

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА
РХТУ.2.6.05 РХТУ им. Д.И. Менделеева
по диссертации на соискание ученой степени кандидата наук

аттестационное дело № 34/23
решение диссертационного совета
от 22 декабря 2023 г. № 14

О присуждении ученой степени кандидата технических наук Отвагиной Ксении Владимировне, представившей диссертационную работу на тему «Полимерные ионные жидкости и их природные аналоги в синтезе мембранных материалов для диффузионных процессов» по научной специальности 1.4.7. Высокмолекулярные соединения.

Диссертация принята к защите 20 ноября 2023 г., протокол № 10 диссертационным советом РХТУ.2.6.05 при федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева» (РХТУ им. Д.И. Менделеева).

Состав диссертационного совета утвержден в количестве 15 человек приказом и.о. ректора РХТУ им. Д.И. Менделеева № 185А от «25» мая 2022 г.

Соискатель Отвагина Ксения Владимировна 1992 года рождения, в 2016 году с отличием окончила магистратуру по направлению 04.04.01. Химия в федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования «Национальном исследовательском Нижегородском государственном университете им. Н.И. Лобачевского» (ННГУ им. Н.И. Лобачевского), диплом номер 105204 0000688.

С 2016 по 2021 год являлась аспирантом в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Нижегородского государственного технического университета им. Р.Е. Алексеева», диплом номер 105205 0013915.

Соискатель с 2022 года по настоящее время работает в научно-исследовательском институте химии ННГУ им. Н.И. Лобачевского в должности младшего научного сотрудника.

Диссертация выполнена в «Лаборатории технологии получения веществ электронной чистоты» в научно-исследовательском институте химии ННГУ им. Н.И. Лобачевского.

Научный руководитель кандидат химических наук, Казарина Ольга Викторовна, заведующий лабораторией «Ионных соединений» Новомосковский институт РХТУ им. Д.И. Менделеева, старший научный сотрудник ННГУ им. Н.И. Лобачевского.

Официальные оппоненты:

доктор химических наук, Ширшин Константин Викторович, заместитель генерального директора по научным исследованиям и разработкам общества с ограниченной ответственностью «Компания Хома»;

кандидат химических наук, Грушевенко Евгения Александровна, старший научный сотрудник Федерального бюджетного учреждения науки Ордена Трудового Красного

Знамени Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук.

Ведущая организация:

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Казанский национальный исследовательский технологический университет» (КНИТУ).

Основные положения и выводы диссертационного исследования в полной мере изложены в 9 научных работах, опубликованных соискателем, в том числе в 4 статьях в изданиях, индексируемых в известных базах данных Scopus и РИНЦ. Общий объем публикаций составляет 77 страниц. Все публикации выполнены в соавторстве, личный вклад соискателя (от 70 до 90%) состоит в анализе литературы, получении и анализе экспериментальных данных, обработке результатов, написании работы. Соискателем опубликовано 5 работ в материалах международных и российских конференций. В диссертации отсутствуют недостоверные сведения об опубликованных соискателем работах.

Наиболее значимые работы по теме диссертации:

1. Otvagina K.V. The influence of polycation and counter-anion nature on the properties of poly(ionic liquid)-based membranes for CO₂ separation/ K.V. Otvagina, 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 // *Membranes*. – 2023. – V. 13. – Is. 6. (Scopus, Web of Science)
2. Otvagina K.V. Novel composite membranes based on chitosan copolymers with polyacrylonitrile and polystyrene: physicochemical properties and application for pervaporation dehydration of tetrahydrofuran/ K.V. Otvagina, A.V. Penkova, M.E. Dmitrenko, A.I. Kuzminova, T.S. Sazanova, A.V. Vorotyntsev, I.V. Vorotyntsev // *Membranes*. – 2019. – V. 9. – Is. 3. (Scopus, Web of Science).
3. Sazanova T.S. The contributions of supramolecular organization to mechanical properties of chitosan and chitosan copolymers with synthetic polymers according to atomic force microscopy/ T.S. Sazanova, K.V. Otvagina, I.V. Vorotyntsev // *Polymer Testing*. – 2018. – Is. 68. – pp. 350-358. (Scopus, Web of Science)
4. Отвагина К.В. Изучение структурных и теплофизических свойств мембранных материалов на основе сополимеров хитозана и ионных жидкостей/ К.В. Отвагина, А.Е. Мочалова, А.А. Москвичев, Т.С. Сазанова, А.В. Воротынцев, И.В. Воротынцев // *Известия Уфимского научного центра РАН*. – 2018. – Т. 3. – № 2. – С. 88-94. (РИНЦ)
5. Otvagina K.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/ K.V. Otvagina, A.E. Mochalova, T.S. Sazanova, A.N. Petukhov, A.A. Moskvichev, A.V. Vorotyntsev, C.A.M. Afonso, I.V. Vorotyntsev // *Membranes*. – 2016. – V. 6 (2). – Is. 31A. (Scopus, Web of Science)

На автореферат поступило 4 отзыва, все положительные.

В отзывах указано, что представленная работа имеет высокий теоретический и экспериментальный уровень, а также большое научное и практическое значение, по своей новизне и актуальности соответствует требованиям Положения о порядке присуждения ученых степеней в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования РХТУ им. Д.И. Менделеева (Приказ от 14.09.2023 № 103 ОД), предъявляемым к кандидатским диссертациям и специальности 1.4.7. Высокомолекулярные соединения.

В отзыве кандидата химических наук, заведующего лабораторией органического синтеза на основе растительного сырья ФГБУН Института металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева Российской академии наук Морозова Александра Геннадьевича в качестве замечания отмечен ряд опечаток в автореферате диссертации в разделе «Заключение».

В отзыве кандидата технических наук, ведущего научного сотрудника кафедры физической и коллоидной химии в федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования «Российский государственный университет нефти и газа (национальный исследовательский университет) имени И.М. Губкина» Семенова Антона Павловича сформулирован следующий вопрос после ознакомления с авторефератом диссертации: Проводилось ли сравнение транспортных свойств для полученных соединений с известными из литературных источников?

В отзыве кандидата химических наук, доцента, доцента кафедры органической химии в ННГУ им. Н.И. Лобачевского Кузнецовой Юлии Леонидовны сформулированы следующие вопросы: Каким образом связано строение амина и агента анионного обмена со степенью функционализации и степенью замещения аниона соответственно? Какой механизм образования сополимера? Почему в одних случаях образуются привитые, а в других – блок-сополимеры?

В отзыве доктора химических наук, директора центра кристаллохимии и структурного анализа в федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования «Российский университет дружбы народов имени Патриса Лумумбы» Цховребова Александра нет замечаний.

Выбор официальных оппонентов и ведущей организации обоснован областью их научных интересов и наличием большого числа публикаций в ведущих рецензируемых изданиях в области синтеза высокомолекулярных соединений, изучения их свойств и получения полимерных материалов на их основе по тематике диссертационной работы, что позволяет им определить научную и практическую значимость представленной диссертации. Все отзывы оппонентов положительные. В отзывах указывается, что диссертация имеет высокий теоретический и экспериментальный уровень, а также большое научное и

практическое значение, по своей новизне и актуальности соответствует требованиям Положения о порядке присуждения ученых степеней в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования РХТУ им. Д.И. Менделеева (Приказ от 14.09.2023 № 103 ОД) и специальности 1.4.7. Высокмолекулярные соединения.

В отзыве официального оппонента доктора химических наук, заместителя генерального директора по научным исследованиям и разработкам ООО «Компания Хома» Ширшина Константина в качестве замечаний сформулированы следующие положения: 1. В разделе научная новизна, п. 1, далее на стр. 5 в разделе о теоретической и практической значимости работы и далее еще в ряде разделов автор диссертации пишет о создании метода качественной оценки *in situ* взаимодействия полимерных матриц с CO₂ с ПИЖ методом АTR-ИК-спектроскопии. По сути автор фиксирует сигнал ассиметричных валентных колебаний связи O=C=O и его небольшое смещение в зависимости от природы полииона, что вполне естественно. И даже использование в процессе записи спектров некой приставки для измерительного прибора не является критерием создания метода. 2. На стр. 72 автор диссертации пишет, что получение привитых и блок сополимеров хитозана с акрилонитрилом или стиролом было доказано методом ИК-спектроскопии. Делать такой вывод основываясь только на появлении в спектре сигналов нитрильной группы или сигналов ароматического кольца некорректно. И здесь же – гомополимеры отмывались от полученной смеси полимеров, но не указывается как контролировали степень отмывки? 3. На странице 61 диссертации основываясь на высоких температурах разложения ПИЖ, автор заключает, что мембраны такой природы можно использовать для очистки газов при повышенных температурах. Это не совсем так. По одной лишь температуре разложения полимеров нельзя делать выводы о пригодности полимеров к эксплуатации в определенных условиях. Для этого обычно используют данные по термостойкости (это как раз эксплуатационный параметр, как правило привязанный к какому-то свойству материала). 4. Говоря о практической значимости работы, стоило бы рассмотреть вопрос о технологичности получения представленных в работе мембран в сравнении с используемыми в промышленности в настоящее время, или их пока нет? И насколько реальна могла бы быть их замена на разработанные автором? 5. В работе встречается достаточно большое количество опечаток.

В отзыве официального оппонента кандидата химических наук, старшего научного сотрудника Федерального бюджетного учреждения науки Ордена Трудового Красного Знамени Института нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук. Грушевенко Евгении Александровны в качестве замечаний сформулированы следующие положения: 1. В работе автор получает композиционные мембраны с тонкими селективными слоями на основе ПИЖ и сополимеров хитозана. Однако, при приведении транспортных свойств в тексте работы автор использует термин «коэффициент проницаемости», который

является величиной нормированной на толщину селективного слоя. Такая замена не совсем корректна. Было бы правомернее рассчитывать величину проницаемости, которая бы позволила, в том числе, оценить производительность мембраны как изделия. 2. В работе автор делает большой акцент на биоразлагаемость хитозана, однако сохраняется ли такое свойство полимера после сополимеризации с полиакрилонитрилом и полистиролом? 3. Работа содержит некоторые терминологические неточности и опечатки. Например, термин «мембраны со смешанной матрицей» является дословным переводом с английского языка, в русскоязычной литературе принят термин «гибридные мембраны». На стр. 101 заключения содержится большое количество опечаток.

В отзыве ведущей организации КНИТУ в качестве замечаний сформулированы следующие положения: 1. В тексте диссертации автор упоминает, в частности в п. 3.1.2 (стр 60) и п. 3.1.3. (стр 64), о связи транспортных свойств синтезированных полиэлектролитов со свободным объемом, однако, в диссертации отсутствуют данные об измерении свободного объема в полимерных мембранах на основе синтезированных полиэлектролитов. 2. В п. 3.1.2. (стр. 57-59, таб. 7 рис. 23) диссертации автор отмечает наличие «синего» и «красного» сдвига сигнала валентных асимметричных колебаний $O=C=O$ в зависимости от природы поликатиона, однако, никак не объясняет наблюдаемое явление. Кроме того, сдвиг 100 см^{-1} является значительным и может свидетельствовать о химическом взаимодействии соединений. В диссертации на рисунках, иллюстрирующих ИК-спектры соединений (рис.: 14-17, 19-23, 34, 35, 38) допущена ошибка в названии оси абсцисс, на которой судя по всему представлено волновое число, а не длина волны. Такая же ошибка допущена и в автореферате (рис. 2). 3. В п. 3.2.1. диссертации автор обсуждает синтез блок- и привитых сополимеров хитозана с виниловыми мономерами. Несмотря на то, что качественно образование продукта было доказано методом ИК-спектроскопии, в диссертации отсутствуют убедительные доказательства, подтверждающие образование блок- и привитой структуры сополимеров. Кроме того, отсутствуют важные для воспроизведения результатов данные о молекулярно-массовых характеристиках полученных сополимеров. 4. В п. 3.1.3. диссертации автор описывает применение метода оценки энергии поверхности для интерпретации транспортных свойств, однако, автор не распространяет этот подход на исследование свойств сополимеров хитозана. С чем связано такое избирательное применение этого метода? 5. Автор сообщает о конкурентных значениях транспортных свойств мембран на основе сополимеров хитозана в процессе первапорационного осушения ТГФ по сравнению с известными из литературы данными. Однако, вызывает вопрос воспроизводимость этих результатов для одной и той же мембраны, исследуемой в нескольких циклах первапарации, поскольку, как сам автор пишет на стр. 96 диссертации, интенсивное набухание селективного слоя приводит к образованию транспортных каналов, которые могут существенно повлиять на морфологию селективного

слоя после регенерации мембраны по завершении процесса.

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:

предложена методика качественной оценки *in situ* взаимодействия полимерных матриц с CO₂ методом АТР-ИК-спектроскопии;

обнаружено, что взаимодействие CO₂ с ПИЖ носит характер физисорбции, а положение сигнала ассиметричных валентных колебаний связи O=C=O определяется как природой поликатиона, так и противоиона;

показано влияние состава ПИЖ на основе поливинилбензил хлорида, а именно степени функционализации и замещения аниона, природы поликатиона и природы аниона, на физико-химические и транспортные свойства в процессе выделения CO₂ из газовых смесей;

показано влияние состава и структуры сополимеров хитозана с виниловыми мономерами на морфологические, эксплуатационные и транспортные характеристики мембранных материалов на их основе в процессе выделения CO₂ из газовых смесей;

показано, что сополимеризацией с виниловыми мономерами и добавкой ионных жидкостей, возможно получение мембранных материалов с коэффициентом проницаемости 400 Баррер и селективностью CO₂/N₂ = 4,2;

показано, блок-сополимеризацией с виниловыми мономерами возможно получение композиционных мембранных материалов для первапорационного осушения ТГФ с высоким фактором разделения ($\beta = 1487$) и удельной производительностью (0,202 кг/м²ч) для азеотропного состава смеси ТГФ-вода.

Теоретическая и практическая значимость исследования обоснована тем, что:

разработана методика качественной оценки взаимодействия углекислого газа с полимерными матрицами с применением АТР-ИК-спектроскопии;

выявлена связь состава и строения полиэлектролитов с их физико-химическими, теплофизическими, физико-механическими свойствами и транспортными свойствами;

выявлены закономерности 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.

Значение полученных соискателем результатов исследования для практики подтверждается тем, что разработанные полимерные материалы **рекомендованы** в качестве мембранных материалов для выделения CO₂ из смесей с углеводородами и азотом в процессе газоразделения и воды из смеси с ТГФ в процессе первапорации.

Оценка достоверности результатов исследования **выявила**:

результаты получены на современном научно-исследовательском оборудовании с

применением апробированных методик экспериментов; достоверность и обоснованность полученных результатов и выводов работы обеспечивается воспроизводимостью экспериментальных данных и согласованностью с литературными данными;

использованы современные инструментальные методы для изучения состава синтезированных соединений, определения молекулярно-массовых характеристик, физико-механических, термических, структурно-морфологических и транспортных свойств синтезированных соединений и полимерных материалов на их основе.

Личный вклад соискателя состоит в непосредственном участии в постановке основных задач исследования, проведении экспериментов, организации и проведении испытаний, обработке и интерпретации полученных данных, а также в подготовке публикаций по выполненной работе.

Диссертация охватывает основные вопросы поставленной научной задачи и соответствует критерию внутреннего единства, что подтверждается наличием последовательного плана исследования, непротиворечивой методологической платформы, концептуальности и взаимосвязи выводов. По своему содержанию диссертация отвечает паспорту специальности 1.4.7. Высокомолекулярные соединения в частях: 4. «Химические превращения полимеров – внутримолекулярные и полимераналоговые, их следствия.»; 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»

Диссертационный совет пришёл к выводу о том, что диссертация представляет собой завершённую научно-квалификационную работу, которая направлена на изучение влияния состава и строения полиэлектролитов на их физико-химические свойства и транспортные свойства мембранных материалов на их основе.

По актуальности, новизне, практической значимости диссертация соответствует требованиям, установленным Положением о порядке присуждения ученых степеней в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования РХТУ им. Д.И. Менделеева (Приказ от 14.09.2023 № 103 ОД), предъявляемым к кандидатским диссертациям.

На заседании диссертационного совета РХТУ.2.6.05 при РХТУ им. Д.И. Менделеева 22.12.2023 г. (протокол № 14) принято решение о присуждении ученой степени кандидата химических наук Отвагиной Ксении Владимировне по специальности 1.4.7. Высокомолекулярные соединения.

Присутствовало на заседании 12 (двенадцать) членов совета, в том числе докторов наук по научной специальности, отрасли науки рассматриваемой диссертации 6 (шесть), в том числе в режиме видеоконференции 2 (два).

При проведении голосования члены диссертационного совета по вопросу присуждения ученой степени проголосовали:

Результаты тайного голосования:

«за» 10,

«против» нет,

«воздержались» нет.

Проголосовало 2 члена диссертационного совета, присутствующие на заседании в режиме видеоконференции:

«за» 2,

«против» нет,

«воздержались» нет.

Итоги голосования:

«за» 12,

«против» нет,

«воздержались» нет.

Председатель диссертационного совета

д.х.н. Филатов С.Н.

Ученый секретарь диссертационного совета

к.х.н. Биличенко Ю.В.

Дата «22» декабря 2023 г.

