

ОТЗЫВ

председателя диссертационного совета на диссертацию Кузьминовой Анны Игоревны на тему: «Оптимизация процессов первапорации и нанофильтрации путем создания новых полимерных мембран, модифицированных металлоорганическими каркасными структурами», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.2. – Аналитическая химия.

Одной из наиболее активно развивающихся областей аналитической химии в настоящее время является разработка новых и усовершенствование существующих методов пробоподготовки, включающих методы разделения и концентрирования. К оптимальным с самых различных точек зрения – экологичности, экономической целесообразности, эффективности, технологической доступности – относятся высокоселективные мембранные методы.

В рассматриваемой диссертационной работе исследованы два таких метода – первапорация и нанофильтрация, которые используются для разделения и концентрирования органических, водных и водно-органических смесей. Методом первапорации можно разделять, концентрировать и фракционировать азеотропные и близкикопящие смеси, смеси термически неустойчивых веществ и изомеров путем избирательного испарения компонентов через мембрану. Нанофильтрация, относящаяся к баромембранным методам, позволяет концентрировать в процессе фильтрации растворов аналиты с размерами частиц, лежащими в интервале 1-10 нм, то есть как ионные (например, тяжелые металлы), так и различные органические компоненты (красители, пестициды, бактерии и др.).

Селективность и производительность мембранных процессов, в первую очередь, зависит от характеристик материалов, используемых для изготовления мембран. В настоящее время возрос интерес к композиционным мембранным материалам со смешанной матрицей, состоящим из полимеров, модифицированных различными (как органическими, так и неорганическими) наполнителями. Правильный подбор модификатора полимерной матрицы позволяет существенно улучшить рабочие характеристики мембран, предназначенных для разделения и концентрирования конкретных классов смесей. Анализ возможностей использования в качестве модификаторов металлоорганических каркасных структур (MOF) для получения новых композиционных мембран с программируемыми транспортными характеристиками, необходимых для оптимизации аналитических методов пробоподготовки, делает диссертационную работу А.И. Кузьминовой, несомненно, **актуальной**.

Автором были получены диффузионные и композиционные первапорационные мембраны на основе поли-м-фениленизофталамида и альгината натрия, для которых в качестве модификаторов использовали металлорганические каркасные структуры Zr-MOFs с удельной поверхностью от 415 до 1100 м²/г. Для получения нанофильтрационных композиционных мембран был использован полимер с внутренней пористостью PIM-1 и металлорганические каркасные структуры MIL-125 и MIL-140A с удельной поверхностью 1565 и 493 м²/г. В качестве подложек для получения различных классов композиционных мембран были выбраны ультрафильтрационная мембрана УПМ-20® из ароматического полисульфонамида на подложке из нетканого лавсана и полипропилена, ультрафильтрационная мембрана из регенерированной целлюлозы и ультрафильтрационная мембрана из полиакрилонитрила. Всего было приготовлено около 30 образцов мембран различного химического состава и морфологии. Для всех полученных мембран были проведены подробные исследования их химической структуры, геометрии поверхности и структуры поперечного среза образцов, физико-химические и транспортные характеристики, а также изучена селективность по отношению к реальным смесям. Необходимо отметить значительный объем исследований, выполненных с привлечением современных экспериментальных методов (электронная микроскопия, ИК-спектроскопия, атомно-силовая микроскопия, ЯМР, термогравиметрический анализ, атомно-эмиссионная спектрометрия с индуктивно связанной плазмой и др.), что обеспечивает **достоверность** полученных результатов и **обоснованность** сделанных в диссертации **выводов**. Проведение большого объема экспериментальных исследований позволило автору решить все поставленные в работе задачи.

Научная новизна работы А.И. Кузьминовой заключается в разработке методов получения новых мембран со смешанной матрицей полимер/металлорганическая каркасная структура с оптимальным соотношением компонентов, что позволило улучшить транспортные характеристики анизотропных нанофильтрационных мембран на ультрафильтрационной подложке и первапорационных мембран различной структуры (диффузионных сшитых и несшитых мембран, анизотропных мембран на ультрафильтрационных подложках). Также впервые получены и проанализированы результаты исследования коэффициентов задержания и концентрирования аналитов для реальных промышленных смесей.

Разработанные высокопроизводительные композиционные мембраны с тонким селективным слоем на основе композитов альгинат натрия/Zr-MOFs и поли-м-фениленизофталамид/Zr-MOFs показали высокую эффективность при концентрировании

изопропилового спирта и толуола в процессе первапорации. Композиционные нанофильтрационные мембраны с тонким селективным слоем на основе композита PIM-1/MOFs (MIL-125 и MIL-140A) позволили при достаточно высокой производительности эффективно концентрировать тяжелые металлы и красители. Полученные результаты, в том числе экспериментальные данные по концентрированию тяжелых металлов, растворенных в сточных водах (Cr, Ni, Zn, Cu, Cd, Fe), и пищевых красителей (альфазурин (E133), желтый «солнечный закат» (E110), очаровательный красный (E129)), подтверждают **практическую значимость** работы А.И. Кузьминовой.

По работе можно сделать следующие замечания.

1. При выборе в качестве объектов исследования тех исходных мембранных материалов, которые затем подвергались модифицированию, автор свой выбор практически не поясняет.
2. Автор пишет об исследовании структуры мембран методами ИК-спектроскопии, ЯМР и рентгеновской дифракции, но на самом деле речь идет о химических связях, характеризующих данный мембранный материал, имеющихся сшитых и несшитых полимерных блоках, степени кристалличности материала и изменениях, вносимых модификатором в эти характеристики. Но это не структура мембранного материала в обычном понимании этого термина, поскольку к собственно структурным параметрам относятся исследованные автором методами сканирующей электронной и атомной силовой микроскопии морфология поверхности и геометрия поперечных сколов мембран.
3. Остается недостаточно объясненным и выбор конкретных пар мембрана – разделяемая смесь, для которых исследовано влияние модифицирования мембранного материала металлоорганическими каркасными структурами на параметры процессов нанофильтрации и первапорации. Можно ли использовать полученные в работе результаты для прогнозирования поведения разработанных композиционных мембранных материалов при концентрировании аналогичных по физико-химическим свойствам аналитов?
4. Почему в 4-6 раз возрастает проницаемость анизотропных мембран типа PIM/УПМ-20 при разбавлении реальной сточной воды? Поток смеси в ячейке идет нормально к поверхности мембраны? Какой рН у исходной сточной воды и разбавленных растворов?
5. С чем связаны разные коэффициенты концентрирования ионов тяжелых металлов при их одинаковой массовой концентрации в смеси? И почему не была взята одинаковая молярная концентрация? Чем можно объяснить минимальные коэффициенты

концентрирования ряда ионов при самом большом разбавлении исходной сточной воды?

6. Плоских игл в структурном, а не технологическом смысле, не бывает. Это пластинки, которые можно рассматривать как аналог двумерной структуры, игла – это некоторый аналог одномерной структуры (как, например, линейная полимерная цепь).

Работа, состоящая из введения, пяти глав (литературный обзор, экспериментальная часть, две главы, посвященные обсуждению полученных результатов для нанофильтрационных и пермеационных мембран, глава, посвященная концентрированию реальных смесей), основных выводов и списка литературы, хорошо написана, литературный обзор – 275 ссылок – полностью отражает современное состояние исследований, относящихся к тематике рассматриваемой диссертации. Полученные результаты в достаточной степени представлены научному сообществу – опубликовано 3 статьи в рецензируемых международных изданиях и 11 тезисов докладов на российских и международных конференциях. Определяющий **личный вклад автора** в представленную работу также является несомненным. Сделанные замечания не снижают общего хорошего впечатления о выполненном диссертационном исследовании.

Диссертация Кузьминовой Анны Игоревны на тему: «Оптимизация процессов пермеации и нанофильтрации путем создания новых полимерных мембран, модифицированных металлоорганическими каркасными структурами» соответствует основным требованиям, установленным Приказом от 19.11.2021 № 11181/1 «О порядке присуждения ученых степеней в Санкт-Петербургском государственном университете», соискатель Кузьмина Анна Игоревна заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.2. – Аналитическая химия. Пункты 9 и 11 указанного Порядка диссертантом не нарушены.

Председатель диссертационного совета,
доктор химических наук, старший
научный сотрудник, профессор,
профессор кафедры коллоидной химии,
Института химии, Санкт-Петербургского государственного
университета



Л.Э. Ермакова
15.03.2022 г.