

## ОТЗЫВ

члена 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

Диссертация Ростовцевой В.А. “Влияние звездообразных модификаторов на физико-химические свойства и транспортные характеристики первапорационных мембран при разделении водно-органических сред” посвящена разработке и исследованию транспортных свойств новых гибридных мембран, содержащих звездообразные модификаторы с привитыми лучами разной природы, для оптимизации процессов разделения водно-органических смесей методом первапорации. **Актуальность** работы связана с необходимостью создания новых эффективных мембранных материалов путем направленного изменения их характеристик для расширения областей применения мембранных методов разделения. Задача разработки гибридных мембран, содержащих звездообразные макромолекулы различного состава, и изучение влияния их химической природы, структуры и количественного содержания в полимерной матрице на морфологию, механические, сорбционные и транспортные свойства мембран на основе коммерчески доступных полимеров имеет **как теоретическую, так и практическую значимость**.

**Научная новизна** работы заключается в том, что был впервые разработан подход к получению полимерных мембран путем их модификации двенадцатилучевыми звездообразными макромолекулами с центром ветвления фуллерен C<sub>60</sub>, установлено влияние звездообразных макромолекул на физико-химические свойства мембран на основе поли-*m*-фениленизофтalamида и полифениленоксида. Впервые для формирования гибридных мембран получен инновационный комплексный модификатор, состоящий из равных количеств гетеролучевых звездообразных макромолекул и ионной жидкости.

Диссертационная работа изложена на 129 страницах и содержит 43 рисунка и 23 таблицы. Состоит из введения, трех глав (литературного обзора,

экспериментальной части, результатов и обсуждения), выводов, списка используемой литературы (173 наименования) и списка сокращений. Работа выглядит как хорошо структурированное законченное научное исследование.

Во **введении** автор отмечает актуальность, научную новизну и практическую значимость работы, представляет цели и задачи исследования, личный вклад автора и аprobацию работы. Положения, выносимые на защиту, изложены логично и ясно. В **первой главе** детально представлено описание современных исследований в области разработки гибридных мембран для первапорации, и их применение для решения актуальных технологических задач – разделение бинарных водно-органических смесей и проведение гибридных процессов «реакция + первапорация». Подходы к подбору мембранных материалов для оптимизации первапорационного разделения бинарных смесей рассмотрены на примере систем вода/этиленгликоль, вода/n-бутанол, вода/молочная кислота, вода/уксусная кислота. Обоснована актуальность и показаны возможности регулирования транспортных свойств мембран путем введения звездообразных макромолекул в полимерную матрицу. **Вторая глава** посвящена детальному описанию методик получения плотных и композиционных первапорационных мембран, а также применяемых в ходе исследований экспериментальных методов для характеризации свойств материалов. В **третьей главе** описаны полученные результаты по исследованию физико-химических и транспортных параметров объектов исследования. Впервые выявлено влияние природы полимерных лучей (полистирол, поли-2-винилпиридин, поли-*трет*-бутилметакрилат, сополимер поли-2-винилпиридин-блок-поли-*трет*-бутилметакрилата) на физические и транспортные свойства мембран в процессах первапорации. Так, было показано, что модификация плотных мембран звездообразными модификаторами приводит к увеличению общей удельной производительности и значительному возрастанию фактора разделения при первапорации водно-органических смесей: вода/этиленгликоль, вода/уксусная кислота, вода/n-бутанол, а также в ходе дегидратации 4-хкомпонентной системы n-пропанол/уксусная кислота/пропилацетат/вода. Особого внимания заслуживает часть диссертации, посвященная формированию гибридных мембран на основе инновационного комплексного модификатора, состоящего из равных количеств гетеролучевых звездообразных макромолекул и ионной жидкости. Такой подход

способствовал решению проблемы стабилизации ионной жидкости в полимерной матрице и позволил сочетать преимущества обоих компонентов модификатора, что привело к улучшению разделительных свойств гибридных мембран в процессе очистки молочной кислоты от примесей воды. **Выводы** в полной мере отражают результаты и соответствуют поставленным целям и задачам. Результаты исследования имеют **практическое значение**, связанное с усовершенствованием транспортных свойств при обезвоживании органических растворителей в процессе первапорации.

Работа выполнена на хорошем профессиональном уровне, получен большой массив данных с использованием современных методик и оборудования (метод рентгенофазового анализа, сканирующая электронная микроскопия, термогравиметрический анализ, дифференциальная сканирующая калориметрия, метод лежащей капли для измерения углов смачивания, флотационный метод измерения плотности, иммерсионный метод для измерения сорбции, вакуумная первапорация), что указывает на **достоверность результатов и обоснованность сделанных выводов**. **Личный вклад** автора заключается в активном участии в постановке задач и планировании работы, в непосредственном проведении исследований по разработке методики приготовления мембран, изучению физико-химических и транспортных свойств объектов, в обработке и анализе полученных результатов, в подготовке публикаций по результатам исследования. Диссертационное исследование прошло необходимую **апробацию**, результаты были представлены на международных и всероссийских конференциях (15 тезисов), а также опубликованы 6 статей в рецензируемых изданиях (4 из них опубликованы в журналах Q1). Также работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (грант № 18–79–10116 «Новые мембранные материалы для концентрирования биоспиртов, а также очистки и регенерации промышленно значимых растворителей», 2018–2023 и грант № 16–13–10164–П «Полимерные мембранны на основе полигетероариленов для разделения жидких и газовых смесей», 2018–2020) и Российской фонда фундаментальных исследований (грант № 19–33–90048\_аспиранты «Диффузионные мембранны на основе полимерных композитов с внедрением новых неорганических модификаторов для процессов концентрирования и очистки промышленно значимых веществ», 2019–2021).

Вместе с тем, к диссертации возник **ряд вопросов и замечаний**:

1. В Таблице 16, где сравниваются транспортные свойства новых мембран с литературными данными, нет сведений о температуре проведения процессов первапорации смеси вода/н-бутанол для данных, взятых из литературных источников.

2. Для более полной оценки свойств гибридных мембран следовало привести физические характеристики звездообразных модификаторов.

3. В ходе работы были приготовлены мембранны с концентрацией модификаторов до 5 масс.%. Показано, что такая концентрация является оптимальной для повышения эффективности разделительного процесса. Однако, из диссертации остается неясно, проводились ли исследования с большей концентрацией модификатора в полимерной матрице?

4. Происходит ли взаимодействие между матричными полимерами и модификаторами? Влияет ли это на равномерность распределения добавки в полимерной матрице?

5. Автор, приводя обоснованные выводы, не делает заключений о возможности использования полученных результатов для прогнозирования поведения подобных мембран при разделении других водно-органических смесей или органических смесей.

Наличие вопросов и замечаний не влияют на общую положительную оценку работы, которая выполнена на высоком уровне. Результаты работы, несомненно, имеют большое значение для развития мембранных технологий как с фундаментальной, так и с прикладной точки зрения.

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 заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия. Пункты 9 и 11 указанного Порядка диссертантом не нарушены.

Член диссертационного совета,  
Доктор химических наук,  
Профессор кафедры аналитической химии  
Института Химии  
Санкт-Петербургского государственного университета



А.В. Пенькова

06 октября 2022 г.