

ОТЗЫВ

на диссертационную работу **Отвагиной Ксении Владимировны «Полимерные ионные жидкости и их природные аналоги в синтезе материалов для диффузионных процессов»**, представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.7. – высокомолекулярные соединения.

Актуальность диссертационной работы. В настоящее время в химии высокомолекулярных соединений интенсивно развивается относительно новое научное направление, связанное с синтезом и изучением нового типа полиэлектролитов – полимерных аналогов ионных жидкостей (ПИЖ). В отличие от ионных жидкостей, ПИЖ позволяют формировать пленки, мембраны, различного рода покрытия и т.д. Создание полимерных мембранных материалов для разделения газов и жидкостей различного состава является важной задачей, поэтому развитие синтетической полимерной химии в этой области идет достаточно быстро. ПИЖ уже показали свою эффективность для выделения из газовых потоков CO_2 и полярных компонентов из растворов в процессе первапорации. Интересным направлением синтеза ПИЖ является использование в качестве основы природных полимеров, например, хитозана. Использование для этих целей хитозана, обладающего достаточно высокой термостабильностью, способностью к пленкообразованию и биоразложению, делает его перспективным сырьем для синтеза мембранных материалов. В своей работе Отвагина К.В. рассмотрела ряд важных вопросов, связанных с влиянием состава и строения полиэлектролитов на физико-химические и транспортные свойства материалов на их основе. Для этого диссертантом были синтезированы и изучены шестнадцать полиэлектролитов с четырьмя различными поликатионами и четырьмя различными пороти-воионами.

Научная новизна В результате работы установлено, что взаимодействие CO_2 с ПИЖ носит характер физической сорбции, а на положение сигнала ассиметричных валентных колебаний связи $\text{O}=\text{C}=\text{O}$ в ИК-спектре влияет как природа поликатиона, так и противоиона. Автором было впервые проведено систематическое исследование влияния состава ПИЖ на основе поливинилбензил хлорида, а именно степени функционализации и замещения аниона, природы поликатиона и аниона, на физико-химические и транспортные свойства в процессе выделения CO_2 из газовых смесей. Было 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 ионной жидкостью), характеризующиеся коэффициентом проницаемости 400 Баррер и селективностью $\text{CO}_2/\text{N}_2 = 4,2$. Автором были впервые получены и охарактеризованы в процессе первапорационного осушения ТГФ композиционные мембраны на основе блок-сополимеров хитозана с виниловыми мономерами. Была 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 значимость полученных Отвагиной К.В. результатов заключается в том, что полученные «зеленые» мембранные материалы на основе сополимеров хитозана, могут успешно применяться для очистки газовых смесей от парникового газа CO_2 , а также для осушения тетрагидрофурана в процессе первапорации. Кроме того, с учетом выявленных закономерностей о влиянии состава синтетических полиэлектролитов на транспортные свойства мембран на их основе, возможно создание высокоселективных полимерных мембранных материалов для выделения CO_2 .

Диссертационная работа К.В. Отвагиной написана в традиционном для таких исследований стиле, изложена на 119 страницах и состоит из введения, 3 глав, заключения и списка цитируемой литературы (177 наименований). Диссертация включает 21 таблицу и 56 рисунков.

Во введении обоснована актуальность темы исследования и сформулирована цель работы, представлены научная новизна, степень разработанности темы исследования, теоретическая и практическая значимость работы, перечислены объекты и методы исследования.

В литературном обзоре достаточно подробно рассмотрены основные типы мембранных материалов на основе ионных соединений, которые нашли применение в газоразделении и первапорации для очистки газовых сред от CO_2 и осушения органических сред. Рассмотрены физико-химические основы диффузионных мембранных процессов и обозначены требования к полимерным материалам для применения в мембранных технологиях. Здесь хочется отметить высокое качество обзора и логичность изложения материала.

Во второй главе автор достаточно подробно описывает особенности проведения синтеза полиэлектролитов на основе поливинилбензил хлорида и сополимеров хитозана с виниловыми мономерами, получения мембранных материалов различной морфологии. Достоверность полученных результатов подтверждается данными современных физико-химических методов исследования: ЯМР- и ИК-спектроскопией, гель-проникающей хро-

матографии, методами газовой хроматографии, кондуктометрического титрования и атомно-силовой микроскопии, ДСК и рядом других.

В третьей главе представлено обсуждение результатов синтеза полиэлектролитов с синтетической основной цепью, а также полиэлектролитов на основе сополимеров хитозана с виниловыми мономерами. Синтезированные высокомолекулярные соединения были идентифицированы методами ЯМР и ИК-спектроскопии, а также их состав был охарактеризован с применением метода кондуктометрического титрования. Автором рассмотрено влияние состава и строения синтезированных полиэлектролитов на их физико-химические свойства. Определена плотность и термическая стойкость синтезированных полимеров. Подробно рассмотрены особенности взаимодействия синтетических полиэлектролитов с CO_2 с привлечением метода АТР-ИК-спектроскопии. На основе синтезированных полимеров получены мембранные материалы. Их морфология изучалась с применением макроскопических методов: атомно-силовой и сканирующей электронной микроскопии. В случае использования синтетических полиэлектролитов особенности поверхности полимерных мембран изучены методом смачивания с расчетом свободной энергии поверхности. Показана возможность увеличения физико-механических характеристик материалов на основе хитозана путем его сополимеризации с виниловыми мономерами.

Были изучены транспортные свойства полученных мембран в процессах газоразделения с участием углекислого газа и первапорации с участием смесей тетрагидрофурана с водой. Полученные результаты транспортных свойств сопоставлены с ранее известными из литературы соединениям того же класса.

Вместе с тем при положительной оценке диссертационной работы в целом, считаю необходимым сделать следующие замечания.

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 пишет о создании метода качественной оценки *in situ* взаимодействия полимерных матриц с CO_2 с ПИЖ методом АТР-ИК-спектроскопии. По сути автор фиксирует сигнал ассиметричных валентных колебаний связи $\text{O}=\text{C}=\text{O}$ 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 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 – гомополи-

меры отмывались от полученной смеси полимеров, но не указывается как контролировалась 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 промышленностью в настоящее время, или их пока нет? И насколько реальна могла бы быть их замена на разработанные автором?
5. К сожалению, в работе встречается достаточно большое количество опечаток: стр. 4, п.5 задач – пропущено слово «выделения, сорбции или т.п.», стр. 29, стр. 55, первый абзац стр. 59 ... поляризующего эффекта малого Сланиона..., стр. 80 второй абзац, стр. 101 - полученные результаты могут дать, опечатки присутствуют также и в автореферате работы.

Однако указанные замечания не снижают общих достоинств диссертационной работы Отвагиной К.В. и, в целом, не влияют на общую положительную оценку рецензируемой работы.

Заключение

Подводя итог изложенному, можно сделать вывод, что диссертация Отвагиной К.В. на тему «Полимерные ионные жидкости и их природные аналоги в синтезе мембранных материалов для диффузионных процессов» является серьезной профессиональной работой, в которой все элементы (работа с литературой, методическая часть, экспериментальные измерения и обсуждение результатов) выполнены на высоком научном уровне. Основные положения диссертации отражены в опубликованных работах. Непосредственно по теме диссертации опубликовано 4 статьи в журналах *Membranes* (Q2 IF 4,2), *Polymer Testing* (Q1 IF 5,1), входящих в международные реферативные базы данных Scopus и WoS, а также 1 статья в журнале *Известия уфимского научного центра РАН*, входящего в реферативную базу РИНЦ. Кроме того, результаты выполненных исследований были представлены на ряде международных, всероссийских и региональных конференций. Автореферат и перечень публикаций в полной мере отражают основное содержание диссертации.

Таким образом, диссертационная работа Отвагиной Ксении Владимировны на соискание ученой степени кандидата химических наук, соответствует паспорту заявленной 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» и 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».

По своей актуальности, научной новизне, объему выполненных исследований, теоретической и практической значимости, достоверности результатов и обоснованности выводов диссертационная работа «Полимерные ионные жидкости и их природные аналоги в синтезе мембранных материалов для диффузионных процессов» соответствует требованиям к кандидатским диссертациям, определенным Положением о порядке присуждения ученых степеней в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева» от 14.09.2023 г. №103ОД, а её автор – Отвагина Ксения Владимировна заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.7. Высокомолекулярные соединения.

Официальный оппонент:

Доктор химических наук по специальности 02.00.06 – высокомолекулярные соединения (химические науки), заместитель генерального директора по научным исследованиям и разработкам ООО «Компания Хома»

«05» декабря 2023 г

Ширшин Константин Викторович

Контактные данные:

Адрес места работы: 109431 г. Москва, ул. Привольная, 70, ООО «Компания Хома»,
Тел.: +7 915-956-10-06, e-mail: shirshin-k@homa.ru

Подпись Ширшина К.В. заверяю.

Директор по персоналу ООО «Компания Хома»



О.В. Пикалова