позицій сировинних ресурсів України, найбільш придатною та доступною вітчизняною сировиною для одержання ПАР є фенол та формальдегід. Крім того, проведення реакції сульфометилування фенолу у водному середовищі, дає можливість використання феноловмісних відходів хімічних виробництв, що сприяє зменшенню кількості промислових стічних вод. При цьому, використання сульфїту натрію в якості сульфуючого агента, замість сірчаної кислоти, дозволяє покращити умови праці на підприємстві, зменшити корозійне навантаження на обладнання, а також уникнути утворення токсичних відходів. Тому запропонована тема дисертаційної роботи є актуальним науково-технічним завданням. Актуальність досліджень підтверджується зв'язком з науковими програмами, планами, темами. Окремі її частини виконано в рамках госпдоговірних науково-дослідних робіт.

Ступінь обґрунтованості наукових положень, висновків і рекомендацій, сформульованих в дисертаційній роботі.

Ступінь обґрунтованості наукових положень, висновків і рекомендацій, сформульованих в дисертаційній роботі Соколенко Н.М. є високою й базується на аналізі науково-технічних джерел за даною проблемою, гармонійній постановці мети і задач дослідження, використанні сучасних методів дослідження, зіставленні і критичному аналізі отриманих результатів у порівнянні з результатами інших дослідників, і якісному формулюванні отриманих висновків.

Достовірність результатів досліджень.

Достовірність результатів дисертаційного дослідження забезпечується коректністю постановок задач, продукти реакцій ідентифікували за допомогою рідинної, газо-рідинної, тонкошарової хроматографії, гелхроматографії, фотоколориметрії. Поверхнево-активні властивості отриманих продуктів досліджені методами стабілізуючої здатності, піноутворення, поверхневого натягу їх водних розчинів. Досліджено диспергуючу здатність та реологічні властивості дисперсних систем.

Наукові результати здобувача успішно використані під час випробувань технологічних рішень та експериментальних зразків аніонних ПАР в якості диспергаторів, вирівнювачів, пластифікуючих добавок на підприємствах України.

До основних нових наукових результатів дисертації слід віднести наступне:

- уперше проведено синтез водорозчинних ПАР в одну стадію некаталітичним та каталітичним методами сульфометилування фенолу;

- досліджено вплив різних факторів на реакцію сульфометилування фенолу (температури, мольного співвідношення реагентів, часу) та розроблено основи технології для отримання ПАР з високими стабілізаційними та диспергаційними властивостями, методом сульфометилування фенолу у водному середовищі при температурі 90 °С протягом 3 годин у присутності міжфазного каталізатора четвертинної амонієвої солі цетилтриметиламоній бромід (Диспергатор СМФ-90). Розроблена принципова технологічна схема дозволяє проводити сульфометилування фенолу у водному середовищі каталітичним методом в одну стадію, та отримувати ПАР у рідкому стані або порошковій формі;

- встановлено, що основним фактором, який визначає властивості ПАР, є його полімерний склад. Визначено оптимальне співвідношення фракцій у складі продуктів сульфометилування фенолу (ВМФ/НМФ =1,42-1,5), при якому він проявляє найкращу стабілізуючу здатність ($A=7,4-6,7 \cdot 10^{-3}$ г/дм³) та має найнижчу ККМ (ККМ=2,1 г/дм³);

- здійснено випуск експериментальних зразків ПАР для дослідницьких випробувань та проведено їх випробування з позитивними висновками на підприємствах: ПП «Інтергазсинтез» (м. Рубіжне), ДП «Хімтекс» (м. Херсон), ПАТ Компанія «Ельба» (м. Київ). Результати дисертаційної роботи використано на підприємстві ТОВ «Торговий дім «Українські смоли»» (м. Рубіжне) для проведення вдосконалення технологічної схеми діючого виробництва фенолоформальдегідних смол.

- встановлено, що розроблена ПАР (Диспергатора СМФ-90 і Диспергатора СМФ-130) – продукт конденсації фенолу, формальдегіду та сульфїту натрію, відноситься до IV класу небезпеки (малонебезпечні речовини) та на основі вивчення колоїдно-хімічних властивостей отриманих ПАР та їх випробувань запропоновано можливі галузі їх практичного застосування, а саме:

- в якості диспергатора при подрібненні барвників та пігментів;
- в якості диспергатора та стабілізатора емульсій при виготовленні водоемульсійних, латексних фасадних красок;
- в якості вирівнювачів при колоруванні текстильних виробів;
- в якості стабілізатора, пластифікатора бетонних систем у виробництві будівельних матеріалів.

Значимість отриманих результатів для науки і практичного використання.

Здобувачем встановлено оптимальні умови процесу сульфометилування фенолу у водному середовищі, що дозволяють отримати ПАР з властивостями диспергаторів та стабілізаторів водних дисперсій.

Розроблена технологія та принципова технологічна схема отримання диспергатора.

Запропоновано практичні галузі застосування отриманих ПАР в лакофарбній, текстильній та будівельній промисловостях.

Повнота викладення результатів досліджень в опублікованих працях.

Основні положення та результати дисертаційної роботи достатньо повно опубліковані у 18 наукових публікаціях з них: 5 статей у наукових фахових виданнях України, з яких 1 – у виданні, включеному до міжнародної наукометричної бази «Scopus», 11 тез доповідей – у матеріалах міжнародних та вітчизняних конференцій, 1 – деклараційний патент України на корисну модель, 1 – навчальний посібник. У цілому, рівень і кількість публікацій та апробації матеріалів дисертації на конференціях повністю відповідають вимогам МОН України.

Оцінка змісту дисертаційної роботи

Дисертаційна робота Соколенко Надії Михайлівни складається із вступу, п'яти розділів, висновків, списку використаних джерел та 6 додатків. Зміст основної частини викладений на 109 сторінках друкарського тексту, містить 23 рисунки і 12 таблиць. Загальний обсяг дисертації - 139 сторінок.

У вступі обґрунтовано актуальність теми дисертаційної роботи, сформульовано мету і завдання досліджень, відображено наукову новизну і практичне значення отриманих результатів, відзначено особистий внесок здобувача в науковій праці опублікованій зі співавторами, зазначено наукові конференції та симпозиуми, на яких оприлюднені результати досліджень, вказано кількість наукових праць, в яких опубліковані основні наукові результати дисертації, зокрема й у виданнях, що належать до наукометричних баз даних. Наведено відомості про апробацію результатів роботи та публікації, в яких відображено основні наукові результати дисертації.

У першому розділі виконано огляд науково-технічної літератури і наведено аналіз властивостей та механізму дії поверхнево-активних речовин, а також аналіз технологій одержання водорозчинних ПАР на основі фенолу та формальдегіду різними методами. Визначено перспективні напрямки синтезу водорозчинних ПАР, зокрема методом сульфометилування фенолу у водному середовищі. На основі огляду науково-технічної літератури визначено мету та завдання роботи.

Літературні посилання оформлені без помилок у відповідності до рекомендацій ДАК МОН України.

У другому розділі наведено характеристики речовин, які використовували для проведення досліджень під час виконання дисертаційної роботи, а також методики проведення реакцій сульфометилування фенолу. Наведено методики визначення складу та властивостей отриманих продуктів реакцій, методики визначення поверхнево-активних властивостей (поверхневого натягу та критичної концентрації міцелоутворення (ККМ)) їх водних розчинів сталагмометричним методом, методика визначення стабілізуючої здатності зразків по методу Індиго, методика визначення диспергуючої здатності

продуктів сульфометилування фенолу мікроскопічним та седиментаційним методами. Вплив продуктів сульфометилування фенолу на реологічні властивості суспензій барвників визначали за допомогою ротаційного віскозиметра.

У третьому розділі представлено результати експериментальних досліджень реакції сульфометилування фенолу у водному середовищі каталітичним та некаталітичним методами. В якості сульфуючого агента обрано сульфід натрію. Синтез проводили у лужному середовищі за рахунок гідроксиду натрію, який утворюється при частковому гідролізі сульфіту натрію.

Досліджено вплив технологічних параметрів (температури, співвідношення реагентів, часу реакції) на перебіг процесу сульфометилування фенолу у водному середовищі без каталізатора, на склад та властивості отриманих речовин.

Показано, що отримані продукти реакцій являють собою суміш різних фракцій: мономерів, низькомолекулярних та високомолекулярних речовин. Встановлено, що при вибраному співвідношенні реагентів, активне перетворення мономерів в полімерні речовини починається при температурі 110-120 °С. Вивчено поверхнево-активні властивості (стабілізуюча здатність, ККМ, поверхневий натяг) продуктів сульфометилування фенолу, отриманих при різних температурах. Вивчено поверхнево-активні властивості (стабілізуюча здатність, ККМ, поверхневий натяг) продуктів сульфометилування фенолу, отриманих при різних температурах. Зазначено, що між стабілізуючою здатністю та зміною полімерного складу продуктів синтезу, отриманих при різних температурах, спостерігається певна закономірність. Вивчено вплив часу процесу сульфометилування фенолу на полімерний склад продуктів реакції. Встановлено, що по мірі зменшення вмісту мономерів в реакційній масі, проходить накопичення високомолекулярної фракції (ВМФ). Вивчена здатність синтезованих продуктів сульфометилування фенолу змінювати поверхневий натяг їх водних розчинів у порівнянні з найбільш відомим продуктом - Диспергатором НФ. Доведено, що характер

зниження поверхневого натягу у синтезованого продукту сульфометилування фенолу при 130 °С аналогічний ізотермі поверхневого натягу Диспергатора НФ, що характерно для високомолекулярних сполук. Така залежність характерна для речовин з невисокою поверхневою активністю, що мають невисоку піноутворюючу здатність.

Вивчено вплив ступеню сульфування в реакції сульфометилування фенолу, на стабілізуючу здатність отриманих зразків та на їх поверхнево активні властивості. Встановлено оптимальне мольне співвідношення сульфїт натрію : фенол для реакції сульфометилування, яке складає 0,4-0,5:1.

У частині третього розділу «Каталітичне сульфометилування фенолу» вивчено вплив каталізаторів на процес сульфометилування фенолу у водному середовищі з метою зниження температури реакції. Досліджено каталітичну активність Неонолу АФ-9-12 (неіоногенна ПАР - емульгатор оксиетильований ізононілфенол) та Цетилтриметиламоній бромїду (ЦТМАБ) (катіонактивна ПАР - четвертинна амонїєва сіль). Каталізатор вводили в реакційну масу разом з основними компонентами. Сформульовані основні хїмічні аспекти отримання ПАР (диспергатора).

У четвертому розділі наведено опис технології отримання продукту сульфометилування фенолу у водному середовищі при температурі 90 °С в присутності каталізатора ЦТМАБ.

На основі лабораторних досліджень, розроблено і запропоновано принципову технологічну схему отримання ПАР (Диспергатор СМФ-90).

Встановлено, що використання міжфазного каталізатора (ЦТМАБ) дозволяє зменшити енергоємність процесу і його апаратурне оформлення.

Обґрунтовано вибір теплоносіїв та холодоагентів для підтримання необхідного температурного режиму в межах (90-95°С). Запропоновано використання в якості теплоносіїв воду і перегріту пару, а в якості холодоагенту - технічну воду.

В результаті отримують два цільових продукти зі значним виходом - рідкий водний розчин і порошкоподібний Диспергатор СМФ-90;

Зазначено, що відходами виробництва є пил після стадії сушки, що є продуктом сульфометилування фенолу, і ці продукти мають достатню біорозкладність і не завдають шкоди навколишньому середовищу.

Розраховано приблизну собівартість продукту, яка складає близько 35 грн/кг.

Технологічну схему можна вважати раціональною і екологічно-економічно вигідною.

На підставі проведених досліджень встановлено основні показники якості Диспергатора СМФ-90.

У п'ятому розділі викладено данні по практичному використанню Диспергатора СМФ-90 – продукту сульфометилування фенолу.

На основі вивчення токсиколого-гігієнічних властивостей, встановлено, що розроблена ПАР, продукт конденсації фенолу, формальдегіду та сульфїту натрію, відноситься до IV класу небезпеки.

Проведено випробування отриманого диспергатора з позитивними висновками на підприємстві ПП «Інтергазсинтез» (м. Рубіжне) в якості диспергатора, на підприємстві ДП «Хімтекс» (м. Херсон) при колоруванні тканин в якості вирівнювача, на підприємстві ПАТ Компанія «Ельба» (м. Київ) в якості добавок до бетонних сумішей.

Результати дисертаційної роботи використані на підприємстві ТОВ «Торговий дім «Українські смоли»» (м. Рубіжне), при вдосконаленні технологічної схеми шляхом використання в якості сировини стічних вод підприємства, що містять фенол після виробництва фенол-формальдегідних смол.

Розроблена технологія та запропонована принципова технологічна схема, що дозволяє отримати ПАР двох видів: порошок коричневого кольору (Диспергатор СМФ-90) і водний розчин.

Показано, що за рахунок використання міжфазного каталізатору, а саме цетилтриметиламоній бромїду, температуру сульфометилування можна зменшити до 90 °С.

Наведено результати вивчення поверхнево-активних властивостей продуктів синтезу, які доводять, що отримані продукти є багатофункціональними аніонними ПАР. Досліджено токсиколого-гігієнічні характеристики синтезованих ПАР. Запропонована сфера використання продуктів сульфометилювання фенолу в якості диспергатора при подрібненні барвників та пігментів, диспергатора та стабілізатора емульсій при виготовленні водоемульсійних, латексних фасадних фарб, вирівнювачів при колорюванні текстильних виробів, стабілізатора, пластифікатора бетонних сумішей у виробництві будівельних матеріалів.

Висновки до розділів та за результатами роботи сформульовані достатньо чітко і виразно та відповідають змісту дисертаційної роботи.

Список використаних джерел досить повний і охоплює сучасні вітчизняні та зарубіжні публікації із 146 найменувань.

Зміст автореферату відображає основний зміст дисертації та достатньо повно розкриває внесок здобувача в наукові результати та практичну цінність роботи.

По дисертаційній роботі можна зробити наступні зауваження:

1. На сторінці 59 таблиця 3.2 не приведені данні по вмісту формальдегіду. Чи визначалась його кількість в готовому продукті?
2. За технологією вами запропоновано отримання двох видів готового продукту: порошкоподібний і рідкий водний розчин Диспергатору. З чим це пов'язано?
3. В роботі не наведено економічних розрахунків. Було б доцільно привести порівняння його ціни з існуючими аналогами.
4. У роботі допущено ряд опечаток, лексичні помилки та стилістичні неточності.

ВИСНОВОК

Дисертаційна робота Соколенко Надії Михайлівни «Хімія та технологія аніонних поверхнево-активних речовин на основі фенолу» за своїм змістом відповідає паспорту спеціальності 05.17.04 – технологія продуктів органічного синтезу. Дисертація є завершеною науково-дослідною роботою, яка розв’язує важливу наукову задачу, суть якої полягає в розробці технології нових СПАР на основі похідних сульфометилювання фенолу та дослідженні їх властивостей. Дисертаційна робота відповідає вимогам п.п. 9, 11, 12 “Порядку присудження наукових ступенів”, щодо кандидатських дисертацій, а здобувач Соколенко Н.М. заслуговує присудження наукового ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю 05.17.04 – технологія продуктів органічного синтезу.

Офіційний опонент

доцент кафедри органічного синтезу

і нанотехнологій НТУ «ХПІ» кандидат технічних наук, доцент

25.02.2021р.

Тетяна ФАЛАЛЄЄВА

Підпис доцента кафедри органічного синтезу

і нанотехнологій, к.т.н., доцента Фалалєєвої Т.В. завіряю:

Вчений секретар НТУ «ХПІ»



Олександр ЗАКОВОРОТНИЙ