

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.

Диссертационная работа Пеньковой Анастасии Владимировны посвящена **актуальному** исследованию в области мембранных технологий, а именно созданию новых полимерных мембран с заданными транспортными свойствами, модифицированных углеродными наночастицами. В работе разработаны три типа мембран: диффузионные, композиционные и пористые из различных полимерных материалов. Транспортные свойства полученных мембран были изучены в двух мембранных процессах: первапорации и ультрафильтрации, отличающихся между собой структурой используемых мембран и механизмом переноса разделяемых веществ. В диссертации показана эффективность применения углеродных наночастиц в качестве модификаторов для всех типов мембран. В процессе модификации были изменены как физико-химические свойства мембранных материалов, так и транспортные.

Диссертационная работа представлена на 317 страницах на русском языке, содержащих 60 таблиц и 93 рисунка, и 296 страницах перевода на английский язык. Диссертация состоит из введения, 4 глав (обзора литературы, методической части, двух глав с описанием и анализом экспериментальных результатов, списка сокращений и списка литературы из 407 наименований). Результаты работы опубликованы в 126 научных работах, из которых 27 статей в рецензируемых журналах (26 статей входят в базы данных Web of Science и Scopus), 93 тезисов докладов на конференциях, 4 патента РФ, 2 главы в книгах (входят в базу данных Scopus).

Первая глава диссертационной работы посвящена обзору литературы, состоящему из восьми частей. В первых четырех частях рассматриваются особенности протекания мембранных процессов, рассматриваются наиболее востребованные мембранные материалы, в том числе, полимерные нанокомпозиты, модифицированные углеродными наночастицами. В пятой части рассматриваются транспортные свойства мембран на основе композитов «полимер-углеродная наночастица» для различных мембранных процессов (газоразделения, первапорации и ультрафильтрации). Шестая часть посвящена полимерным мембранам для первапорационной дегидратации, седьмая – разделению органических метанолсодержащих смесей. В последней части литературного обзора представлены работы по полимерным мембранам, используемым в гибридном процессе «реакция+первапорация», для получения сложных эфиров.

Вторая глава разделена на три раздела. Первый раздел посвящен используемым реактивам и материалам. Во втором разделе подробно описаны методики синтеза композитов (поли-м-фенилизофталамид/углеродные наночастицы, полисульфон/фуллерен, поливинилхлорид/углеродные наночастицы, поливиниловый

спирт/наночастицы, поли(2,6-диметил-1,4-фениленоксид)/фуллерен) и получения мембран на их основе. В третьем разделе описаны методы исследования композитов и мембран.

В третьей главе, которая поделена на 5 разделов, описываются исследования композитов и первапорационных мембран. В первом разделе изучены композиты на основе поли-м-фениленизофталамида (ПА), модифицированного углеродными наночастицами. Представлены новые фундаментальные данные:

- о гидродинамических свойствах композитов ПА/фуллерен и структуре композитов ПА/фуллерен и ПА/углеродные нанотрубки, полученные с помощью спектроскопии комбинационного рассеяния и ядерного магнитного резонанса;
- по морфологии мембран ПА/фуллерен и ПА/углеродные нанотрубки, основанных на данных сканирующей электронной микроскопии (СЭМ);
- по физико-химическим характеристикам мембран ПА/фуллерен и ПА/углеродные нанотрубки (температура стеклования, плотность, свободный объём, углы смачивания водой, метанолу и циклогексану и критическое поверхностное натяжение).

Транспортные свойства разработанных мембран были изучены в процессе первапорации при разделении смесей метанол/метил-трет-бутиловый эфир и метанол/циклогексан для ПА/углеродные нанотрубки и ПА/фуллерен мембран, соответственно.

Во втором разделе этой главы были изучены композиты на основе полисульфон/фуллерен. Структура композитов изучалась с помощью ядерного магнитного резонанса; морфология мембран – с помощью СЭМ; гидрофильно-гидрофобный баланс поверхности мембран был изучен путем измерения углов смачивания водой. Транспортные характеристики мембран на основе полисульфона, модифицированного фуллереном, были изучены в процессе первапорации при разделении смесей этилацетат/вода.

В третьем разделе были изучены композиты поливинилхлорид (ПВХ)/фуллерен и поливинилхлорид (ПВХ)//фуллерен/фуллеренол и мембраны на их основе. Структура композитов ПВХ/фуллерен и ПВХ/фуллерен/фуллеренол была изучена с помощью ИК спектроскопии; морфология мембран на основе композитов – с помощью СЭМ; изменение поверхностных свойств мембраны было изучено путем измерения углов смачивания водой. Транспортные свойства мембран на основе композитов ПВХ/фуллерен и ПВХ/фуллерен/фуллеренол были изучены в процессе первапорации при разделении смеси н-гептан/толуол.

Четвертый раздел третьей главы посвящен композитам поливинилового спирта (ПВС). Для композитов на основе ПВС/фуллеренол были изучены гидродинамические свойства; структура изучалась с помощью ИК-спектроскопии и ядерного магнитного резонанса; морфология мембран была изучена с помощью СЭМ; физико-химические характеристики были описаны посредством определения степени набухания мембран в воде и углов смачивания водой, а также метода малоуглового рентгеновского рассеяния и определения степени кристалличности мембран методом дифракции рентгеновских лучей. Транспортные характеристики мембран на основе композита ПВС/фуллеренол были изучены в процессе первапорации при разделении смеси этанол/вода,

тетрагидрофуран/вода, уксусная кислота/вода, а также многокомпонентных смесей реакции этерификации.

Было разработано два способа сшивания полимерных цепей: физический способ (прогрев при 140°C в течении различного времени) и химический способ (добавление 35 масс.% малеиновой кислоты и прогрев при 110°C в течении 120 минут). Далее для увеличения проницаемости физически сшитых полимерных мембран на основе ПВС/фуллеренол композита в матрицу был введен водорастворимый полимер – хитозан. Структура нового композита ПВС/фуллеренол/хитозан была так же подробно изучена с помощью ИК-спектроскопии и СЭМ. Транспортные свойства мембран на основе ПВС и композитов ПВС/фуллеренол и ПВС/фуллеренол/хитозан были изучены в процессе первапорации при разделении многокомпонентных систем: 73 масс.% н-пропилацетата – 10 масс.% н-пропанола – 17 масс.% воды и 67.7 масс.% н-пропилацетата – 8.18 масс.% н-пропанола – 10.29 масс.% воды – 13.83 масс.% уксусной кислоты.

Далее в диссертационной работе были разработаны и изучены мембраны на основе ПВС и ПВС/фуллеренол композита, модифицированные полиэлектролитами. Объемная модификация проводилась путем добавления поли(аллиламин гидрохлорида) в матрицу ПВС и композита ПВС/фуллеренол, а поверхностная модификация проводилась обработкой плазмой и ионным наслаиванием полиэлектролитов (поли(аллиламин гидрохлорида), поли(натрий 4-стиролсульфонатом). В качестве полиэлектролита так же был выбран хитозан, была проведена объёмная модификация путем смешения ПВС и хитозана и поверхностная модификация путем нанесения полиэлектролитных бислоев. Были подобраны оптимальные полиэлектролитные пары, а также количество полиэлектролитных бислоев. Транспортные свойства мембран были изучены в процессе первапорационной дегидратации при разделении смеси 20 масс.%вода/80 масс.% изопропанол. Было доказано, что полиэлектролитные слои стабильны на поверхности мембран и их толщина остается неизменной в процессе первапорации. Стоит отметить, что транспортные свойства разработанных мембран существенно превышают транспортные свойства коммерческого аналога мембраны «PERVAPTM 1201».

Далее в третьей главе описываются свойства мембран на основе ПВС, модифицированного карбоксифуллереном, который был использован в качестве модификатора и сшивающего агента для поливинилового спирта. Структура разработанных мембран была изучена с помощью метода ядерного магнитного резонанса, ИК-спектроскопии, сканирующей электронной микроскопии, термогравиметрического анализа и измерения краевых углов. Транспортные свойства разработанных мембран были изучены в процессе первапорационного разделения смеси этанол/вода. Свойства мембран были изучены на всем концентрационном диапазоне, так же было исследовано влияние температуры на транспортные свойства мембран и изучена стабильность лучшей мембраны на протяжении 7 дней.

В пятом разделе третьей главы были разработаны композиты поли(2,6-диметил-1,4-фениленоксид)/фуллерен и мембраны на их основе. Структура разработанных композитов была изучена с помощью ЯМР. Морфология мембран была исследована с помощью СЭМ, а физико-химические свойства с помощью измерения плотности мембран флотационным методом (затем данные применялись для расчета свободного объема и коэффицента

молекулярной упаковки), углов смачивания и термогравиметрического анализа. Транспортные свойства мембран были изучены путем первапорационного разделения бинарной смеси этанол/вода и многокомпонентных этерификационных смесей, состоящих из реагентов реакционной смеси при синтезе метилацетата и этилацетата (метанол или этанол, уксусная кислота, вода, метилацетат или этилацетат).

Следует отметить, что для всех первапорационных мембран, кроме мембран на основе композитов поли-м-фенилизофталамида с углеродными наночастицами, помимо диффузионных мембран, были разработаны композиционные мембраны, которые представляют из себя тонкий полимерный слой, нанесенный на пористую подложку. Разработка композиционных мембран позволила увеличить удельную производительность при сохранении высокой селективности мембран.

Четвертая глава диссертационной работы А.В. Пеньковой посвящена исследованию ультрафильтрационных мембран и разделена на 2 части. В первой части были разработаны асимметричные мембраны на основе поли-м-фениленизофталамида и композитов поли-м-фениленизофталамид/углеродные наночастицы. В данной части описано влияние природы углеродных частиц на свойства асимметричных мембран из поли-м-фениленизофталамида. Разработанные асимметричные мембраны были охарактеризованы методом СЭМ и исследованы в ультрафильтрационных экспериментах с использованием низко- и высокомолекулярных веществ. Во второй части были разработаны и исследованы асимметричные мембраны на основе поли(2,6-диметил-1,4-фениленоксида) и композитов поли(2,6-диметил-1,4-фениленоксид)/фуллерен. Морфология разработанных мембран была исследована с помощью СЭМ. Транспортные свойства разработанных мембран были изучены в процессе ультрафильтрации по воде и эстрогену.

На основе изучения текста диссертационной работы можно уверенно заключить, что поставленные в работе **цели** достигнуты, а сформулированные **выводы** обоснованы и отражают **новизну** и **практическую значимость** полученных результатов. Материал изложен ясным языком и легко читается. **Достоверность результатов** и **личный вклад** автора не вызывает сомнений.

Тем не менее, по диссертации могут быть сделаны замечания:

1. Почему стабильность (в течение 1 недели) в разделяемых средах была изучена только для мембран на основе поливинилового спирта, модифицированного карбоксифуллереном (рис.72), а для других разработанных мембран – нет?
2. В диссертации приведен расчет кристалличности мембран, но не приведены рентгенограммы на основании которых произведен расчет (табл. 24, с. 156).
3. По моему мнению, при описании влияния различных вариантов модификации полимерных мембран на морфологию их поверхности недостаточно внимания уделено такому важному параметру, как шероховатость.
4. Некоторые СЭМ-изображения недостаточно контрастны и поэтому мало информативны (например, рис. 53, изображения слева).
5. В русскоязычном варианте в оглавлении отсутствует (пропущен) пункт 3.3.2, правда, в английском варианте диссертации этот пункт присутствует.

Сделанные замечания не затрагивают основные положения и выводы по диссертационной работе и не влияют на ее общую положительную оценку.

Считаю, что 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 химических наук, профессор,
главный научный сотрудник, и.о. заместителя директора по научной работе Федерального государственного бюджетного учреждения науки Ордена Трудового Красного Знамени Института химии силикатов им. И.В. Гребенщикова Российской академии наук (ИХС РАН)

О.А. Шилова

адрес: ИХС РАН, наб. Макарова, 2, 199034, Санкт-Петербург, Россия
тел.: +7 812 325 21 13 (сл.), _7 921 324 41 71 (моб.)
e-mail: olgashilova@bk.ru

07.02.2020

Подпись рук О.А. Шиловой удостоверяю

Директор ИХС РАН

Д.т.н. И.Ю. Кручинина

