

ОТЗЫВ

члена диссертационного совета на диссертацию **Дмитренко Мари**
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 (химические науки).

Диссертационная работа М.Е. Дмитренко посвящена решению одной из наиболее важных задач современной химии макромолекулярных соединений, а именно получению новых полимерных материалов для мембранных технологий. Для решения этой задачи в работе применяется оригинальный подход - создание новых высокоэффективных первапорационных мембран со смешанной матрицей с помощью введения наночастиц в матрицу полимера. Реализация этого подхода дает возможность изучить зависимость мембранных характеристик полимерных композиций от их архитектуры и состава и исследовать особенности влияния строения сшивающих агентов на эффективное разделение водосодержащих смесей в процессе первапорации. Именно эти нерешенные проблемы определили задачи, поставленные М.Е. Дмитренко в ее диссертационной работе. В качестве основного объекта исследования автором выбран поливиниловый спирт, модифицированный полигидроксилированными фуллеренами (фуллеренолами). Известно, что этот полимер обладает хорошими физико-химическими показателями, пленкообразующей способностью, экономической доступностью и экологической безопасностью и находит широкое применение в медицине, легкой и пищевой промышленности. В последнее время появился ряд работ, посвященных использованию поливинилового спирта в качестве мембранного материала. В этих работах отмечается, что наряду с указанными достоинствами, поливиниловый спирт, как мембранный материал, без дополнительной обработки нестабилен в

PK 09/2-90 06 04.06.18

водных растворах, что делает невозможным его использование для разделения разбавленных водно-органических смесей. Поэтому **актуальность** диссертационной работы М.Е. Дмитренко, направленной на разработку новых подходов к созданию высокоэффективных первапорационных мембран для дегидратации водно-органических смесей на основе модифицированного поливинилового спирта не вызывает сомнения.

Предложенные в работе методики создания мембран с селективным химически сшитым слоем для дегидратации тетрагидрофурана и с селективным физически сшитым слоем для дегидратации агрессивных растворителей, а также методики создания высокопроизводительных композиционных мембран с тонким селективным слоем, нанесенным на ультрафильтрационную промышленную мембрану, открывают возможность первапорационного разделения смесей жидкостей с целью получения важных в практическом отношении компонентов. Это определяет **практическую значимость** диссертационной работы М.Е. Дмитренко

Научная новизна работы заключается в том, что в ней впервые выполнено сравнение мембранных характеристик композита поливиниловый спирт - фуллеренол, сшитого двумя способами: физическим (термическая обработка и химическим (добавление сшивающего агента - малеиновой кислоты). С помощью спектральных методов автором установлен характер взаимодействия между фуллеренолом и поливиниловым спиртом и показано влияние фуллеренола на транспортные свойства первапорационных мембран.

Диссертация М.Е. Дмитренко состоит из введения, литературного обзора (глава 1), экспериментальной части (глава 2), обсуждения полученных результатов (глава 3), выводов и списка цитированной литературы.

Литературный обзор достаточно подробен, содержит большое количество библиографических ссылок, и суммирует имеющиеся достижения в области использования полимеров в мембранных технологиях.

В этой главе М.Е. Дмитренко уделяет заслуженное внимание первапарации бинарных смесей с использованием мембран на основе поливинилового спирта и приводит исчерпывающие сведения по модификации полимеров полигидроксилированным фуллереном.

В экспериментальной части описаны методики приготовления мембран, методы изучения их структуры, морфологии и физико-химических свойств, методики первапарационного эксперимента.

В связанных между собой главах III-1 - III-6, посвященных **обсуждению полученных результатов**, автор подробно останавливается на изучении структуры композита поливиниловый спирт-фуллеренол с помощью различных инструментальных и химических методов. В работе подробно изучена морфология мембран и их основные физические свойства, такие как степень кристалличности, термическая стабильность, степень набухания и краевые углы смачивания. Особое внимание автор уделяет выбору условий «сшивания» полимерных цепей. Значительная часть работы посвящена изучению транспортных характеристик мембран при разделении бинарных и многокомпонентных смесей методом первапарации. В этом разделе подробно рассмотрены результаты изучения диффузионных мембран на основе ПВХ, модифицированного фуллеренолом $C_{60}(OH)_{22-24}$, с применением двух методов сшивания (физического и химического). Транспортные характеристики были исследованы в процессе первапарации для разделения таких водосодержащих смесей, как бинарные смеси (этанол-вода, тетрагидрофуран-вода, уксусная кислота-вода) и для многокомпонентной смеси (уксусная кислота-этанол-вода-этилацетат). В работе проведена оптимизация физического метода сшивания полимера. К числу достижений автора следует отнести исследование стабильности физически сшитой композиционной мембраны с селективным слоем на основе композита ПВХ-фуллеренол. В результате проведенных исследований было установлено, что модификация поливинилового спирта фуллеренолом приводит к существенному изменению физических свойств мембран. М.Е.

Дмитренко убедительно демонстрирует, что физический метод сшивания мембран приводит к существенному увеличению селективности мембран, в то время как химический метод приводит к увеличению удельной производительности.

Таким образом, **практическая значимость** результатов, полученных в диссертационной работе М.Е. Дмитренко, не подлежит сомнению. Необходимо отметить, что используемые автором диссертации современные подходы к исследованию структуры и свойств полимерных материалов обуславливают надежность полученных результатов и правомерность сделанных автором выводов.

В целом работа выполнена на базе большого экспериментального материала, на высоком научном уровне. В представленной работе М.Е. Дмитренко продемонстрировала способность к проведению серьезных научных исследований в области полимерной химии, а также к анализу физико-химических зависимостей при интерпретации научных результатов. Совокупность результатов, полученных с помощью использованных в работе различных экспериментальных методов, позволила М.Е. Дмитренко сформировать вполне логичное и законченное, на данном этапе, исследование.

По диссертации М.Е. Дмитренко следует сделать следующие замечания:

1. Рассматривая термическую стабильность полученных композиций, автор отмечает, что более низкую стабильность химически сшитых по сравнению с физически сшитыми можно объяснить тем, что последние содержат двойные связи $C=C$ в основной цепи вследствие внутримолекулярной дегидратации, что увеличивает термическую стабильность полимера. Что касается термической стабильности мембран, отвержденных малеиновой кислотой, то, по мнению автора, причиной их меньшей термостойкости является низкая степень кристалличности. Оба эти

положения достаточно спорны. Большинство шитых полимеров являются аморфными соединениями, однако их термическая стабильность, как правило, выше, чем у линейных аналогов. Что касается наличия в полимерной цепи двойных связей, то это может привести только к снижению теплостойкости полимера, т.е. температуры стеклования, но не к снижению термостойкости, т.е. температуры термической деструкции.

2. В работе не вполне обоснован выбор малеиновой кислоты в качестве сшивающего агента, поскольку двойные связи малеиновой кислоты ни в одной из представленных в работе химических реакций не задействованы. В принципе, в качестве сшивающего агента можно было бы использовать любую алифатическую дикарбоновую кислоту.

Необходимо подчеркнуть, что сделанные замечания носят редакционный или дискуссионный характер и не отражаются на общей высокой оценке работы. В целом работа производит хорошее впечатление, поскольку содержит элементы существенной научной новизны. Выводы полностью соответствуют содержанию работы и полученным результатам.

Таким образом, можно констатировать, что диссертационная работа Дмитренко Марии Евгеньевны представляет собой законченное научное исследование, в ходе которого получены новые важные в фундаментальном и прикладном отношении результаты.

Считаю, что диссертация **Дмитренко Марии Евгеньевны** на тему: **«Транспортные характеристики и физико-химические свойства мембран на основе поливинилового спирта, модифицированного полигидроксильными 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 наук по специальности 02.00.04 - Физическая химия (химические науки).

Федеральное государственное бюджетное Учреждение науки Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук, 199004 Санкт-Петербург, Большой пр. 31, ведущий научный сотрудник лаборатории полимерных наноматериалов и композиций для оптических сред,

доктор химических наук

Тел. +7-812-3235025

(**Гойхман Михаил Яковлевич**)

