

## ОТЗЫВ

члена 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

Диссертация посвящена **актуальной** области физической химии и направлена на создание инновационных мембранных материалов, сочетающих полезные свойства полимерной матрицы и внедренных в неё фуллеренов и гидроксипроизводных.

Проблема разработки полимерных мембран, обеспечивающих эффективное разделение компонент жидких смесей с минимальными затратами энергии (первапорация), без ущерба для окружающей среды особенно важна ввиду глобального развития промышленности, умножения задач защиты окружающей среды и требований к охране здоровья населения, качеству и безопасности фармацевтических препаратов. В связи с выбранной темой в работе ставятся фундаментальные задачи. Их решение откроет пути развития новых мембранных технологий.

Результаты диссертации утверждают приоритет школы Санкт-Петербургского Университета в **актуальном** новом направлении российской и мировой науки направлении. Проведенные автором исследования транспортных характеристик и физико-химических свойств мембран на основе поливинилового спирта (ПВС), модифицированного гидроксифуллеренами – фуллеренолами, приближают к общему пониманию тонких механизмов работы мембран с матрицей, включающей специальный модификатор, способный связывать полимерные цепи, обеспечивать разделение компонент при дегидратации органических смесей в ходе первапорации. В качестве модификатора в матрицу вводятся фуллеренолы, играющие роль активных центров в мембранных процессах.

Фундаментальная и практическая значимость работы очевидна. Она решает не только научные вопросы, но и задачи химии и физики полимеров в аспекте взаимодействия с низкомолекулярными веществами, в отношении явлений сорбции и молекулярного транспорта в полимерных структурах. В более широком смысле, результаты важны также для биофизики мембран в живых организмах с выходом на создание новых медицинских мембранных материалов.

Цель работы следует из указанных моментов. Она ориентирована на изучение влияния интегрированных в ПВС-матрицы фуллеренолов на комплекс свойств мембран - поверхностные свойства, набухание и гидродинамические характеристики, структуру,

РК 09/2 - 49 от 25.05.18

степень кристалличности, термическую стабильность, а в итоге - на первапорационные свойства мембран.

Автор успешно решил связанные с этим задачи. Был найден оптимальный состав композита, обеспечивающий сшивание цепей ПВС с помощью фуллеренола, служащего для эффективной дегидратации органических растворителей. Разработаны способ модификации ПВС фуллеренолом и получены диффузионные композиционные мембраны с его различным содержанием. Подробно исследованы структурные и физико-химические свойства композитов ПВС-фуллеренол.

Это позволило понять, как формируются функциональные свойства мембран – эффективный массоперенос и разделение компонент различных по химической природе водно-органических систем. Автором определена удельная производительность и состав пермеата в экспериментах на мембранах на основе композитов ПВС-фуллеренол при дегидратации смесей. Оценены перспективы разработок для промышленных целей.

Хорошо отработанная методология позволила получить **надежные достоверные результаты**, обладающие **новизной и практической значимостью**, важные для физики и химии мембран, технологий мембранных материалов, смежных областей науки о полимерах, молекулярной физики и химии.

Результаты являются **междисциплинарными**. Среди них следует отметить следующее. Автор нашел альтернативные способы получения мембран - сшиванием путем термической обработки ПВС и композитов ПВС-фуллеренол, либо за счет сшивателя, малеиновой кислоты, добавленной к ПВС и композитам ПВС-фуллеренол с последующим прогревом. Учитывалось, что в мембранах уже имелись водородные связи, а прогрев мембран вызывал образование простых эфирных связей, что в целом определяло физико-химические и транспортные свойства мембран. За счет физического сшивания достигалось высокое обогащение пермеата водой, но ценой снижения удельной производительности. Напротив, химический метод сшивания обеспечил значительное увеличение удельной производительности.

**Сильная сторона** работы – сочетание **фундаментальных аспектов и практической значимости**, что открыло возможности перехода от лабораторных опытов к промышленному применению - созданию мембран, в частности, для дегидратации агрессивных растворителей, что показано на примере уксусной кислоты.

Работа выглядит законченной и логически связанной. Выносимые на защиту **положения** отражают её главные доказательные моменты: физический и химический способы сшивания и оптимизации состава мембран, обоснование высокой производительности при химическом сшивании, разработанный метод нанесения тонких

слоев на основе ПВС и композитов ПВС-фуллеренол на промышленную ультрафильтрационную мембрану из ароматического полисульфонамида на лавсановой основе, что усиливает дегидратацию бинарных смесей.

Результаты работы прошли **апробацию**, доложены на российских и международных конференциях. Автором опубликовано 5 статей в рецензируемых международных изданиях. На основе **полностью** опубликованных результатов написана диссертация, имеющая значительный объем (130 с., 31 рис., 23 табл.).

По структуре, объему и содержанию это полноценная **квалификационная** работа, состоящая из введения, трех глав, заключения и списка литературы (160 наименований). **Во введении** обоснована актуальность, цели работы, положения, выносимые на защиту, новизна и практическая значимость результатов. **В первой главе** дан литературный обзор, основы метода первапорации для разделения жидких смесей в связи с задачами выбора мембранного материала и составами смесей в процессах разделения. **Вторая глава** – обобщает экспериментальную часть работы. В ней описаны материалы и способы приготовления, методики изучения их структуры, морфологии, физико-химических свойств мембран. Заключительная часть посвящена методике первапорационного эксперимента. Таким образом, автор достаточно полно отразил ключевые методические вопросы по диссертации. **Третья глава**, наиболее значительная по объему и содержанию, суммирует результаты изучения мембранных материалов многими методами (структурными, гидродинамическими, ЯМР и др.). **Выводы** в полной мере отражает результаты, их фундаментальное значение и новизну, достижения в развитии методологии исследований.

При работе со сложными молекулярными объектами важным было отработать методы их приготовления, обеспечить контролируемое воспроизведение таких структур. Автор успешно справился с этими задачами. Вместе с хорошо продуманной методологией экспериментов это гарантировало надежность и **достоверность** результатов.

Работа выполнена на высоком экспериментальном уровне, данные прошли тщательную обработку, анализ, сопоставление с теорией, обобщение и представление в виде публикаций. На всех этапах работы преобладающий личный вклад автора является несомненным. Результаты диссертации представлены на российских и международных конференциях, полностью опубликованы в научных журналах. Диссертация написана ясным физическим языком, хорошо иллюстрирована, содержит всё необходимое, чтобы считаться законченной квалификационной работой по заявленной теме.

**Работа содержит небольшие недостатки и вызывает некоторые вопросы:**

Вопросы

1. С. 55. Данные динамического рассеяния света. Для комплекса ПВС-фуллеренол в растворе обнаружены два размера частиц, которые отнесены к полимеру и ассоциатам, возникающим из-за водородных связей между полимером и фуллеренолом. Однако не приведено оценок, какая доля полимера и фуллеренола участвуют в образовании ассоциатов.
2. С.71-73. Рис.18. Определение степени кристалличности. Не показано разложение суммарного рефлекса на компоненты, отвечающие кристаллической и аморфной упаковкам цепей. В тексте не указано, как влияет введение фуллеренола на упаковку цепей (межплоскостное расстояние).
3. С.100. Определены энергии активации (рис.26) массопереноса воды, обнаружено резкое снижение этой величины для композиционных мембран (более, чем втрое), что объяснено уменьшением количества кристаллических областей. Однако, как показано выше, кристалличность меняется не столь уж сильно 55-42 %. Каков же в действительности механизм снижения активационного барьера?

Неточности, опечатки:

- С. 54. Не совсем удачная формулировка: « ... данные композиты имеют идентичную структуру, морфологию и физико-химические характеристики». Скорее, у серии образцов подобная структура.
- С.54. Не корректная формулировка «Изучение структуры композитов ПВС-фуллеренол было проведено методом динамического рассеяния света...». Указанный метод не дает информации о структуре, но лишь о подвижности частиц.
- С.100. Опечатка. «зависимость  $\ln(J)$  от температуры...», на самом деле – от обратной температуры.

Отмеченные недостатки не снижают общий высокий уровень диссертации, не влияют на её положительную оценку в целом. Научные положения, результаты и выводы диссертации надежно аргументированы и обоснованы, хорошо известны специалистам, многократно докладывались на конференциях. Работа вносит значимый вклад в развитие физической химии, смежные области химии и физики полимеров, молекулярной физики и химии, полена для приложений в медицине и фармацевтике в связи с применяемыми мембранными материалами.

Результаты работы могут быть рекомендованы к использованию в Институте физической химии и электрохимии им. А.Н.Фрумкина РАН, Институте химической физики им. Н.Н.Семенова РАН, МГУ, СПбГУ, ИВС РАН, НИЦ «Курчатовский институт», МФТИ, ИК РАН, ИФТТ РАН, Институте Молекулярной Генетики РАН, Институте фундаментальных проблем биологии, медицинских учреждениях РФ.

Диссертация Дмитренко Марии Евгеньевны на тему: «Транспортные характеристики и физико-химические свойства мембран на основе поливинилового спирта, модифицированного полигидроксиллированными 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.

Член диссертационного совета

доктор физ.-мат. наук,  
заведующий Лабораторией нейтронных  
физико-химических исследований,  
ведущий научный сотрудник  
ФГБУ «Петербургский институт ядерной физики  
им. Б.П.Константинова Национального  
Исследовательского Центра  
«Курчатовский институт»

17 мая 2018 г.

Лебедев В.Т.

Подпись руки *Маслова*  
**ЗАВЕРЯЮ:**  
Нач. отдела кадров *Зиновьева*  
22 05 2018