

ОТЗЫВ

председателя диссертационного совета 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.

Мембранные технологии в целом, и в их числе мембранные методы разделения и очистки веществ, в настоящее время являются одними из основных составляющих производственных циклов для широкого круга отраслей промышленности (химическая, фармацевтическая, пищевая и т.д.). Мембранные технологии являются также основными компонентами процессов получения питьевой воды из природных засоленных вод, процессов водоочистки и водоподготовки практически во всех промышленных и сельскохозяйственных производствах, использующих водные ресурсы. Мембранные методы, по сравнению с традиционными (адсорбция, экстракция), обладают большими преимуществами, поскольку являются, как правило, менее энергозатратными, более экологичными, поскольку не требуют применения дополнительных реагентов, и, следовательно, более экономически оправданными. К изучаемым диссертантом мембранным методам относятся первапорация, используемая для разделения смесей низкомолекулярных веществ, включая азеотропные смеси, и ультрафильтрация – баромембранный метод, использующийся для отделения высокомолекулярных соединений от низкомолекулярных. Для первапорационного разделения используют непористые мембраны, основными характеристиками которых являются фактор разделения и удельная производительность, для ультрафильтрации – пористые мембраны, рабочие характеристики которых определяются задерживающей способностью и удельной производительностью. Поскольку эффективность любого мембранного метода разделения практически полностью зависит от характеристик используемых мембран, разработка научных основ направленного синтеза новых мембранных материалов с заданными структурными, физико-химическими и технологическими характеристиками, а также отработка методов прогнозирования рабочих параметров

мембран при решении конкретных производственных задач являются, безусловно, **актуальными**.

Работа А.В. Пеньковой посвящена разработке способов получения новых полимерных мембранных наноматериалов – композиционных мембран, содержащих углеродные наночастицы, в качестве которых были выбраны углеродные нанотрубки, фуллерен и его производные. Полимерные нанокомпозиты, включающие наночастицы как модификаторы, являются одними из наиболее перспективных типов современных материалов, используемых в реальных технологических процессах. При этом, несмотря на доказанную эффективность использования углеродных наноструктур в качестве модификаторов, фундаментальные исследования их влияния на физико-химические и рабочие характеристики селективных мембран недостаточно представлены в литературе, что и определяет **актуальность** темы диссертационной работы.

Научная новизна выполненных А.В. Пеньковой исследований, определяется как выбором объектов исследования, что привело к необходимости разработки оптимальных методов получения пористых и непористых мембран различной химической природы, так и полученными результатами.

В диссертационной работе получен и обобщен огромный экспериментальный материал, касающийся получения и всестороннего исследования (методами ИК-спектроскопии, спектроскопии комбинационного рассеяния, ядерного магнитного резонанса, широкоугольной рентгеновской дифракции, сканирующей электронной микроскопии, малоуглового рентгеновского рассеяния, термогравиметрического анализа, дифференциальной сканирующей калориметрии) первапорационных и ультрафильтрационных мембран, изготовленных из исходных полимеров и композитов поли-м-фениленизофталамида, полисульфона, повининилхлорида, поливинилового спирта, поли(2,6-диметил-1,4-фениленоксида). Для полученных мембранных материалов исследована их эффективность в процессах первапорационного разделения метанолсодержащих бинарных смесей, смесей этилацетат – вода, н-гептан – толуол, этанол-вода, тетрагидрофуран-вода, уксусная кислота-вода, изопропанол – вода, н-пропилацетат – н-пропанол – вода – уксусная кислота, уксусная кислота – этиловый спирт – этилацетат – вода, уксусная кислота – метанол – метилацетат – вода, а также ультрафильтрационного разделения смесей

витамин В₁₂ – цитохром С – химо трипсиноген – овальбумин – бычий сывороточный альбумин – γ -глобулин, вода – эстрогенные примеси. Анализ полученных результатов позволил впервые показать, что введение углеродных наночастиц (фуллерена, фуллеренолов, карбоксифуллерена и углеродных нанотрубок) в полимерный материал приводит к улучшению транспортных характеристик пермеационных и ультрафильтрационных мембран и установить корреляцию структурных параметров мембран, модифицированных углеродными частицами, с их физико-химическими и транспортными свойствами. Также впервые предложены оптимальные составы для композитов полимер/углеродный модификатор, обеспечивающие наиболее эффективное разделение двух- и многокомпонентных смесей.

Большой интерес представляют и результаты исследований модифицированных полиэлектролитами (хитозаном, полиакриловой кислотой, поли(аллиламин гидрохлоридом), поли(натрий 4-стиролсульфонатом)) химически сшитых малеиновой кислотой мембран на основе поливинилового спирта (модифицированных и не модифицированных фуллеренолом). Разработанные автором методы объемного и поверхностного модифицирования мембран полиэлектролитами позволили создать новые перспективные материалы для пермеационной дегидратации органических соединений.

Впервые разработаны композиционные мембраны, состоящие из селективных слоев различного химического состава, включающих углеродные модификаторы, нанесенных на полимерные пористые подложки, для эффективного выделения сложного эфира или воды в гибридном процессе «реакция+пермеация», а также для разделения бинарных смесей.

Теоретическая значимость работы состоит в том, что автором разработан термодинамический подход к описанию диаграмм пермеации бинарной смеси. На примере системы этанол-вода с использованием мембраны на основе поли(2,6-диметил-1,4-фениленоксида) было показано, что данный подход согласуется с экспериментальными данными, что позволяет прогнозировать селективность мембраны в широком концентрационном диапазоне. Необходимо также отметить, что накопленный экспериментальный материал является основой для дальнейшей разработки фундаментальных теоретических представлений о механизмах мембранного транспорта в сложных многокомпонентных системах.

Несомненной является и **практическая значимость работы** А.В. Пеньковой. В диссертации разработаны способы получения новых классов мембран со смешанной матрицей на основе различных по химической природе композитов полимер/углеродный модификатор, обладающих улучшенными физико-химическими характеристиками, а также более высокой производительностью и селективностью по сравнению с немодифицированными мембранами. Полученный комплекс данных является научной основой для проведения направленного синтеза мембран с заданными характеристиками, необходимыми для решения конкретных технологических задач. Подтверждением практической значимости работы являются и полученные автором 4 патента: 2 патента на способы получения мембран со смешанной матрицей на основе полифениленоксида и поливинилового спирта и 2 патента на установки для получения данных мембран.

Достоверность полученных в работе А.В. Пеньковой результатов подтверждается использованием современного научного оборудования и применением широкого спектра современных методов исследования структуры и физико-химических свойств растворов полимеров и мембранных материалов, а также транспортных характеристик мембран. Достоверность полученных экспериментальных данных определяется также взаимной согласованностью результатов, полученных независимыми методами. Полученные данные находятся в согласии с опубликованными результатами теоретических и экспериментальных исследований, проводимых другими научными группами.

По работе можно сделать следующие замечания.

1. При термогравиметрическом анализе мембран на основе композитов поливиниловый спирт/карбоксифуллерен масса образцов составляла 2-4 мг (стр. 103). Насколько точны такие измерения?
2. Изучение кинетики, как сорбции, так и десорбции (речь идет о мембранах на основе полиакриламида) позволило автору определить важный параметр, используемый для описания транспорта малых молекул через мембраны – коэффициент диффузии. Под сорбцией здесь понимается набухание в компонентах метанол-содержащих бинарных смесей, а что понимается под десорбцией и как проводили измерения?

3. Вид рентгенограмм композитов полисульфон/фуллерен позволил автору сделать вывод о том, что молекулы фуллерена хорошо распределены в матрице полисульфона – речь идет о широкоуголовых дифрактограммах образцов (стр. 130). При этом на стр. 132 утверждается, что введение фуллерена в матрицу полисульфона увеличивает неоднородность мембраны, а высокие концентрации фуллерена приводят к ее «дефектности». Что имеется в виду?
4. Полученные автором результаты свидетельствуют о том, что композиционная мембрана полисульфон/промышленная гидрофобная подложка МФФК обладает более высокой удельной производительностью (в 2 раза) по сравнению с диффузионной мембраной при разделении смесей этилацетат-вода. Этот факт автор связывает с малой толщиной селективного слоя – 4-6 мкм – композиционной мембраны, которая значительно меньше толщины диффузионной (однослойной) мембраны – ~50 мкм. То есть при уменьшении толщины в 10 раз производительность растет только в 2 раза. Какие еще факторы влияют на производительность мембраны?
5. Величина степени набухания S композитов поливиниловый спирт/фуллеренол в воде (стр.154) связывается с влиянием сшивки цепей и количеством полярных групп. Так при модификации различными типами фуллеренолов для физически сшитых мембран степень набухания падает по сравнению с необработанными мембранами и с увеличением концентрации фуллеренола. При химической сшивке рост концентрации фуллеренола приводит к росту S за счет роста количества свободных полярных гидроксильных групп. Почему тогда краевые углы как для физически, так и для химически сшитых мембран уменьшаются с ростом количества фуллеренола остается неясным.
6. На стр. 162 утверждается, что «Для химически сшитых мембран увеличение концентрации фуллеренола приводит к увеличению числа полярных групп на поверхности мембраны и к дополнительным сорбционным центрам для воды и этанола, что способствует образованию большего числа транспортных каналов для проникновения низкомолекулярных веществ.» А почему увеличение числа полярных групп происходит только на поверхности? Из каких прямых экспериментальных данных следует этот вывод?

7. Показано (стр. 196-197), что увеличение удельной производительности для мембран из поливинилового спирта и композитов поливинилового спирта – фуллеренол, на которые нанесены 10 слоев полиэлектролита, может быть обусловлено образованием гидрофильных сорбционных центров, вызванных более высокой плотностью заряда полиэлектролита, что может приводить к увеличению транспорта молекул воды. Осталось неясным, почему увеличение количества слоев полиэлектролита до 20 приводит к резкому снижению производительности. Просто за счет увеличения толщины слоя?
8. Для мембран из поливинилового спирта и его композитов с фуллеренолом, подвергнутых объемной модификации полиэлектролитом (поли(аллиламин гидрохлорид) – ПАГ) и дополнительно модифицированных поверхностным наслаиванием полиэлектролита (поли(натрий 4-стиролсульфонат) – ПСС) утверждается, что образцы остаются стабильными в деионизованной воде в течение длительного времени. Какое отношение к исследованным системам имеют рассуждения о влиянии pH на их стабильность, а также следующее утверждение: «использование непористой подложки на основе ПВС и его композитов с ПАГ и фуллеренолом способствует высокой стабильности слоев ПАГ/ПСС при pH=4».
9. Что понимает автор под оптимальной плотностью заряда полиэлектролита, говоря о нанесении наноразмерных слоев полиэлектролитов на поверхность мембран со смешанной матрицей для проведения поверхностной модификации (стр. 216)?
10. Почему (стр. 217) увеличение гидрофильности поверхности мембраны обеспечивает и повышение проницаемости, и понижение содержания воды в пермеате? И как эти факты могут быть связаны с компенсацией заряда в нанесенных слоях катионных и анионных полиэлектролитов?

Сделанные замечания не снижают общего хорошего впечатления о выполненном исследовании.

Диссертация А.В. Пеньковой, состоящая из введения, четырех глав (литературный обзор, экспериментальная часть, результаты исследований первапорационных и ультрафильтрационных мембран и их обсуждение), основных выводов и списка литературы, хорошо написана, литературный обзор – 408 ссылок – в полной мере отражает современное состояние исследований в областях, относящихся к тематике диссертации.

Работа прошла всестороннюю **апробацию**, результаты выполненных исследований были представлены в качестве пленарных, устных и стендовых докладов на всероссийских и международных конференциях. **Основные результаты работы** отражены в 126 публикациях, из которых 27 – статьи в рецензируемых международных и отечественных изданиях, 93 – тезисы докладов на конференциях, 4 – патенты Российской Федерации, 2 – главы в монографиях.

Личный вклад автора состоял в постановке задач, планировании, проведении первапорационных и части ультрафильтрационных экспериментов, исследовании физико-химических и транспортных свойств мембран, а также анализе, интерпретировании и обобщении полученных данных, подготовке к представлению их на конференциях, а также подготовке данных к публикации в научной литературе.

Диссертация Пеньковой Анастасии Владимировны на тему: «Транспортные характеристики и физико-химические свойства мембран на основе полимерных материалов, модифицированных углеродными наночастицами» соответствует основным требованиям, установленным Приказом от 01.09.2016 № 6821/1 «О порядке присуждения ученых степеней в Санкт-Петербургском государственном университете», соискатель Пенькова Анастасия Владимировна заслуживает присуждения ученой степени доктора химических наук по специальности 05.17.18 – мембраны и мембранная технология. Пункт 11 указанного Порядка диссертантом не нарушен.

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

Л.Э. Ермакова

10.02.2020 г.

ПОДПИСЬ РУКИ
ЗАВЕРЯЮ
ВЕДУЩИЙ
ОТДЕЛА ХИМИИ
ПОЛСТАМБ

Ермаковой Л.Э.

