

ОТЗЫВ

председателя диссертационного совета на диссертацию Дмитренко Марии Евгеньевны на тему: «Транспортные характеристики и физико-химические свойства мембран на основе поливинилового спирта, модифицированного полигидроксилированными фуллеренами», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04. – физическая химия.

Развитие мембранных технологий, обладающих рядом преимуществ (энергоэффективность, экологичность, сравнительно невысокая стоимость мембранных материалов) привело к широкому использованию мембранных методов концентрирования, очистки и разделения смесей для решения глобальных проблем, таких как получение питьевой воды, экологически чистых продуктов питания, создание биологически совместимых медицинских материалов нового поколения, проектирование современных высокотехнологичных производств замкнутого цикла, позволяющих избежать загрязнения окружающей среды.

Одним из широко используемых мембранных методов разделения смесей, содержащих низкомолекулярные компоненты, является метод первапорации, позволяющий разделять, концентрировать, фракционировать азеотропные и близкикопящие смеси, смеси изомеров и термически неустойчивых веществ. Селективность и производительность процессов первапорационного разделения полностью определяется характеристиками материала используемой мембраны, что требует создания новых, в том числе композиционных, мембранных материалов с программируемыми свойствами и оптимальными физико-химическими и транспортными характеристиками. Необходимость решения этих задач и делает рассматриваемую диссертационную работу, несомненно, **актуальной**.

Работа М.Е. Дмитренко посвящена получению и исследованию характеристик новых композиционных первапорационных мембран на основе поливинилового спирта (ПВС), модифицированного полигидроксилированными фуллеренами. Выбор полигидроксилированных фуллеренов (фуллеренолов) в качестве модификатора поливинилового спирта представляется чрезвычайно удачным, поскольку фуллеренол при введении в матрицу ПВС является одновременно и модификатором, и сшивающим агентом. **Научная новизна работы** определяется как самим выбором объектов исследования, предопределившим необходимость разработки оптимальных методик синтеза физически и химически сшитых ПВС-фуллеренол мембран, так и полученными результатами, позволившими установить характер взаимодействия между фуллеренолом

PK 09/2-91 от 05.06.18

и поливиниловым спиртом, проанализировать влияние фуллеренола на производительность и селективность первапорационных мембран, а также определить оптимальный состав композита ПВС-фуллеренол, обеспечивающий наиболее эффективное разделение водосодержащих смесей. Впервые получены мембраны на основе композита ПВС – фуллеренол, содержащие до 5 масс.% фуллеренола и обладающие улучшенным комплексом транспортных свойств. Также впервые получены композиционные мембраны – химически или физически сшитый тонкий селективный слой на основе ПВС и нанокompозитов ПВС-фуллеренол на ультрафильтрационной подложке из ароматического полисульфонамида. Отмечу, что проведенные исследования равновесных и динамических характеристик полученных композитов различного химического состава важны для дальнейшего развития фундаментальных теоретических представлений о закономерностях транспортных процессов в наноструктурированных мембранных системах.

Диссертационная работа М.Е. Дмитренко обладает несомненной **практической значимостью** – автором разработаны методы синтеза высокопроизводительных селективных мембран для решения конкретных технологических задач: композиционные мембраны с тонким селективным слоем для дегидратации водоорганических смесей, мембраны с селективным химически сшитым для дегидратации тетрагидрофурана, мембраны с селективным физически сшитым слоем для дегидратации агрессивных растворителей.

Следует отметить большой объем исследований, выполненных с привлечением современных экспериментальных методов (сканирующая электронная микроскопия, ИК-спектроскопия, рентгеновские методы, динамическое рассеяние света, твердофазный ядерный магнитный резонанс, термогравиметрический анализ и др.), что обеспечило **достоверность** полученных результатов и **обоснованность выводов** работы, и позволило решить поставленные автором научные и практические задачи. Так в работе получено около 30 сортов диффузионных и композиционных мембран на основе ПВС и композитов ПВС-фуллеренол (без или с добавлением малеиновой кислоты в качестве дополнительного сшивающего агента), содержащих до 5 масс. % фуллеренолов различной степени гидроксирования. Автором проанализированы физико-химические характеристики ПВС, фуллеренолов и композитов ПВС-фуллеренол в водных растворах. Для полученных мембран исследованы их химическая структура – образование простых и сложных эфирных связей, водородных связей и т.д. между компонентами мембран при различных условиях их синтеза. Исследована морфология поверхности селективного слоя и поперечных сколов мембран, степень кристалличности мембран, их термическая

стойкость, набухание в различных жидких средах. Показано, что модификация ПВС фуллеренолом изменяет внутреннюю и поверхностную морфологию мембран, увеличивает ее гидрофильность поверхности. Полученные результаты позволили подобрать оптимальные составы и методы синтеза мембран для первопарационного разделения бинарных и многокомпонентных жидких смесей, в том числе условия термической обработки мембран при физическом и химическом способах сшивки ПВС.

Исследования транспортных характеристик мембран при первопарационном разделении смесей позволили установить взаимосвязи между химическим составом разделяемых смесей (этанол - вода, этанол - уксусная кислота - этилацетат - вода, тетрагидрофуран-вода, уксусная кислота - вода) и оптимальными составом, типом и условиями получения мембран (степень гидроксирования фуллеренола, физический или химический метод сшивки ПВС, условия температурной обработки, диффузионная или композитная мембрана) для достижения высокой селективности при максимальной производительности. Разработаны мембраны, перспективные для промышленного разделения смесей тетрагидрофуран - вода и уксусная кислота - вода, обладающие лучшими технологическими характеристиками по сравнению с имеющимися промышленными образцами.

По работе можно сделать следующие замечания.

1. Недостаточно обоснован выбор малеиновой кислоты в качестве дополнительного сшивающего агента.
2. Терминологическое замечание – обычно под структурными параметрами мембран понимают объемную пористость (для полимерных мембран – влагосодержание), размер поровых каналов или элементарных ячеек при использовании ячеечной модели описания мембраны, толщины подложки и селективного слоя, гидродинамическую (или газовую) проницаемость и т.д. Автор же имеет в виду характеристики химических связей между компонентами мембранного материала.
3. Основными характеристиками процесса первопарации, как указано в литературном обзоре, являются удельная производительность и фактор разделения. Неясно, почему автор не приводит в экспериментальной части факторы разделения для исследованных мембранных систем.
4. По-видимому, в работе выбраны те составы разделяемых смесей, которые наиболее важны в практическом отношении в настоящее время. Насколько можно использовать полученные в работе результаты для прогнозирования поведения разработанных

мембран при разделении аналогичных по составу, физическим и химическим свойствам смесей?

5. К сожалению, полученный массив экспериментальных данных мало использован для расчета характеристик мембран в рамках имеющихся теоретических представлений о механизмах процессов мембранного транспорта.

Работа, состоящая из введения, трех глав (литературный обзор, экспериментальная часть, результаты и их обсуждение), выводов и списка литературы, достаточно хорошо написана, литературный обзор – 160 ссылок – полностью отражает современное состояние исследований, относящихся к тематике рассматриваемой диссертации. Полученные результаты, безусловно, уже в полной мере представлены научному сообществу – опубликовано 5 статей в рецензируемых международных изданиях, сделано 28 докладов на российских и международных конференциях. Определяющий **личный вклад автора** в представленную работу также является несомненным. Сделанные замечания не снижают общего хорошего впечатления о выполненном исследовании.

Диссертация Дмитренко Марии Евгеньевны на тему: «Транспортные характеристики и физико-химические свойства мембран на основе поливинилового спирта, модифицированного полигидроксилированными фуллеренами» соответствует основным требованиям, установленным Приказом от 01.09.2016 № 6821/1 «О порядке присуждения ученых степеней в Санкт-Петербургском государственном университете», соискатель Дмитренко Мария Евгеньевна заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04. – физическая химия.

Председатель диссертационного совета,
доктор химических наук, старший
научный сотрудник, профессор



Л.Э. Ермакова

03.06.2018 г.