

ОТЗЫВ

**официального оппонента кандидата химических наук, старшего научного
сотрудника Федерального бюджетного учреждения науки Ордена Трудового
Красного Знамени Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева
Российской академии наук**

Грушевенко Евгении Александровны

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

Диссертационная работа Отвагиной Ксении Владимировны посвящена изучению влияния состава и строения полиэлектролитов синтетического и природного происхождения на их физико-химические свойства и транспортные свойства мембран на их основе в диффузионных процессах – газоразделении и первапорации.

Актуальность диссертационной работы обусловлена необходимостью очистки газовых смесей, таких как природных газ и топочные газы ТЭС от парникового газа CO₂, а также необходимостью осушки органических растворителей для применения в технологических процессах, а также в тонком органическом синтезе. Среди различных методов разделения веществ, мембранные технологии обладают рядом преимуществ, среди которых компактность оборудования, безопасность для окружающей среды, сравнительно низкая стоимость эксплуатации и простота масштабирования. Основным функциональным элементом любого мембранного процесса является мембрана. На сегодняшний день, десяток полимерных материалов составляют 90% всех промышленно используемых мембран для газоразделения. Однако их эксплуатационные свойства и производительность не удовлетворяют потребностям всего разнообразия газоразделительных задач, в связи с чем существует постоянная необходимость в поиске новых мембранных материалов. Ионные жидкости (ИЖ) и их полимерные аналоги – полимерные ионные жидкости (ПИЖ) 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. Однако для этих ионных органических соединений также характерен ряд недостатков, связанных с их синтетическим происхождением. Прежде всего, это получение из невозобновляемого источника сырья, а также сложность безопасной утилизации. В рамках перехода к шестому технологическому укладу, устойчивым технологиям и глобального тренда на ESG (Экологическое, социальное и корпоративное управление) актуальной задачей является поиск более безопасных для человека и окружающей среды альтернативных материалов. Хитозан – аминополисахарид, получаемый в результате деацетилирования природного полимера хитина, является перспективным природным сырьем для создания газоразделительных и первапорационных мембран, не уступающих по своим транспортным характеристикам синтетическим полимерам.

Целью диссертационного исследования Отвагиной Ксении Владимировны является синтез 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.

Научная новизна полученных в работе результатов сформулирована автором в четырех пунктах: 1) Создан метод качественной оценки *in situ* взаимодействия полимерных матриц с углекислым газом методом АТР-ИК-спектроскопии. Установлено, взаимодействие CO_2 с ПИЖ носит характер физичесорбции. Положение сигнала ассиметричных валентных колебаний связи $\text{O}=\text{C}=\text{O}$ определяется как природой поликатиона, так и противоиона. 2) Впервые проведено систематическое исследование влияния 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 CO_2 из газовых смесей. 3) 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 коэффициентом проницаемости (400 Баррер) и селективностью $\text{CO}_2/\text{N}_2 = 4,2$. 4) 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 значимость полученных Отвагиной К.В. результатов работы выражается в получении соединений, способных к специфическому взаимодействию с полярными компонентами газовых и жидких смесей, что позволяет создать мембранные материалы на их основе для селективного выделения CO_2 из газовых смесей и воды из смесей с органическими растворителями. Некоторые синтезированные полиэлектролиты продемонстрировали высокие значения проницаемости и селективности. Кроме того, установленные в работе 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.

На защиту автор выносит 4 положения, которые отражают достижение сформулированной цели диссертационного исследования.

Диссертация Отвагиной К.В. состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, результатов и их обсуждения, заключения и списка литературы. Текст диссертации изложен на 119 страницах машинописного текста и включает в себя 56 рисунков, 21 таблицу и 177 наименований литературных источников.

Во введении автор обосновывает направление диссертационного исследования, актуальность темы и степень ее разработанности, формулирует цель, основные задачи исследования, научную новизну и практическую значимость.

В первой главе проведен обзор и анализ литературы по теме диссертационного исследования. Приведен обзор основной терминологии и физико-химических основ диффузионных мембранных процессов, сформулированы требования к разрабатываемым материалам. В полной мере рассмотрены основные типы мембранных материалов на основе низкомолекулярных и высокомолекулярных ионных соединений.

Во второй главе приведено подробное описание материалов, оборудования и экспериментальных методик синтеза полиэлектролитов различного состава и строения, а также получения мембранных материалов на их основе. Подробно описаны методики анализа физико-химических свойств исследуемых объектов.

В третьей главе представлено обсуждение полученных результатов. В работе проведен синтез ряда полимерных ионных жидкостей (ПИЖ) и качественно определена их сорбционная способность по отношению к углекислому газу с применением метода АТР-ИК-спектроскопии. Кроме того, изучены физико-химические свойства синтезированных ПИЖ, среди которых плотность, термическая стойкость и энергия поверхности пленочных материалов на их основе. Получены композиционные мембраны с селективным слоем на основе ПИЖ и использованы в процессе газоразделения с применением индивидуальных газов, входящих в состав топочных газов ТЭС и природного газа. В качестве альтернативы синтетическим полиэлектролитам предложено использование природного аминополисахарида хитозана в качестве полимерной основы для создания непористых мембран для диффузионных процессов. Для этого была проведена радикальная сополимеризация хитозана с виниловыми мономерами стиролом или акрилонитрилом в присутствии различных иницирующих систем. Определены параметры сополимеризации, а также изучены некоторые физико-химические свойства полученных сополимеров. На основе синтезированных сополимеров получены мембранные материалы различной морфологии: непористые мембраны, мембраны со смешанной матрицей с использованием низкомолекулярных ионных жидкостей, а также композиционные мембраны с селективным слоем на основе сополимеров хитозана и пористой коммерческой подложки. Транспортные свойства непористых мембран и мембран со смешанной матрицей изучены в процессе газоразделения с применением индивидуальных газов, а композиционные мембраны применялись при первапорационном осушении тетрагидрофурана.

Полученные в ходе исследований результаты и выводы являются в полной мере обоснованными и подтверждены данными с использованием современных физико-химических методов исследования.

При прочтении работы возникли следующие замечания и пожелания, носящие дискуссионный характер:

- 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 рассчитать 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.

Вышеизложенные замечания, однако, не являются принципиальными, не умаляют значения проделанной Отвагиной К.В. работы и носят рекомендательный характер.

Высокий научный уровень исследования подтвержден публикацией диссертантом 4 статей в высокорейтинговых журналах, выходящих в международные системы цитирования. Результаты работы были неоднократно доложены на различных международных и всероссийских конференциях.

Заключение

Диссертационная работа Отвагиной К.В. на тему «Полимерные ионные жидкости и их природные аналоги в синтезе мембранных материалов для диффузионных процессов» является законченной, оригинальной научно-квалифицированной работой высокого уровня на актуальную тему выделения парникового газа CO_2 из газовых смесей и воды из смесей с органическими растворителями с помощью полимерных мембран на основе полиэлектролитов различного состава, строения и происхождения. Содержание диссертации соответствует паспорту специальности 1.4.7. Высокомолекулярные соединения в пунктах: 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:

Кандидат химических наук, старший научный сотрудник Федерального бюджетного учреждения науки Ордена Трудового Красного Знамени Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук.

05.12.2023

Грушевенко Евгения Александровна

Федеральное бюджетное учреждение науки Ордена Трудового Красного Знамени
Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук.
119991, г. Москва, Ленинский проспект, д.29
e-mail: evgrushevenko@ips.ac.ru
тел.: (495) 647-59-27 доб. 202

Подпись Грушевенко Е.А. заверяю

