

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.

Как известно, при разделении смесей ряда жидкостей процессы первапорации обладают некоторыми преимуществами по сравнению с традиционными методами разделения такими как дистилляция, ректификация, азеотропная и экстрактивная ректификация, экстракция и др. и могут выступать альтернативой данным процессам. Как следует из анализа базы данных Scopus, по теме первапорации в течение последних 15 лет ежегодно публикуется около 250 статей и в этом отношении тема диссертационной работы Дмитренко М.Е. лежит в русле этих многочисленных исследований и, несомненно, представляется **актуальной**.

В работе логично и последовательно сформулирована **цель**, которая состояла в изучении влияния введения модификаторов фуллеренолов в матрицу поливинилового спирта на физико-химические и первапорационные свойства мембран и выборе оптимальных составов нанокompозитов и методов сшивания цепей поливинилового спирта (ПВС) и фуллеренола для создания мембран эффективной дегидратации органических растворителей.

Оценивая **новизну** полученных результатов, можно отметить следующие достижения. Так, впервые получены нанокompозиты ПВС и фуллеренола и предложены два способа “сшивания” молекул фуллеренола и макромолекул ПВС и получения мембран из нанокompозитов на их основе, установлено влияние фуллеренола на транспортные свойства первапорационных мембран на основе поливинилового спирта при дегидратации смесей, причем один способ дает возможность существенного обогащения пермеата водой при снижении удельной производительности, а второй – существенного увеличения удельной производительности. Предложен оптимальный состав композита поливиниловый спирт – фуллеренол, обеспечивающий наиболее эффективное разделение водосодержащих смесей в процессе первапорации.

Достоверность полученных результатов не вызывают сомнения, поскольку для изучения полученных образцов использованы взаимодополняющие методы исследования, в том числе методы ИК спектроскопии, твердофазного ЯМР, динамического рассеяния света.

качественный алкоксильный метод Зейсела, СЭМ, АСМ, дифракции рентгеновских лучей, малоуглового рентгеновского рассеяния, термогравиметрического анализа, газовой хроматографии, первапорации, метод лежащей капли для измерения краевых углов смачивания, а также иммерсионный метод для измерения сорбционных характеристик при равновесном набухании.

С использованием этих методов автор получил важные экспериментальные результаты и сделал **обоснованные выводы** об оптимальном количестве фуллеренола, которое требуется добавлять в ПВС для получения наилучших практически значимых результатов, о способах "сшивки" между молекулами фуллеренола и макромолекулами ПВС, о структуре, степени кристалличности, морфологии, степени набухания и термических свойствах мембран. Было установлено, что модификация ПВС фуллеренолом приводит к существенному изменению физических свойств мембран, так как изменяет внутреннюю и поверхностную морфологию мембран, увеличивает гидрофильность поверхности, приводит к изменению степени набухания и структурных характеристик мембраны. Показано также, что мембранами с наилучшими свойствами для дегидратации этанола, тетрагидрофурана и уксусной кислоты являются ПВС мембраны с 5 масс. % фуллеренола. Специально следует, что сделанные выводы основываются на большом объеме выполненных экспериментов и тщательном анализе полученных результатов.

Нельзя не отметить и возможное **практическое применение** полученных автором результатов, поскольку созданы высокопроизводительные композиционные мембраны с тонким селективным слоем на основе композита поливиниловый спирт-фуллеренол для эффективного проведения дегидратации водно-органических смесей в процессе первапорации, например, мембраны для дегидратации тетрагидрофурана и уксусной кислоты.

В целом, следует отметить, что работа соответствует специальности 02.00.04 – "Физическая химия" в большинстве разделов паспорта специальности, а именно, в разделах (1) - Экспериментальное определение и расчет параметров строения молекул и пространственной структуры веществ; (2) - Изучение термодинамики фазовых превращений и фазовых переходов; (3) - Определение термодинамических характеристик процессов на поверхности, установление закономерностей адсорбции на границе раздела фаз и формирования активных центров на таких поверхностях; (4) - Теория растворов.

межмолекулярные и межчастичные взаимодействия; (6) - Неравновесные процессы, потоки массы в неравновесных системах; (7) - Механизмы сложных химических процессов; (10) - Связь реакционной способности реагентов с их строением и условиями осуществления химической реакции; (11) - Физико-химические основы процессов химической технологии.

К сожалению, при изложении материала диссертационной работы автор допустила ряд неточностей, к которым можно отнести следующие:

1. В методической части не указаны способы получения фуллеренолов, на странице 44 дается только информация о том, что они были получены на кафедре химии твердого тела Института Химии СПбГУ и содержание их в целевом продукте было на уровне 99,5 масс. %. При этом не отмечается какими методами было доказано столь низкое значение примесей.

2. При интерпретации экспериментальных спектров не проведено отнесение всех наблюдаемых полос поглощения, сравнительная характеристика различных образцов делается путем сравнения интенсивностей и положения максимумов только 1-2 полос поглощения. Не указаны методика регистрации ИК-спектров и толщины изучаемых плёнок.

3. В тексте работы встречаются опечатки или мелкие недоработки в изложении материала, например в таблице 5 значения температур плавления и разложения ПВС указаны как 2300°C, вместо 230, при описании экспериментальной установки для изучения перапорации на странице 52 не указан тип и производительность вакуумного насоса, на рисунках 8-10, представляющих ИК-спектры, не указаны название переменной по оси абсцисс и размерность по оси ординат, в ИК-спектрах положение максимумов полос поглощения указано с точностью до второго знака после запятой, хотя в методической части отмечается, что погрешность задания волнового числа составляла 1 см^{-1} и т.д.

Но в целом, основная часть текста, пожалуй, за исключением параграфов III.1.1- III.1.3 изложена грамотным и четким научным языком, последовательность изложения материала хорошо логически обоснована и существует неразрывная связь между приведенными экспериментальными результатами, их обсуждением и сделанными выводами. Специально следует подчеркнуть высокий уровень сделанных в ведущих международных журналах публикаций и сравнительно большое число докладов на различных, в том числе представительных международных конференциях.

Не вызывает сомнения, что 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», а соискатель **Дмитренко Мария Евгеньевна** **заслуживает** присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – Физическая химия.

Член диссертационного совета,
доктор хим. наук,
профессор Института Химии
Санкт-Петербургского Государственного Университета



Голстой Валерий Павлович

31 мая 2018 г.

ПОДПИСЬ РУКИ
ЗАВЕРЯЮ
ВЕДУЩИЙ СПЕЦИАЛИСТ
ОТДЕЛА РАБОС
ИСПОЛНЕНА Е.Н.

