

ОТЗЫВ

председателя диссертационного совета на диссертацию Ростовцевой Валерии Алексеевны на тему: «Влияние звездообразных модификаторов на физико-химические свойства и транспортные характеристики первапорационных мембран при разделении водно-органических сред», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. – Физическая химия.

Исследования физико-химических основ синтеза новых материалов и физико-химических закономерностей мембранного разделения смесей являются в настоящее время одной из наиболее активно развивающихся областей современной физической химии, поскольку мембранные методы позволяют решать как экологические задачи, так и задачи оптимизации различных производственных процессов.

Рассматриваемая диссертационная работа посвящена изучению первапорационного разделения бинарных водно-органических смесей и четырехкомпонентной смеси, моделирующей процесс этерификации. Селективность и производительность любых процессов мембранного разделения, в первую очередь, определяется характеристиками используемых мембранных материалов, поэтому создание новых типов мембран с заданными свойствами, позволяющими решать конкретные, в том числе технологические, задачи, особенно важна. Разработка научных основ получения гибридных мембран – полимерных мембран, в матрицу которых внедряются различные наполнители (функционализированные наночастицы различной химической природы, макромолекулы заданной структуры), дает возможность получения новых мембранных материалов с улучшенными транспортными и селективными характеристиками, предназначенных для разделения конкретных классов смесей. Анализ возможностей использования звездообразных наполнителей различной структуры и состава (ядро фуллерена C_{60} и привитые к нему лучи полярных и неполярных полимеров) в качестве модификаторов промышленных полимерных матриц делает диссертационную работу В.А. Ростовцевой, безусловно, **актуальной**.

В качестве базовых полимерных матриц были выбраны промышленно выпускаемые полимеры – поли(2,6-диметил-1,4-фениленоксид (ПФО) и поли(м-фениленизофталамид (ПА), в качестве гетеролучевых звездообразных модификаторов (ГЗМ) использовались 3 типа макромолекул: к центру ветвления – фуллерену C_{60} привито 6 неполярных лучей полистирола (ПС) и 6 различных полярных лучей: либо из поли-

трет-бутилметакрилата (ПТБМА), либо из поли-2-винилпиридина (П2ВП), либо из диблоксополимера поли-2-винилпиридин-блок-поли-*трет*-бутилметакрилат (П2ВП–ПТБМА). Были также синтезированы мембраны, содержащие в качестве модификатора ионную жидкость (ИЖ) 1-бутил-3-метилимидазолия бис(трифторметилсульфонил)имид ([BMIM][Tf₂N]), и комплексный модификатор ИЖ+ П2ВП–ПТБМА. Всего в работе было синтезировано 10 типов гибридных мембран с варьируемым содержанием модификаторов различного состава, а также получена композиционная мембрана ПФО(ГМЗ:ИЖ) на подложке из ультрафильтрационной мембраны УПМ-20. Для всех полученных мембран с привлечением широкого круга современных экспериментальных методов (рентгенофазовый анализ, ИК–спектроскопия, термогравиметрический анализ, дифференциально-сканирующая калориметрия, сканирующая электронная микроскопия, измерения углов смачивания и сорбционных характеристик, флотационный метод измерения плотности), были исследованы их структурные и физико-химические параметры, а также транспортные характеристики процессов первапорационного разделения бинарных (этиленгликоль-вода, *n*-пропанол-вода, уксусная кислота-вода, молочная кислота-вода) и четырехкомпонентной (*n*-пропанол + уксусная кислота + пропилацетат + вода) водно-органических смесей. Большой объем выполненных автором разноплановых экспериментальных исследований обеспечивает **достоверность** полученных результатов и **обоснованность** сделанных в диссертации **выводов**.

Научная новизна работы В.А. Ростовцевой заключается в разработке научных основ получения новых гибридных и композиционных мембранных материалов для первапорации водно-органических смесей на основе промышленно выпускаемых полимеров (поли(2,6-диметил-1,4-фениленоксида и поли(м-фениленизофталамида)) путем их модификации двенадцатилучевыми звездообразными макромолекулами с центром ветвления фуллерен C₆₀. Впервые проанализировано влияние типа и количественного содержания звездообразных макромолекул-модификаторов на структуру поверхности мембран, их смачиваемость и поверхностное натяжение, морфологию транспортных каналов, кристалличность, термическую и химическую устойчивость материала, механические характеристики и селективность гибридных мембран, что позволило установить оптимальные составы новых мембранных материалов для первапорационного разделения исследованных типов жидких смесей. Также впервые предложен инновационный комплексный модификатор, состоящий из равных количеств гетеролучевых звездообразных макромолекул и ионной жидкости.

Практическая значимость работы В.А. Ростовцевой заключается в получении достаточно высокопроизводительных гибридных мембран с высокой селективностью, в том числе композиционных, что позволяет оптимизировать процессы обезвоживания промышленно значимых органических соединений – этиленгликоля, *n*-пропанола, уксусной и молочной кислоты. Кроме того установлено, что применение мембраны на основе поли(2,6-диметил-1,4-фениленоксида с модификатором, содержащим поли-2-винилпиридин, приводит к сдвигу равновесия и повышению конверсии при получении сложных эфиров. Важным с практической точки зрения является и вывод о том, что базовая матрица из поли(2,6-диметил-1,4-фениленоксида является оптимальной для модифицирования гетеролучевыми звездообразными макромолекулами.

По работе можно сделать следующие замечания.

1. В диссертационной работе по научной специальности 1.4.4. – Физическая химия все-таки следует писать, что движущей силой процесса диффузии (также как и процесса перапорации) является разность химических потенциалов, а не разность концентраций (стр. 11, 13). Мембраны могут быть асимметричными, но не ассиметричными (стр. 12, дальше автор пишет правильно). Что такое «толщина поверхности»? (стр. 34). Что такое энергия поверхностного натяжения (стр. 110)? В целом можно отметить несколько небрежное отношение автора к русскому языку – например, «проницаемость воды» (стр. 72). Понятно, что речь идет о проницаемости мембраны по отношению к воде.
2. Необходимо пояснить физический смысл величины J_{tot} в уравнении (5).
3. Для исследований углов смачивания использовали воду с поверхностным натяжением 72.4 мН/м и этиловый спирт с поверхностным натяжением 21.4 мН/м (стр. 59) – как определяли эти величины? С чем связано их отличие от табличных значений?
4. По-видимому, автор под сорбционным экспериментом (стр. 60 и далее) понимает исследования степени набухания мембран в различных жидкостях. Во всяком случае, уравнение (11) точно то же самое, что и уравнение для расчета степени набухания полимера. Когда мембраны вынимали из жидкости для взвешивания, как контролировали отсутствие на поверхности «лишней» жидкости, реально не поглощенной мембраной? Обычно определение степени набухания проводят не вынимая образец из жидкости.

5. В каких единицах измеряются концентрации x и y в уравнении (12)? По-видимому, эти величины должны быть безразмерными, поскольку их отнимают от единицы.
6. Каков реальный механизм переноса воды, например, через мембрану на основе полидиметилфениленоксида, поверхность которой водой не смачивается (угол смачивания 89°), в воде мембрана не набухает (в терминологии автора «степень сорбции равна нулю – Таблица 9), но мембрана «предпочтительно проницаема для воды» при первапорации смеси этиленгликоль-вода.
7. Если судить по величинам параметров Гильдебранда, то, поскольку «чем меньше разница в параметрах растворимости полимера и пенетранта $|\Delta\delta|$, тем лучше растворимость этого пенетранта в полимере (стр.83)», то есть *n*-бутанол должен лучше растворяться в мембранах на основе полифениленизофталамида. Казалось бы, степень сорбции (набухания) для *n*-бутанола должна быть больше, чем для воды (даже с учетом разности в плотностях). Однако если посмотреть на результаты, представленные в Таблице 15, мы увидим обратную картину. То есть увеличение параметра Гильдебранда на 9.5 при переходе от мембраны ПФО, набухания которой в воде не наблюдалось, к мембране ПА привело к тому, что ПА мембрана стала набухать в воде лучше, чем в бутаноле? Почему?
8. Очень странный «коэффициент диффузии» (Таблица 15) с размерностью $г/м^2с$. Это уж, скорее, диффузионный поток.

Работа, состоящая из введения, трех глав (литературный обзор, экспериментальная часть, результаты и их обсуждение), выводов и списка цитируемой литературы. Литературный обзор достаточно полно отражает современное состояние исследований, относящихся к тематике диссертации В.А. Ростовцевой – в списке литературы приведены ссылки на 173 источника. Полученные результаты хорошо представлены научному сообществу – опубликовано 6 статей в рецензируемых международных изданиях и 15 тезисов докладов на российских и международных конференциях. **Определяющий личный вклад автора** в планирование и проведение исследований в рамках выполнения диссертационной работы также является несомненным. Сделанные замечания не снижают общего достаточно хорошего впечатления о представленной диссертации.

Диссертация Ростовцевой Валерии Алексеевны на тему: «Влияние звездообразных модификаторов на физико-химические свойства и транспортные характеристики

первапорационных мембран при разделении водно-органических сред» соответствует основным требованиям, установленным Приказом от 19.11.2021 № 11181/1 «О порядке присуждения ученых степеней в Санкт-Петербургском государственном университете», соискатель Ростовцева Валерия Алексеевна заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. – Физическая химия. Пункты 9 и 11 указанного Порядка диссертантом не нарушены.

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



Л.Э. Ермакова
27.09.2022 г.