

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу Юдаева Павла Александровича «Полимерные сорбенты металлов на основе поливинилового спирта и фосфазенсодержащего экстрагента», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.7 – «Высокомолекулярные соединения».

Актуальность избранной темы. Диссертация посвящена решению актуальной задачи химии высокомолекулярных соединений: разработке методов получения арилоксициклофосфазенов, содержащих координационные центры, а также синтезу магнитных полимерных сорбентов металлов. Актуальность поставленной задачи определяется необходимостью создания экологически безопасных и технологичных методов извлечения тяжелых и драгоценных металлов из сточных вод промышленных предприятий и почвы. Существующие на сегодняшний день методы извлечения металлов с помощью фосфорорганических экстрагентов обладают рядом недостатков – высокая токсичность используемых экстрагентов, образование третьей фазы в процессе жидкостной экстракции металлов, низкая селективность экстракции. Приведенные недостатки существенно ограничивают применение фосфорорганических соединений в экстракционных процессах.

Научная новизна. В работе Юдаева П.А. получены новые, ранее не описанные, магнитные полимерные сорбенты на основе поливинилового спирта и фосфазенсодержащего экстрагента. Преимуществом синтезированного экстрагента по сравнению с известными фосфорорганическими экстрагентами является его хелатирующий полидентатный характер, что позволит повысить эффективность и селективность экстракции металлов. В качестве полимерной матрицы в работе Юдаева П.А. был использован нетоксичный полимер – поливиниловый спирт, способный набухать в воде. В качестве магнитного носителя сорбента применялись частицы мелкодисперсного карбонильного железа, стойкие в кислых средах, которые обладают большей намагниченностью насыщения по сравнению с применяемыми на сегодняшний день наночастицами магнетита. Разработан новый, ранее не описанный, метод капсулирования

частиц карбонильного железа с использованием доступного сырья – радикальная сополимеризация льняного масла и диметакрилата триэтиленгликоля на поверхности частиц карбонильного железа.

Практическая значимость работы. Практическая значимость работы Юдаева П.А. не вызывает сомнений. Предложенный метод придания кислотостойкости частицам карбонильного железа запатентован автором. Полученный магнитный сорбент предлагается использовать на промышленных предприятиях по переработке электронного лома и отработанных автомобильных катализаторов.

Диссертация Юдаева П.А. состоит из следующих разделов: введение, литературный обзор, обсуждение результатов, экспериментальная часть, выводы и список литературных источников.

В разделе Введение диссертант обозначает проблему, приводит цель и задачи исследования, описывает актуальность, научную новизну, практическую значимость работы, положения, выносимые на защиту. Работа Юдаева П.А. достаточно хорошо апробирована на научных конференциях с международным участием. Диссертант для описания полученных соединений и сорбентов использует современные методы исследования – спектральные, термические, магнитные.

В обзоре литературы диссертант описывает существующие на сегодняшний день коммерческие фосфорсодержащие экстрагенты тяжелых металлов, актиноидов и лантаноидов. Раздел состоит из двух частей. В первой части диссертационной работы описаны сорбционные свойства производных хитозана и поливинилового спирта, во второй – экстракционные свойства фосфорорганических соединений, фосфазенов, способы синтеза аминоксидов. Исходя из литературного обзора автор приходит к выводу, что сорбция металлов более эффективна по сравнению с жидкостной экстракцией.

Раздел Обсуждение результатов состоит из четырех глав. В первой главе автор сравнивает процессы сшивания поливинилового спирта глутаровым альдегидом, борной кислотой и эпихлоргидрином для получения гранулированных гелей и приводит объяснение, почему в качестве сшивающего агента для поливинилового спирта был выбран глутаровый альдегид. Во второй главе автор подробно описывает спектры полученных арилоксициклофосфазенов, содержащих азометиновые и аминифосфонатные группы, приводит данные рентгенодифракционного анализа фосфазенсодержащего азометина. В третьей главе диссертант описывает метод получения кислотостойкого карбонильного железа радикальной сополимеризацией льняного масла и диметакрилата триэтиленгликоля в присутствии динитрила азобисизомасляной кислоты, приводит оптимальные условия проведения сополимеризации. В четвертой главе диссертант описывает процесс сорбции палладия (II) с помощью разработанных сорбентов в присутствии меди (II), исследует водопоглощение и магнитные свойства сорбента.

Раздел Экспериментальная часть состоит из трех частей – характеристик исходных веществ, методик синтезов и методов анализа. Автор подробно описывает методологию исследования токсичности разработанного экстрагента по отношению к микрофлоре почвы, что является достоинством работы.

По работе сделаны следующие замечания:

1. В работе присутствуют некорректные фразы. Например, «Поливиниловый спирт (ПВС) в отличие от хитозана – дешевый и доступный полимер». Что автор подразумевает под доступностью полимера?

2. Почему для сравнения сорбционных свойств сорбента автор использует коммерческий экстрагент Цианекс 923, а не другой сорбент?

3. Почему автор не исследовал сорбционные свойства магнитного сорбента, а аппроксимирует данные сорбента, не содержащего магнитного наполнителя, на магнитный сорбент?

4. В разделе Обсуждение результатов хотелось бы видеть более детальное сравнение полученного сорбента с известными сорбентами драгоценных металлов. Раздел, в большей степени, представляет собой констатацию фактов без объяснения, почему был выбран именно такой метод синтеза экстрагента.

5. В разделе Обсуждение результатов автор сообщает, что были апробированы несколько методов капсулирования железа, а именно: «пассивирование фосфорной кислотой, гидролитическая поликонденсация функциональных алкоксисиланов, содержащих в органических радикалах гидроксильные и аминогруппы, полимеризация стирола, конденсация п-аминобензойной кислоты и эпоксидной смолы ЭД-20, полимеризация триэтиленгликоля диметакрилата (ТГМ-3), сополимеризация ТГМ-3 с льняным маслом». Не очень понятно, почему получить частицы капсулированного железа удалось только сополимеризацией льняного масла и диметакрилата триэтиленгликоля.

Замечания по работе не снижают ее достоинства.

Тем не менее, диссертация представляет законченную научно-исследовательскую работу, выполненную на высоком научном уровне. Все поставленные автором задачи решены и достигнута цель работы – синтезирован магнитный полимерный сорбент, содержащий полидентатный фосфорорганический экстрагент.

По тематике, методам исследования диссертационная работа соответствует паспорту научной специальности 1.4.7 Высокомолекулярные соединения в части п.2 «Синтез олигомеров, в том числе мономеров, связь их строения и реакционной способности. Разработка новых и усовершенствование существующих методов синтеза полимеров и полимерных форм» и п.4 «Химические превращения полимеров – внутримолекулярные и полимераналоговые, их следствия».

Автореферат и опубликованные работы отражают основное содержание диссертации.

Диссертационная работа Юдаева П.А. является завершенной научно-квалификационной работой, в которой изложены новые научно-обоснованные технологические решения по разработке экологически безопасных и технологичных методов извлечения тяжелых и драгоценных металлов из сточных вод промышленных предприятий и почвы.

Считаю, что рецензируемая диссертационная работа отвечает требованиям, установленным Положением о порядке присуждения ученых степеней в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева», утвержденным приказом ректора № 1523ст от 17.09.2021 г., предъявляемым к диссертационным работам на соискание ученой степени кандидата наук, а ее автор Юдаев Павел Александрович достоин присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.7 – «Высокомолекулярные соединения».

Официальный оппонент

Горбунова Ирина Юрьевна

27.04.2023

Юдаев Павел

доктор химических наук,

профессор, зав. кафедрой переработки пластмасс

РХТУ им Д.И. Менделеева

специальность 05.17.06 Технология и

переработка полимеров и композитов

Адрес: 125047, г. Москва, Миусская площадь, д. 9,

Российский химико-технологический университет имени Д.И.

Менделеева

Телефон: +7(499)9789796, igor.bunova@muctr.ru

Подпись Горбуновой И.Ю.



Калинина Н.К.