

ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

на диссертационную работу

Широких Сергея Александровича

на тему: **«Структура и свойства высокопористых полимерных материалов, полученных полимеризацией дисперсионной среды обратных высококонцентрированных эмульсий»**,
представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.10 – Коллоидная химия.

Пористые полимерные материалы активно изучаются и разрабатываются в качестве материалов для энергетической отрасли, катализа, мембранных и сорбционных технологий.

Рассматриваемая диссертационная работа С.А. Широких «Структура и свойства высокопористых полимерных материалов, полученных полимеризацией дисперсионной среды обратных высококонцентрированных эмульсий» посвящена разработке пористых сополимеров стирола и дивинилбензола для их использования в качестве сорбентов для ликвидации последствий аварийных разливов нефтепродуктов.

Актуальность работы обусловлена необходимостью разработки эффективного сорбента для удаления нефтепродуктов с поверхности водных объектов. Таким сорбентом может стать высокопористый сополимер стирола и дивинилбензола, полученный полимеризацией дисперсионной среды обратных высококонцентрированных эмульсий. Изменяя состав исходной эмульсии и параметры процесса полимеризации можно получать пористые материалы с регулируемым размером пор и пористостью, а значит наилучшими сорбционными свойствами. При этом чтобы получать материалы с заранее заданными свойствами данным методом необходимо обладать информацией об устойчивости исходных обратных высококонцентрированных эмульсиях.

Таким образом, актуальной задачей является изучение устойчивости обратных высококонцентрированных эмульсий, содержащих мономеры в

дисперсионной среде, и создание на их основе полимерных материалов с высокой пористостью и регулируемым размером пор для использования их в качестве сорбентов нефтепродуктов.

Научная новизна работы состоит в определении взаимосвязи между структурой, размером пор в пористых материалах из сополимера стирола и дивинилбензола и устойчивостью к коалесценции и остwaldову созреванию использованных для получения таких материалов обратных эмульсий. Установлены концентрационные диапазоны неионогенного поверхностно-активного вещества сорбитанмоноолеата, при которых обратные высококонцентрированные эмульсии с долей дисперсной фазы 0,75 и 0,95 со стиролом и дивинилбензолом в дисперсионной среде устойчивы к коалесценции и седиментации при 25 и 65 °С, что позволило получить полимерные материалы с пористой структурой. Установлено, что для снижения скорости остwaldова созревания и получения полимерных материалов с порами меньшего размера в состав дисперсной фазы исходных эмульсий следует включать электролит в концентрации $\geq 0,02$ мас.%. Также, в работе показаны условия образования вторичных отверстий в стенках пор высокопористых сополимеров стирола и дивинилбензола и влияние различных параметров на их размер.

Работа обладает **практической значимостью**, которая обусловлена тем, что полученные данные могут быть использованы для получения высокопористых материалов из сополимеров стирола и дивинилбензола с размером пор в диапазоне 3-45 мкм и долей пор до 95%, обладающих сорбционной емкостью по нефтепродуктам до 25 кг/кг. Установлен размер пор в пористых сополимерах стирола и дивинилбензола, при котором скорость сорбции нефтепродукта в начальный период времени равна скорости сорбции воды для нефтепродуктов с вязкостью от 1 до 670 мПа·с. Полученные результаты могут позволить разрабатывать пористые полимерные материалы для селективной сорбции нефтепродуктов. Диссертация изложена на 173 страницах, содержит 68 рисунков и 13 таблиц, введение, 3 главы, заключение и список используемых источников (172 наименования).

Во введении обоснована актуальность темы диссертации, сформулирована ее цель и основные задачи, описана научная новизна и практическая значимость работы.

В первой главе проводится литературный обзор, содержащий представление о структуре обратных высококонцентрированных эмульсий, методах и условиях их получения, различных стабилизаторах, влияющих на структуру и свойства обратных высококонцентрированных эмульсий. Описано получение высокопористых полимерных материалов полимеризацией дисперсионной среды таких эмульсий. Приводятся сведения о возможности использования высокопористых полимерных материалов в качестве эффективных сорбентов нефтепродуктов.

Во второй главе приводится описание реактивов, использованных для получения обратных высококонцентрированных эмульсий и пористых полимерных материалов. Описаны методы исследования полученных эмульсий и полимерных материалов (метод сканирующей электронной микроскопии, оптической микроскопии, твердотельной денситометрии, ДСК-ТГА, магнитометрии).

Третья глава посвящена изучению влияния концентрации неионогенного поверхностно активного вещества сорбитанмоноолеата, соотношения мономеров стирола и дивинилбензола в дисперсионной среде на устойчивость и размер капель дисперсной фазы обратных высококонцентрированных эмульсий, а также структуру и размер пор в высокопористых полимерных материалах. Показано, что для получения полимерных материалов с пористостью 95% оптимальной концентрацией является 10 об.% сорбитанмоноолеата и 10 об.% дивинилбензола в дисперсионной среде.

Установлено, что при увеличении концентрации инициатора полимеризации, электролита NaCl в составе дисперсной фазы, скорости перемешивания исходной эмульсии уменьшается размер пор получаемых сополимеров стирола и дивинилбензола. Также установлены условия образования вторичных отверстий в стенках пор таких материалов и возможность получения сополимеров стирола и дивинилбензола с одинаковым

размером пор, но разным размеров вторичных отверстий. Описано влияние размера пор и вторичных отверстий на сорбционные свойства высокопористых полимерных материалов из стирола и дивинилбензола при поглощении нефтепродуктов с различной вязкостью. Показано увеличение устойчивости исходных эмульсий и улучшение сорбционных свойств получаемых материалов при добавлении наночастиц Fe_3O_4 .

Также продемонстрирована безопасность применения полученных материалов в качестве сорбентов нефтепродуктов с поверхности воды. Показано отсутствие острого токсического воздействия сорбентов на основе сополимера стирола и дивинилбензола на типичные организмы водной среды – дафнии и клетки водорослей.

В заключении представлены выводы по диссертационной работе.

Автореферат полностью отражает содержание диссертации.

Апробация работы. Основные результаты диссертации представлены на 11 научных конференциях всероссийского и международного уровня. По результатам работы опубликовано 4 статьи в журналах, входящих в международные базы данных и 1 патент РФ.

Достоверность результатов работы и обоснованность основных выводов автора подтверждается использованием комплекса взаимодополняющих современных апробированных методов исследования, воспроизводимостью результатов экспериментов. Полученные закономерности согласуются с результатами других авторов, изучающих высококонцентрированные обратные эмульсии и высокопористых полимерные материалы.

По материалам диссертационной работы Широких С.А. оппонент сформулировал следующие **замечания**:

1. Обсуждение вопроса устойчивости исследованных ВКЭ, не затронуло рассмотрение влияния кинетического фактора - вязкости дисперсионной среды. Использование концентрированных растворов ПАВ, дисперсий наночастиц и, вероятно, образующегося полимера, открывает возможность поиска объяснения полученных закономерностей эволюции ВКЭ именно с точки зрения вязкого истечения дисперсионной среды из тонких пленок и каналов Плато-Гиббса.

2. Недостаточно четко рассмотрены явления фазового разделения в органическом растворе ПАВ, происходящем при полимеризации мономеров (стирола и его сополимеризации с дивинилбензолом). На странице 106 (и далее) обсуждается возможность «образования доменов с повышенным содержанием ПАВ», но не проводится сопоставление появления «доменов» с разрывом тонких пленок, коалесценцией капель, формированием трехмерной полимерной структуры, характеризующейся открытой пористостью, а так же, потерей прочности и целостности полимерной матрицы.

3. Предложенное объяснение экспериментальных результатов взаимодействия (сорбции, удаление жидкой фазы, плавучесть и селективность) синтезированных пористых материалов с жидкостями различного химического состава, могло значительно выиграть при разделении данного процесса на стадии: адсорбция, смачивание, избирательное смачивание и заполнение капиллярной системы.

Необходимо подчеркнуть, что сделанные замечания носят дискуссионный характер и не могут изменить общую высокую оценку работы.

Содержание диссертации в полной мере соответствует паспорту специальности 1.4.10 Коллоидная химия по следующим пунктам:

- п. 14. Стабилизация и коагуляция дисперсных систем с различным агрегатным состоянием фаз.

- п. 20. Роль коллоидно-химических свойств дисперсных систем в практике их применения.

Диссертационная работа Широких Сергея Александровича на тему: «Структура и свойства высокопористых полимерных материалов, полученных полимеризацией дисперсионной среды обратных высококонцентрированных эмульсий», представленная на соискание ученой степени кандидата химических наук, является законченной научно-квалификационной работой в области исследования и применения высокопористых полимерных материалов и обратных высококонцентрированных эмульсий, в которой разработаны коллоидно-химические основы создания пористых полимерных нанокомпозитов для сорбции нефтепродуктов с поверхности воды.

Диссертация соответствует 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 Широких Сергей Александрович заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.10 Коллоидная химия.

Официальный оппонент

доктор химических наук (02.00.11 Коллоидная химия и 02.00.06 Высокомолекулярные соединения), доцент кафедры коллоидной химии химического факультета Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова»

Левачев Сергей Михайлович

«04» марта 2022 г.

119991, ГСП-1, Российская Федерация, Москва, Ленинские горы, д. 1
Федеральное государственное бюджетное учреждение высшего образования
«Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова»
E-mail: semmm77@mail.ru

Подпись С.М. Левачева заверяю

Декан химического факультета МГУ
имени М.В.Ломоносова
член-корр. РАН, профессор



С.Н.Калмыков