

ОТЗЫВ

на диссертацию Пеньковой Анастасии Владимировны на тему: «Транспортные характеристики и физико-химические свойства мембран на основе полимерных материалов, модифицированных углеродными наночастицами», представленную на соискание ученой степени доктора химических наук по специальности 05.17.18 - Мембраны и мембранная технология

Диссертационная работа Анастасии Владимировны Пеньковой на тему «Транспортные характеристики и физико-химические свойства мембран на основе полимерных материалов, модифицированных углеродными наночастицами» посвящена **актуальной** области мембранной технологии и направлена на разработку и исследования новых материалов на основе полимеров, модифицированных различными углеродными наночастицами, для создания высокоэффективных мембран со смешанной матрицей с заданными транспортными характеристиками. Мембранные процессы являются не только альтернативными традиционным методам разделения из-за их характеристик (экологически чистые, не энергоемкие, с простым управлением и автоматизацией процессов, с компактным оборудованием), но и их совмещение с другими технологиями позволит значительно снизить материальные и энергетические затраты процессов разделения и приведет к увеличению производительности промышленной системы. В работе были подробно рассмотрены два наиболее важных мембранных процесса: первапорация и ультрафильтрация. Выбор данных технологий был обусловлен как разницей механизма процессов, так и используемыми различными типами по структуре мембран: непористые диффузионные и композиционные мембраны для первапорации, пористые асимметричные мембраны для ультрафильтрации. Существует большое количество коммерческих мембран, которые прошли необходимую серию исследований и нашли свое применение в мембранных процессах для полномасштабного производства. Тем не менее, современные производственные условия предъявляют требования для повышения качества конечного продукта и производительности для уже существующих процессов. Таким образом, развитие промышленности, использующей мембранные процессы, требует поиска новых материалов и создания на их основе высокоэффективных мембран с улучшенными эксплуатационными характеристиками. В связи с этим, разработка новых мембран со смешанной матрицей с заданными свойствами является весьма актуальной задачей.

Диссертационная работа содержит 60 таблиц и 93 рисунка, список литературы из 407 наименований. Диссертация состоит из следующих частей: введения, литературного обзора, экспериментальной части, исследования композитов и первапорационных мембран, исследования ультрафильтрационных мембран, основных выводов, списка сокращений и списка литературы.

09/2 - 110 от 13.02.2020

Первая глава посвящена литературному обзору. В данной главе подробно описаны мембранные процессы и их эффективность применения, современные требования к мембранным материалам и их характеристикам, исследования по изучению влияния углеродных наночастиц на свойства полимерных материалов, способы получения полимерных композитов с углеродными наночастицами, транспортные свойства разработанных мембран со смешанной матрицей на основе композитов, представлены транспортные параметры модифицированных и немодифицированных полимерных мембран для первапорационной дегидратации, для разделения метанолсодержащих смесей и для получения сложных эфиров в гибридном процессе «реакция+первапорация».

В **экспериментальной части (второй главе)** описаны используемые реактивы и материалы, методики приготовления композитов и мембран на их основе и методы исследования.

В следующих двух главах описаны полученные результаты диссертационной работы. **Третья глава** посвящена исследованию композитов и первапорационных мембран, где представлена разработка и исследование композитов и мембран на основе поли-м-фениленизофталамида с фуллереном или нанотрубками, полисульфона с фуллереном, поливинилхлорида с фуллереном и/или фуллеренолом, поливинилового спирта с фуллеренолом (помимо объемной модификации были разработаны мембраны с поверхностной модификацией путем обработки плазмой и нанесения полиэлектролитов методом ионного наслаивания) и карбоксифуллереном, поли(2,6-диметил-1,4-фениленоксид) с фуллереном. Физико-химические свойства всех разработанных композитов и мембран были изучены различными современными методами (динамического и статического рассеяния света, вискозиметрии, спектроскопии (комбинационного рассеяния, инфракрасной спектроскопии (ИК), ядерного магнитного резонанса (ЯМР)), широкоугольной и малоугольной рентгеновской дифракции, сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), дифференциальной сканирующей калориметрии и термогравиметрического анализа, метод лежащей капли для измерения краевых углов, и др.). Транспортные свойства разработанных мембран были изучены в процессе первапорации при разделении различных промышленно-значимых бинарных и многокомпонентных смесей.

Четвертая глава посвящена исследованию ультрафильтрационных асимметричных мембран на основе двух полимеров поли-м-фениленизофталамида, модифицированного различными углеродными частицами, и поли(2,6-диметил-1,4-фениленоксида), модифицированного фуллереном. Транспортные свойства асимметричных мембран на основе поли-м-фениленизофталамида и его композитов с углеродными наночастицами были изучены в режимах ультрафильтрации и статической сорбции с использованием низко- и высокомолекулярных веществ. Транспортные свойства асимметричных мембран на основе поли(2,6-диметил-1,4-фениленоксида) и его

композитов с фуллереном были изучены при ультрафильтрации водных растворов эстрогена для решения важной экологической проблемы очистки воды от эстрогенных примесей.

Использование комплекса физико-химических методов исследований при проведении экспериментальной работы, выполненных на современном оборудовании, проведение статистической обработки экспериментальных данных позволили в полной мере обосновать полученные научные результаты и сделать научно аргументированные выводы. Обоснованность и достоверность выводов и рекомендаций диссертации не вызывает сомнений. Стоит отметить, что А.В. Пеньковой были не только исследованы характеристики разработанных полимерных материалов и мембран на их основе, но также проведены сравнительные исследования с коммерческим аналогом, широко применяемым в Европе, и показаны преимущества разработанных материалов. Работа несомненно обладает **научной** новизной. Научная значимость результатов диссертации заключается в разработке физико-химических основ получения и регулирования структуры и свойств мембранных материалов с использованием углеродных наночастиц.

Теоретическая и практическая значимость работы, а так же личный вклад автора не вызывают сомнений. Результаты диссертационной работы были опубликованы в 126 работах, среди которых 27 статей в рецензированных журналах, 93 тезиса, 2 главы в книгах и 4 патента РФ. Содержание диссертационной работы соответствует специальности 05.17.18 – Мембраны и мембранная технология. На основании анализа работы и публикаций автора можно заключить, что цель работы, сформулированная А.В. Пеньковой, достигнута, представленные в работе научные положения и выводы являются обоснованными.

Работа практически лишена методических и стилистических недостатков, легко читается. Тем не менее, имеются некоторые вопросы и замечания:

1. Утверждение на с.109 «... добавками таких неорганических солей как LiCl и CaCl_2 , которые стабилизируют раствор в связи с образованием комплексов между полиамидом и растворителем» не совсем корректно. Катионы лития образуют комплексные соединения с растворителем (ДМАА, ДМФА), а механизм растворения ПА предусматривает разрушение системы водородных связей ПА при взаимодействии водорода амидной группы с комплексом хлорид ион – макрокатион $[\text{ДМАА}]_x \cdot \text{Li}^+$.

2. На с.122 указано, что «...образуются зоны, содержащие кристаллические вкрапления углеродных наночастиц». На мой взгляд, возможность кристаллизации углеродных наночастиц, сомнительна.

3. В табл. 17 приведено значение краевого угла смачивания ПВХ водой равное 22° , в то же время ПВХ – гидрофобный полимер. Также, в табл. 23,36 и 38 краевой угол смачивания ПВС составил $66-67^\circ$, в табл. 44 - 59° . Необхо-

димо пояснить, это связано с разными марками исходного полимера или условиями получения образцов.

4. Представлял бы несомненный интерес протестировать мембраны ДПФО/С₆₀ в процессе газоразделения, поскольку мембраны из ПФО успешно используются в промышленности

5. На рис. 87 неверно указана размерность удельной производительности по воде.

6. При оценке транспортных свойств мембран при удалении эстрогена не указан объем профильтрованного раствора (степень концентрирования), возможность регенерации мембран, в связи с чем, затруднительно оценить реальную эффективность процесса.

В целом, несмотря на отмеченные замечания и вопросы, диссертация А.В. Пеньковой «Транспортные характеристики и физико-химические свойства мембран на основе полимерных материалов, модифицированных углеродными наночастицами» является самостоятельно выполненной квалификационной научной работой и содержит принципиально новые результаты, совокупность которых является крупным достижением в области мембранного материаловедения, а соискатель Анастасия Владимировна Пенькова заслуживает присуждения ученой степени доктора химических наук по специальности 05.17.18 - Мембраны и мембранная технология.

Директор Института физико-органической химии НАН Беларуси (Минск, Беларусь),
доктор химических наук, академик НАН Беларуси,
профессор,

А. В. Бильдюкевич

12.02.2020

