

ОТЗЫВ

члена 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 научной специальности 1.4.2. Аналитическая химия (химические науки)

В диссертации А.И. Кузьминовой “Оптимизация процессов первапорации и нанофильтрации путем создания новых полимерных мембран, модифицированных металлоорганическими каркасными структурами” разработаны подходы к созданию новых мембран для нанофильтрации и первапорации, которые могут быть использованы для эффективного концентрирования красителей, тяжелых металлов и органических растворителей. Следует отметить, что предложенные в работе полимерные мембраны со смешанной матрицей (МСМ), в которых в качестве мембранного материала используется полимер, а в качестве модификатора неорганический и/или органический наполнитель, в частности, металлоорганические каркасные структуры (MOFs, metal-organic frameworks), в последние годы привлекают особое внимание исследователей. В представленной диссертационной работе А.И. Кузьминовой разработаны способы модификации известных мембранных материалов (альгината натрия, поли-м-фениленизофталамида, полимера с внутренней микропористостью PIM-1) металлоорганическими каркасными структурами. Из разработанных композитов получены диффузионные и композиционные мембраны, исследованы свойства этих мембран и изучены их структурные и транспортные характеристики. С помощью указанных мембран проведено концентрирование тяжелых металлов, пищевых красителей и органических растворителей.

Актуальность темы диссертации

Развитие современных технологий требует создания новых полимерных материалов, которые обладали бы заданным комплексом специфических и эксплуатационных свойств. При этом, как известно, возможности получения новых полимеров ограничиваются ассортиментом и доступностью известных промышленных мономеров. В этом плане поиск и исследование новых модификаторов, перспективных при создании мембранных полимерных материалов с улучшенными характеристиками представляет большой интерес. Для создания материалов, обладающих высокими характеристиками и улучшенной стабильностью, требуются новые подходы, учитывающие общие закономерности взаимосвязи условий получения и химического строения модифицированной полимерной матрицы со свойствами конечного материала. Ранее этим важным вопросам не уделялось достаточного внимания. В плане решения проблемы целенаправленного дизайна новых мембранных материалов, обладающих практически значимыми свойствами, получение ответов на эти вопросы открывает новые широкие перспективы.

Таким образом, диссертация А.И. Кузьминовой, посвященная поиску новых уникальных мембранных материалов на основе полимерных матриц, модифицированных металлоорганическими каркасными структурами и направленная на получение полимерных нанофильтрационных и пермеационных мембран связана с **актуальной проблемой**, решение которой позволит изготавливать новые мембранные материалы с ценными характеристиками.

Научная новизна и достоверность результатов диссертации

Все полученные в диссертационной работе результаты являются новыми, ранее никем не изученными. Научная новизна работы состоит в том, что автором разработаны и изучены пермеационные и

нанофильтрационные мембраны из различных по природе полимеров, модифицированные металлоорганическими каркасными структурами и показано, что введение таких структур в полимерную матрицу приводит к улучшению транспортных характеристик. Автором впервые установлена корреляция структуры разработанных полимерных мембран, модифицированных металлоорганическими каркасными структурами, с их физико-химическими и транспортными свойствами. С помощью разработанных полимерных мембран впервые проведено концентрирование аналитов из реальных смесей и найдены коэффициенты концентрирования.

Достоверность результатов подтверждается их хорошей воспроизводимостью и взаимосогласованностью характеристик базовых соединений, полимеров и полимерных композитов, полученных независимыми физико-химическими методами исследований, а также апробацией результатов работы на всероссийских и международных конференциях.

Практическая значимость работы

Результаты исследования имеют большое практическое значение, которое заключается в перспективности использования разработанных методов для получения новых функциональных материалов с улучшенными транспортными свойствами.

В результате проведенной работы автором получены новые высокоэффективные полимерные первапорационные и нанофильтрационные мембраны, модифицированные металлоорганическими каркасными структурами, для снижения пределов обнаружения аналитов (органических растворителей, тяжелых металлов и красителей). Созданы высокопроизводительные композиционные первапорационные мембраны с тонкими селективными слоями, нанесенными на ультрафильтрационные промышленные подложки из полиакрилонитрила и регенерированной

целлюлозы, соответственно, для эффективного концентрирования изопропилового спирта и толуола в процессе первапорации. Разработаны высокопроизводительные композиционные наночистратационные мембраны с тонкими селективными слоями, нанесенными на ультрачистратационные промышленные подложки из ароматического полисульфонамида, для эффективного концентрирования тяжелых металлов и красителей. Показана возможность практического применения полученных мембран для концентрирования аналитов на примере тяжелых металлов и пищевых красителей.

Диссертация А.И. Кузьминовой "Оптимизация процессов первапорации и наночистратации путем создания новых полимерных мембран, модифицированных металлоорганическими каркасными структурами" изложена на 151 странице машинописного текста и состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, трех глав с обсуждением результатов, выводов, и списка использованной литературы. Работа, включает 13 таблиц, 51 рисунок. Список литературы включает 275 источников.

К основным результатам, полученным в диссертационной работе, следует отнести разработку общей стратегии молекулярного дизайна первапорационных и наночистратационных мембран с помощью введения в полимерные матрицы различных металлоорганических каркасных структур. Такой подход открывает широкие возможности по созданию на основе известных полимеров материалов с заданными транспортными свойствами. А.И. Кузьминовой предложены подходы к получению новых полимерных мембранных материалов с высокой удельной производительностью и коэффициентом концентрирования при разделении растворов пищевых красителей, солей тяжелых металлов, органо-органических и водно-органических смесей. В работе убедительно продемонстрировано, что модификация полимера с внутренней микропористостью PIM-1 металлоорганическими каркасными структурами MIL-125 и MIL-140A приводит к улучшению проницаемости наночистратационных

композиционных мембран при концентрировании ионов тяжелых металлов и пищевых красителей из исходных модельных растворов и реальных смесей. Исследование процесса модификации альгината натрия металлорганическими каркасными структурами показало, что более значимые изменения транспортных характеристик были получены для сшитой композиционной мембраны из альгината натрия, содержащей 15 масс.% UiO-66, по сравнению с диффузионной несшитой мембраной аналогичного состава. Продемонстрирован подход к значительному улучшению транспортных характеристик первапорационных диффузионных и композиционных мембран путем модификации поли-м-фениленизофталамида металлорганическими каркасными структурами Zr-MOFs (UiO-66, UiO-66(NH₂)-УК и UiO-66(NH₂)-ЭДТА).

Работа выполнена в Санкт-Петербургском государственном университете.

Во **введении** к диссертации определена актуальность темы диссертации, научная новизна и практическая значимость, сформулированы цель и задачи работы, обозначены основные научные положения, выносимые на защиту.

В **Обзоре литературы** (1-ая глава) проведено рассмотрение данных по методам разделения и концентрирования в аналитической химии, среди которых важное место занимают мембранные процессы, а именно первапорация и нанофильтрация. Необходимо подчеркнуть, что литературный обзор достаточно подробен, содержит большое количество библиографических ссылок, и суммирует имеющиеся достижения в области получения и исследования мембран со смешанной матрицей «полимер-металлорганические каркасные структуры». В обзоре литературы автор подробно останавливается на полимерных мембранах для дегидратации изопропанола и мембранах для разделения смеси метанол/толуол. Особое внимание уделено вопросам, связанным с полимерными мембранами для разделения и концентрирования тяжелых металлов и красителей.

В “Экспериментальной части” (глава 2) подробно представлены основные инструментальные методы исследования, приведены методики очистки основных реагентов и растворителей, методики приготовления модельных растворов, методика приготовления композитов и мембран на их основе.

Основные результаты, полученные автором, изложены в главах 3-5 диссертационной работы, состоящих из связанных между собой подразделов. Необходимо отметить, что при выполнении диссертационной работы А.И. Кузьминовой удалось получить ряд результатов, важных как для развития фундаментальных научных представлений о взаимосвязи химического строения полимеров и металлосодержащих модификаторов с транспортными свойствами, так и ценных в практическом отношении рекомендаций по оценке свойств характеристик полимерных мембран. К числу основных достижений автора следует отнести разработку перспективных методов получения первапорационных мембран из гомополимеров и их композитов с металлорганическими каркасными структурами. Автором приготовлены и исследованы первапорационные мембраны из альгината натрия и поли-м-фениленизофталамида, а также нанофильтрационные мембраны из полимера с внутренней микропористостью Р1М-1 и их композитов. Большой интерес представляет раздел работы, посвященный концентрированию тяжелых металлов из неочищенной сточной воды и концентрированию пищевых красителей.

В результате проделанной работы А.И. Кузьминовой выявлены фундаментальные взаимосвязи между химической структурой, морфологией и свойствами полимерных мембранных материалов, обладающих высокими транспортными характеристиками и являющимися перспективными для мембранных технологий. Необходимо отметить, что используемые автором диссертации современные подходы к исследованию структуры и свойств полимерных материалов обуславливают надежность полученных результатов и правомерность сделанных автором выводов.

В целом работа выполнена на базе большого экспериментального материала, на высоком научном уровне. В представленной работе А.И. Кузьминова продемонстрировала способность к проведению серьезных научных исследований в области полимерной химии, а также к анализу физико-химических зависимостей при интерпретации научных результатов. Совокупность результатов, полученных с помощью использованных в работе различных экспериментальных методов, позволила А.И. Кузьминовой сформировать вполне логичное и законченное, на данном этапе, исследование.

По диссертации А.И. Кузьминовой следует сделать следующие замечания:

1. На стр. 46 автор отмечает, что при приготовлении диффузионных мембран из 8 масс.% раствора поли-м-фениленизофталамида (ПА) была получена полимерная пленка толщиной $\sim 50 \pm 5$ мкм. В то же время при приготовлении композиционных мембран из 5 масс.% раствор ПА толщина селективного слоя, измеренная с помощью метода сканирующей электронной микроскопии, составляла $1,5 \pm 0,3$ нм. Автору следует объяснить, каким образом удалось получить сверхтонкий полимерный слой без предварительного многократного разбавления исходного раствора.
2. Автору следует пояснить, почему в случае мембран на основе альгината натрия лучшими транспортными свойствами обладала сшитая диффузионная мембрана, модифицированная 15 масс.% $UiO-66$ (АН+ $UiO-66(15\%)$) (стр. 98), а в случае мембран на основе поли-м-фениленизофталамида лучшими транспортными свойствами обладала мембрана, модифицированная 15 масс.% $UiO-66(NH_2)$ -ЭДТА (стр. 110), т.е. содержащая модификатор с аминогруппой и ЭДТА.
3. В диссертации отсутствует список сокращений, что создает значительные затруднения при чтении работы.

Необходимо подчеркнуть, что сделанные замечания носят редакционный или дискуссионный характер и не отражаются на общей

высокой оценке работы. В целом работа производит хорошее впечатление, поскольку содержит элементы существенной научной новизны. Выводы полностью соответствуют содержанию работы и полученным результатам.

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

Член диссертационного совета,
Федеральное государственное бюджетное
Учреждение науки Институт высокомолекулярных
соединений Российской академии наук,
199004 Санкт-Петербург, Большой пр. 31,
ведущий научный сотрудник
лаборатории полимерных наноматериалов
и композиций для оптических сред,

доктор химических наук, доцент

Тел. +7-812-3235025

Дата

