



УТВЕРЖДАЮ

Директор по науке и инновациям


М.Ю. Грязнов

20 10 2023 г.

М.П.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского»

на диссертацию Отвагиной Ксении Владимировны «Полимерные ионные жидкости и их природные аналоги в синтезе мембранных материалов для диффузионных процессов» на соискание ученой степени кандидата наук по научной специальности 1.4.7 Высокомолекулярные соединения

Диссертация выполнена в НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКОМ ИНСТИТУТЕ ХИМИИ ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского».

В 2016 г. соискатель ученой степени окончил магистратуру ФГАОУ ВО «Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского» по специальности 04.04.01 Химия.

В период с 01.10.2016 по 18.02.2021 обучается в аспирантуре. Справка об обучении и удостоверение о сдаче кандидатских экзаменов от 17.10.2023 г. № 15.1-15-675 выдана ФГАОУ ВО «Национальный государственный технический университет им. Р.Е. Алексеева» и о сдаче кандидатского экзамена по специальности от 12.10.2023 №087/81 выдана ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского».

В период подготовки диссертации Отвагина Ксения Владимировна работала в НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКОМ ИНСТИТУТЕ ХИМИИ ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского» в должности младший научный сотрудник.

Научный руководитель Казарина Ольга Викторовна, к.х.н., заведующий лабораторией «Ионных соединений» Новомосковский институт (филиал) ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева» (г. Новомосковск).

Диссертация обсуждалась на научном семинаре НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКОГО ИНСТИТУТА ХИМИИ ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского», протокол № 1 от 17.10.2023.

По итогам обсуждения принято следующее заключение:

Диссертация Отвагиной Ксении Владимировны «Полимерные ионные жидкости и их природные аналоги в синтезе мембранных материалов для диффузионных процессов» представляет собой целостное систематическое исследование влияния состава и строения полиэлектролитов на транспортные и физико-химические свойства мембранных материалов на их основе, которая полностью соответствует требованиям п. 9-14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24 сентября 2013 г.

Цель работы состояла в синтезе ряда полимерных ионных жидкостей и их аналогов на основе сополимеров хитозана с виниловыми мономерами и установление связи состава и строения синтезированных полиэлектролитов с эксплуатационными и транспортными свойствами мембранных материалов на их основе в диффузионных процессах – газоразделении и первапорации.

Актуальность. Органические ионные соединения – ионные жидкости и их полимерные аналоги – в последние годы интенсивно исследуются в качестве основы для создания мембранных материалов для выделения кислых газов из газовых смесей и полярных компонентов жидких смесей в процессе первапорации.

Полимерные ионные жидкости (ПИЖ) – класс полиэлектролитов, элементарным звеном которых является ионная жидкость (ИЖ), совмещают в себе свойства низкомолекулярных органических ионных соединений и полимерной природы вещества. Некоторые уникальные свойства ИЖ, как, например, способность селективно взаимодействовать с углекислым газом (CO_2) и обратимо связывать его, присуща и ПИЖ. В то же время, ПИЖ возможно перерабатывать, применяя традиционные методы полимерной химии, с получением различных функциональных материалов. Возможность создания материалов различной морфологии на основе соединений, которые находятся в ионизированном состоянии, не зависимо от присутствия растворителя, значительно расширяет горизонты применения ИЖ. Так, например, ИЖ, имеющие ограниченное применение в мембранных технологиях для выделения кислых газов из-за нестабильности мембран при высоких давлениях, могут успешно применяться в полимеризованном виде или в виде ионного геля в комплексе с высокомолекулярным полиэлектролитом. Однако для ПИЖ также характерен ряд недостатков, связанных с их синтетическим происхождением. Прежде всего, это получение ПИЖ из не возобновляемого источника сырья, а также сложность безопасной утилизации.

Альтернативой ПИЖ являются природные полиэлектролиты. Ацетат хитозана, образующийся при растворении хитозана в растворе уксусной кислоты, является аналогом синтетических ПИЖ, содержащих в элементарном звене аммонийный катион. Кроме того, высокая термическая стабильность хитозана, а также способность к пленкообразованию и биодеструкции делает его наиболее привлекательным возобновляемым сырьем для синтеза мембранных материалов аналогичных, и даже превосходящих по свойствам, синтетические ПИЖ.

Научная новизна. Создан метод качественной оценки *in situ* взаимодействия полимерных матриц с CO_2 методом АТР-ИК-спектроскопии. Установлено, что определяющую роль при взаимодействии CO_2 с катионными ПИЖ играет природа противоиона. Впервые проведено систематическое исследование влияния состава ПИЖ на основе поливинилбензил хлорида, а именно природы поликатиона и природы аниона, на их физико-химические и транспортные свойства в процессе выделения CO_2 из газовых смесей. Установлено влияние состава и структуры сополимеров хитозана с виниловыми мономерами на морфологические, эксплуатационные и транспортные характеристики мембранных материалов на их основе в процессе выделения CO_2 из газовых смесей. Получены мембраны со смешанной матрицей с ИЖ с высокой проницаемостью (400 Баррер) и селективностью $\text{CO}_2/\text{N}_2 = 4,2$. Впервые получены и охарактеризованы в процессе первапорационного осушения ТГФ композиционные мембраны на основе блок-сополимеров хитозана с виниловыми мономерами. Установлена связь состава сополимера с его транспортными характеристиками. Получены мембраны с высоким фактором разделения ($\beta = 1487$) и удельной производительностью ($0,202 \text{ кг/м}^2\text{ч}$) в процессе первапорационного осушения азеотропной смеси ТГФ с водой.

Практическая ценность выполненной работы. Показана возможность синтеза ПИЖ различного состава из прекурсора поливинилбензил хлорида с высокими степенями превращения полимерного прекурсора. Создан метод качественной оценки взаимодействия углекислого газа с полимерными матрицами с применением АТР-ИК-

спектроскопии. Разработаны подходы к синтезу мембранных материалов на основе органических ионных соединений с различной морфологией. Установлена связь состава и строения полиэлектролита с его физико-химическими, теплофизическими, физико-механическими свойствами и транспортными свойствами. Полученные мембранные материалы на основе сополимеров хитозана с виниловыми мономерами обладают превосходящими аналоги транспортными свойствами. Полученные в результате диссертационного исследования закономерности могут использоваться для синтеза новых функциональных полимерных материалов с заданными свойствами на основе синтетических полиэлектролитов и их природных аналогов для применения в качестве высокоэффективных мембранных материалов в диффузионных мембранных процессах.

Достоверность полученных результатов подтверждается их воспроизводимостью, использованием современных физико-химических методов исследования (Спектроскопии ядерного магнитного резонанса, кондуктометрического титрования, гель-проникающей хроматографии, сканирующей электронной микроскопии, атомно-силовой микроскопии, термогравиметрического анализа и дифференциальной сканирующей калориметрии, малоуглового рентгеновского рассеяния), а также согласием экспериментальных результатов с полученными в других научных группах.

Соответствие содержания диссертации паспорту научной специальности

Выполненное Отвагиной К.В. диссертационное исследование соответствует 4. «Химические превращения полимеров – внутримолекулярные и полимераналоговые, их следствия. Химическая и физическая деструкция полимеров и композитов на их основе, старение и стабилизация полимеров и композиционных материалов», 8. «Усовершенствование существующих и разработка новых методов изучения строения, физико-химических свойств полимеров в конденсированном состоянии и других свойств, связанных с условиями их эксплуатации», 9. «Целенаправленная разработка полимерных материалов с новыми функциями и интеллектуальных структур с их применением, обладающих характеристиками, определяющими области их использования в заинтересованных отраслях науки и техники» паспорта специальности 1.4.7 Высокомолекулярные соединения.

Автором подготовлен оригинальный текст диссертации, состоящий из введения, 3 глав, выводов, списка принятых сокращений, списка опубликованных работ по теме диссертации и списка цитируемой литературы.

Результаты исследований изложены в 5-ти статьях, опубликованных в международных рецензируемых журналах, входящих в список ВАК и 8-ми тезисах конференций:

Статьи в журналах:

1. **Otvagina K.V.**, Mochalova A.E., Sazanova T.S., Petukhov A.N., Moskvichev A.A., Vorotyntsev A.V., Afonso C.A.M., Vorotyntsev I.V. Preparation and characterization of facilitated transport membranes composed of chitosan-styrene and chitosan-acrylonitrile copolymers modified by methylimidazolium based ionic liquids for CO₂ separation from CH₄ and N₂, *Membranes*, 2016, V. 6 (2), 31A.

2. **Otvagina K.V.**, Penkova A.V., Dmitrenko M.E., Kuzminova A.I., Sazanova T.S., Vorotyntsev A.V., Vorotyntsev I.V. Novel composite membranes based on chitosan copolymers with polyacrylonitrile and polystyrene: physicochemical properties and application for pervaporation dehydration of tetrahydrofuran, *Membranes*, 2019, V. 9, 3.

3. **Otvagina K.V.**, A.A. Maslov, D.G. Fukina, A.N. Petukhov, Y.B. Malysheva, A.V. Vorotyntsev, T.S. Sazanova, A.A. Atlaskin, A.A. Kapinos, A.V. Barysheva, S.S. Suvorov, I.D. Zanozin, E.S. Dokin, I.V. Vorotyntsev O.V. Kazarina. The influence of polycation and counter-anion nature on the properties of poly(ionic liquid)-based membranes for CO₂ separation, *Membranes*, 2023, V. 13, 6.

4. Sazanova T.S., **Otvagina K.V.**, Vorotyntsev I.V. The contributions of supramolecular organization to mechanical properties of chitosan and chitosan copolymers with synthetic

polymers according to atomic force microscopy, Polymer Testing, 2018, 68, pp. 350-358.

5. **Отвагина К.В.**, Мочалова А.Е., Москвичев А.А., Сазанова Т.С., Воротынцев А.В., Воротынцев И.В. Изучение структурных и теплофизических свойств мембранных материалов на основе сополимеров хитозана и ионных жидкостей, Известия Уфимского научного центра РАН, 2018, Т. 3. № 2. С. 88-94.

Все опубликованные работы выполнены в соавторстве и в совокупности полно и представительно отражают основное содержание диссертационной работы. Не менее 80% полученных научных результатов диссертации уже опубликовано.

Оригинальность текста диссертации по результатам проверки на предмет неправомерных заимствований в программе «Антиплагиат» составляет 84.63%.

Диссертация Отвагиной Ксении Владимировны «Полимерные ионные жидкости и их природные аналоги в синтезе мембранных материалов для диффузионных процессов» рекомендуется к защите на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.7 Высокомолекулярные соединения.

Присутствовало на заседании:

Всего: 21 чел.,
из них 6 докторов наук, 11 кандидатов наук.

Результаты голосования:

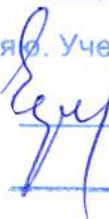
«за» - 21 чел.,
«против» - 0 чел.,
«воздержалось» - 0 чел.

Протокол № 1 от 17.10.2023



Петухов Антон Николаевич
кандидат химических наук, доцент,
старший научный сотрудник научно-
исследовательской лаборатории
инженерной химии НИИ Химии ННГУ им.
Н.И.Лобачевского, г. Нижний Новгород, пр.
Гагарина 23, 603096.
+7 (906) 357 84 03, antopetukhov@gmail.com

Подпись Лешукова А.М.
Заведующий. Ученый секретарь ННГУ


Л.Ю. Черномор
Тел. 462-30-21

