

## ОТЗЫВ

члена 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

Исследования мембранных процессов и разработки новых эффективных материалов для первапорации и ультрафильтрации, энергетически выгодных и тонких способов разделения веществ, имеют ведущее значение для химических наук и технологий, решения экологических проблем, улучшения качества жизни, развития медицины, сбережения природных ресурсов. Отсюда очевидна **актуальность** темы работы. В ней найдены новые пути модификации мембранных материалов с помощью наноуглерода, расширены возможности внедрения мембранных технологий в химические производства, фармацевтику, биохимию, пищевую индустрию, ядерную медицину, технологии охраны окружающей среды.

Разнообразие и сложность задач по указанным направлениям предопределили цели, структуру и содержание работы в связи с **фундаментальными проблемами** создания новых композитных мембранных материалов. Автор использовал фуллерены и производные, астралены и многослойные углеродные нанотрубки в качестве основных инструментов управления транспортными свойствами полимерных мембран, применив дополнительные реагенты - катализаторы и сшиватели.

Работа демонстрирует **научную новизну** методологии формирования композитных мембран, выбора их состава, введения модификаторов в полимеры для направленного создания структур, обеспечивающих эффективное и быстрое разделение низкомолекулярных веществ по сравнению с показателями для известных аналогов.

Получены оригинальные **результаты, значимые в теоретическом и практическом отношении** по ряду направлений. Предложен и развит термодинамический подход к анализу процессов первапорации. Найдены возможности прогнозировать селективные свойства композитных мембран в зависимости от концентраций компонент в смесях.

Вместе с улучшением транспортных свойств и селективности композитных мембран, созданы структуры из слоев различного состава (селективности) для осуществления гибридных процессов - химических реакций и первапорации (получение сложных эфиров). Результаты по ультрафильтрационным мембранам, модифицированным

фуллеренами и нанотрубками, найдут применения для разделения смесей, содержащих метанол, очистки воды от эстрогенов и решения многих других задач.

Большой набор применённых взаимодополняющих физико-химических методов (спектроскопии ИК и комбинационного рассеяния, ЯМР, рассеяния света и др., более 20 методов), позволил автору достичь целей исследования, получить **надёжные достоверные междисциплинарные результаты**, обоснованные в **виде положений**, выносимых на защиту.

Следует отметить разработанный комплекс методов модификации полимеров нанотрубками, фуллеренами и фуллеренолами, позволивший увеличить фактор разделения азеотропных смесей, повысить производительность мембран на порядок. **Значимы результаты** по созданию гибридных мембран с селективными слоями при поверхностной и объёмной модификации наноуглеродом, повышению производительности ультрафильтрационных мембран в результате модификации наноуглеродом.

Работы автора признаны российским и международным научными сообществами, представлены на более чем ста конференциях, опубликованы в ведущих журналах, прошли экспертизу и патентование, вошли в монографии.

В целом выполнена масштабная работа, основные результаты которой изложены на 317 с. (93 рис., 60 таб., ссылки на 407 литературных источников). Диссертация состоит из Введения, 4 глав, Выводов, Списка литературы, т.е. включает все необходимые составляющие квалификационной работы. **Введение** дает развернутое представление об актуальных проблемах, целях и постановке задач, суммирует достижения работы в **виде положений, выносимых на защиту**, отражает **личный вклад автора, апробацию работы**.

Полученные результаты базируются на основательной проработке информации, опубликованной по мембранным материалам, способам разделения, характеристикам мембран, что отражено в **Первой** главе. В ней мембранные методы сравниваются с традиционными способами разделения компонент газовых и жидких смесей.

**Вторая** глава посвящена вопросам выбора объектов исследования, что предопределило методы, использованные в дальнейшем. Особое значение имел выбор материалов из ряда главных мембранных полимеров (поли-м-фениленизофталамид, оли(2,6-диметил-1,4-фениленоксид), поливиниловый спирт, полисульфон, поливинилхлорид), а также природный биополимер – хитозан.

Роль модификаторов отведена фуллерену  $C_{60}$ , фуллеренолам  $C_{60}(OH)_{12}$ ,  $C_{60}(OH)_{22-24}$ , графитовой саже, астраленам, нанотрубкам. Варьировалась химическая активность и

структура модификаторов, что позволяло регулировать их взаимодействие с полимером, образование физических и химических сшивок, каналов диффузии в полимерных матрицах.

Автор применил твердофазную и растворную методики приготовления исходного состава для мембран. Мембранные плёнки изготавливали методом полива растворов компонент с последующим испарением растворителя и высушиванием до постоянной массы. Физическая (нагревание) или химическая (катализатор) сшивка полимерной матрицы проводилась при оптимальной температуре во избежание деструкции.

Новые мембраны были изучены различными структурными и физико-химическими методами (рентгеновской дифракции, электронной микроскопии, калориметрии, термогравиметрического анализа, динамического и статического, комбинационного рассеяния света, ИК спектроскопии, ЯМР, вискозиметрии газовой хроматографии, рефрактометрии, фотометрии и др.). Это позволило понять природу взаимодействия модификаторов с полимерами, закономерности формирования структуры мембран на поверхности и в объеме в зависимости от молекулярных характеристик компонент, особенностей образования физических сшивок и химических связей в матрице мембран.

В итоге выполненной работы заложены научные основы новых мембранных технологий.

В **третьей** главе обобщены результаты исследований композитных мембран из полимеров, обладающих химической стойкостью, таких как поли-м-фениленизофталамид (ПА) - жесткоцепной аморфный полимер. Введение  $C_{60}$  в ПА позволило увеличить плотность и температуру стеклования материала, снизить молекулярную подвижность за счёт связывания полимерных цепей фуллереном, и в итоге, увеличить проницаемость мембран. Как показано автором, при модификации углеродными нанотрубками (УНТ) **проницаемость мембран поднимается на порядок** в процессах разделения систем метанол/метил-трет-бутиловый эфир и метанол/циклогексан при сохранении высокой селективности. Результаты перспективны для промышленных технологий.

Свойства мембранного материала - полисульфона (ПСФ) были улучшены путём допирования фуллереном  $C_{60}$ . Мембраны приобретали повышенную селективность по воде при разделении смесей этилацетат-вода. Лучшие транспортные свойства демонстрировала мембрана ПСФ/ $C_{60}$ (0.5%).

Наиболее **значимы результаты** для поливинилхлорида (ПВХ), широко применяемого благодаря хорошим диэлектрическим свойствам, стойкости к кислотам и щелочам, нерастворимости в воде, спиртах, углеводородах. Автором решена задача улучшения транспортных свойств ПВХ путём введения малых количеств  $C_{60}$  (0.5 %), что позволило

значительно увеличить проницаемость ценой некоторого снижения селективности при разделении смеси н-гептан– толуол (50:50 % масс.), что было компенсировано добавлением фуллеренолов  $C_{60}OH_{12}$  в мембрану, усиливших положительный эффект.

**Фундаментальное и прикладное значение** имеют результаты модификации поливинилового спирта (ПВС) фуллеренолами  $C_{60}(OH)_{12}$  и  $C_{60}(OH)_{22-24}$ , карбоксифуллереном  $C_{60}(C(COOH)_2)_3$ , хитозаном, малеиновой кислотой (МК), поли(аллиламин гидрохлоридом) (ПАГ) для эффективного разделения смесей этанол-вода, тетрагидрофуран-вода, уксусная кислота-вода. Для систем этанол-вода ПВС и ПВС/ $C_{60}(OH)_{22-24}$  физически сшитые мембраны имеют высокую селективность, но низкую удельную производительность. Химически сшитые мембраны демонстрировали высокую проницаемость и селективность при содержании 5 % масс. фуллеренола. Автором показано также, что применение модификаторов-карбоксифуллеренов также даёт выигрыш по селективности и удельной производительности.

Введение хитозана и фуллеренола в ПВС способствует повышению производительности мембран при сохранении селективности при разделении смесей этанол-вода. Это является вследствие роста сети диффузионных каналов благодаря хитозану, который усиливает набухание и проницаемость мембран.

Для дегидратации изопропанола разработаны подходы комбинированной объемной и поверхностной модификации ПВС хитозаном, фуллеренолами, поли(аллиламингидрохлоридом) и полиэлектролитными парами - поли(натрий 4-стиролсульфонат)/хитозан, поли(натрий 4-стиролсульфонат)/поли(аллиламин гидрохлорид), полиакриловая кислота/хитозан). Это позволило повысить производительность мембран на порядок в сочетании с высокой селективностью по сравнению с характеристиками коммерческих аналогов.

Важно отметить результаты по модификации Поли(2,6-диметил-1,4-фениленоксида) (ДПФО) фуллереном  $C_{60}$ , который способствует формированию сети каналов диффузии, росту производительности и фактора разделения.

Анализ экспериментальных данных был выполнен методами моделирования процессов первапарации. Это позволяет прогнозировать результаты сепарации в зависимости от состава исходной смеси. На примере смесей этанол-вода показано, что термодинамическое описание первапарации хорошо согласуется с экспериментальными данными. Разработанная аналитическая методика имеет хорошие перспективы применений в научных и технологических целях.

Значительное внимание уделено задачам для многокомпонентных смесей в гибридных процессах, когда происходит синтез. При этом необходимо разделение реагентов и продуктов синтеза, которые можно выводить из реактора через мембраны. Такие подходы начали развиваться недавно в связи с реакциями этерификации. В работе сделано разделение компонент системы, содержащей воду, этанол, уксусную кислоту, этилацетат. На примере композитов ДПФО/ $C_{60}$ (2%) показана эффективность такого рода материалов, увеличивающих производительность мембранных процессов в несколько раз.

**Заключительная, 4 глава,** посвящена ультрафильтрационным мембранам - сборкам микронного селективного слоя и пористой подложки. Для мембран с тонким слоем поли-м-фениленизофталамида (ПА), наполненного  $C_{60}$ , графитовой сажей или астраленами, изучена морфология и структура поперечного скола, которые меняются при введении фуллеренов  $C_{60}$  и астраленов в материал, что дает прирост производительности мембран в ультрафильтрационных процессах. В других случаях, при введении  $C_{60}$  (до 10 % масс.) в ДПФО, наблюдалось увеличение размера пор на поверхности мембран вместе с возрастанием площадь их внутренней поверхности, что в сумме ускоряло процессы адсорбции. В прикладном аспекте указанные **результаты значимы** в разработках мембран для очистки воды от эстрогенов. Для различных полимеров показано, что фуллерены в мембранных материалах повышают их способность задерживать вредные примеси, содержащиеся в воде.

Содержание гл. 3 и 4 суммировано в виде **Выводов**, которые достаточно полно и аргументировано отражают главные достижения работы. По совокупности результатов следует заключить, что выполнена законченная квалификационная работа. По объёму новых исследований, разработок и оригинальных результатов данная диссертация, имеет высокую фундаментальную и прикладную значимость, удовлетворяет всем требованиям к квалификационным работам на соискание ученой степени доктора наук по указанной специальности.

Работа хорошо оформлена, написана ясным научным языком. Результаты и выводы надёжны и аргументированы, полностью опубликованы, прошли апробацию на российских и международных конференциях. Перевод диссертации на английский язык полностью соответствует русскому тексту работы.

Вместе с тем, как и всякое крупное исследование, работа не лишена некоторых недостатков.

1. В обзорной главе рассмотрены различные типы мембран традиционных и модифицированных различными способами, в том числе углеродными наночастицами. Однако мало внимания уделено физико-химическим аспектам

взаимодействий фуллеренов, нанотрубок и производных с низкомолекулярными веществами, в частности, механизмам сольватации, образования комплексов за счёт переноса заряда, учитывая, что фуллерены - сильнейшие акцепторы электронов. Эти факторы во многом определяют механизмы формирования функциональных свойств композитных мембран.

2. В гл. 3 (С.119) сделан вывод о том, что гидрофильные свойства поверхности полимерных мембран усиливаются вследствие их модификации фуллереном и нанотрубками, однако не обсуждаются, каким образом гидрофобные (нерастворимые) наночастицы могут способствовать большей гидрофильности поверхности мембран.
3. В Гл. 3 (С.122) приведены коэффициенты диффузии при набухании мембран в метаноле. Очень низкие значения на уровне  $10^{-12}$  см<sup>2</sup>/с явно расходится с данными по кинетике набухания. Требуется уточнение, возможно указаны не те единицы.
4. С.155. «было отмечено отсутствие максимума на кривой, что свидетельствовало об отсутствии большого периода и беспорядка в расположении ламелей». Противоречивое утверждение. По-видимому, исчезновение большого периода при высокой степени сшивания мембран – результат того, что кристаллические ламели вообще перестают существовать, и полимер становится аморфным полностью.

Неточности формулировок:

С. 21, «главные миноры и детерминант симметричной матрицы...», должно быть «детерминанты миноров и симметричной матрицы должны быть положительными».

С. 101, «длина вектора рассеяния» - «модуль вектора рассеяния».

С.109, «межмолекулярные образования» - «надмолекулярные образования».

С.110, приведены размеры ассоциатов, но не уточняется что именно. Радиусы инерции?

С.146, раздел 3.4.1.1. Неясно при каких концентрациях измеряли гидродинамические радиусы молекул фуллеренола и ПВС и агрегатов, что могло зависеть от концентрации, нужна экстраполяция к низким концентрациям.

С.154, пропущено слово «обусловлено уменьшением .... полярных групп».

Указанные недостатки не снижают общий высокий научный уровень диссертации, не влияют на оценку работы как крупного вклада в разработки и исследования мембранных материалов и процессов, развитие новых фундаментальных подходов к их анализу и моделированию.

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.

Член диссертационного совета

доктор физ-мат. наук, заведующий лабораторией

ФГБУ Петербургский институт ядерной физики

им. Б.П. Константинова НИЦ «Курчатовский институт»



Лебедев В.Т.

04 февраля 2020 г.

Подпись руки Лебедева В.Т.  
ЗАВЕРЯЮ  
НАЧАЛЬНИК ОТ ДЕЛА КАДРОВ Зинсвьева А.И.

