

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.

Рассматриваемая диссертационная работа С.А. Широких «Структура и свойства высокопористых полимерных материалов, полученных полимеризацией дисперсионной среды обратных высококонцентрированных эмульсий» посвящена активно изучаемому в различных областях химии и химической технологии классу пористых полимерных материалов, используемых в качестве сорбентов нефтепродуктов.

Актуальность работы состоит в решении проблемы аварийных разливов нефтепродуктов. Одним из методов, позволяющих удалять тонкие нефтяные пленки с водной поверхности, является использование сорбентов. Эффективным сорбентом нефтепродуктов из-за гидрофобности, плавучести, высокой сорбционной емкости, характерной для пористых полимерных материалов, может стать высокопористый сополимер стирола и дивинилбензола, полученный полимеризацией дисперсионной среды обратных высококонцентрированных эмульсий. Данным методом можно получать материалы с заранее заданными свойствами, такими как пористость, размер пор, варьируя состав и параметры получения исходной эмульсии. Таким образом можно получать функциональный сорбент нефтепродуктов под конкретные задачи удаления нефтепродуктов с различными плотностью и вязкостью с различных поверхностей, в том числе с поверхности водных объектов. При этом ясно, что свойства получаемого материала будут зависеть от свойств исходной эмульсии.

Поэтому, целью данной работы является изучение устойчивости обратных высококонцентрированных эмульсий, содержащих стирол и дивинилбензол в дисперсионной среде, и создание на их основе полимерных материалов с регулируемым размером пор и пористостью и изучение их сорбционных свойств на примере нефтепродуктов с различной плотностью и вязкостью.

Научная новизна работы заключается в установлении влияния состава и устойчивости к коалесценции и оствальдову созреванию исходных обратных высококонцентрированных эмульсий на структуру и размер пор в пористых сополимерах стирола и дивинилбензола. Показано, что при увеличении концентрации неионогенного ПАВ Span 80 (сорбитанмоноолеата) увеличивается устойчивость к коалесценции обратных высококонцентрированных эмульсий с долей дисперсной фазы 0,75 и 0,95 при 25 и 65 °С, а при увеличении концентрации дивинилбензола в дисперсионной среде устойчивость к коалесценции снижается из-за изменения её вязкости. При этом избыточное количество ПАВ приводит к образованию материалов с частично разрушенной пористой структурой. Таким образом, установлены оптимальные составы обратных высококонцентрированных эмульсий для получения пористых сополимеров стирола и дивинилбензола.

Установлено, что при использовании маслорастворимого инициатора полимеризации пероксида бензоила получаются материалы с большим размером пор, чем при использовании водорастворимого персульфата аммония из-за интенсивного протекания процесса оствальдова созревания. Для снижения скорости данного процесса в состав дисперсной фазы исходной эмульсии следует добавлять индифферентный электролит.

Также, в работе установлено влияние размера пор, вязкости и плотности нефтепродукта на скорость сорбции в начальный момент времени и сорбционную емкость полученных материалов. Показано, что для различных нефтепродуктов существует критический диаметр пор, при котором скорость сорбции нефтепродукта равна скорости сорбции воды, что может являться критерием эффективности сорбента в условиях одновременного поглощения

различных жидкостей.

Работа обладает **практической значимостью**, так как в ней продемонстрирована возможность получения высокопористых сополимеров стирола и дивинилбензола с размером пор в диапазоне 3-45 мкм. Показано, что данные материалы могут быть использованы в качестве эффективных сорбентов нефтепродуктов с различной вязкостью и плотностью, обладающих высокой скоростью сорбции и сорбционной емкостью до 25 кг/кг, низкой скоростью поглощения воды, сохраняющих плавучесть до 7 суток и не являющихся токсичными для микроорганизмов, обитающих в водной среде. 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 и теоретическая значимость работы.

В первой главе представлен обзор литературы, содержащий сведения о структуре обратных высококонцентрированных эмульсий, методах их получения, различных стабилизаторах, влияющих на их свойства. Описано получение высокопористых полимерных материалов полимеризацией дисперсионной среды таких эмульсий различными методами. Приводятся сведения о потенциальной эффективности использования пористых полимерных материалов в качестве 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, термогравиметрии, магнитометрии).

В третьей главе диссертационной работы приведены результаты экспериментов и их обсуждение. Первый раздел главы посвящен изучению устойчивости к коалесценции и седиментации обратных высококонцентрированных эмульсий с долей дисперсной фазы 0,75 и 0,95, стабилизированных 2-20 об.% Span 80, со стиролом и смесью стирола и дивинилбензола в различных объемных соотношениях в дисперсионной среде. Также изучены закономерности изменения размера капель дисперсной фазы данных эмульсий.

Далее в работе показано влияние состава и параметров получения исходных эмульсий на структуру, размер пор и вторичных отверстий в стенках пор сополимеров стирола и дивинилбензола. Установлена возможность получения пористых полимерных материалов с одинаковым размером пор и вторичных отверстий

Описано влияние размера пор и вторичных отверстий на сорбционные свойства высокопористых полимерных материалов из стирола и дивинилбензола при поглощении нефтепродуктов с вязкостью от 1 до 670 мПа·с. Установлено существование критического размера пор, при котором скорость поглощения нефтепродукта равна скорости поглощения воды. При этом нефтепродуктам с большей вязкостью соответствует меньший критический размер пор, так, для трансмиссионного масла с вязкостью 670 мПа·с критический размер пор в высокопористых сополимерах стирола и дивинилбензола составляет 3,3 мкм. Также показана возможность многократного использования полученных сорбентов, продемонстрирована гидрофобность их поверхности, плавучесть до 7 суток. Проведено сравнение сорбционных свойств при сорбции бидистиллированной и модельной морской воды. Установлено, что сорбционные свойства в данных условиях отличаются в пределах погрешности измерений.

В разделе 3.5 исследована токсичность полученных высокопористых сополимеров стирола и дивинилбензола на примере взаимодействия вытяжки из сорбента с типичными организмами, обитающими в водной среде, дафниями

Daphnia magna и клетками водорослей *Scenedesmus quadricauda*. Отсутствие острого токсического воздействия на данные организмы подтверждает безопасность использования полученных в работе материалов в качестве сорбентов нефтепродуктов с поверхности воды.

В заключении представлены выводы по диссертационной работе и дальнейшие перспективы развития тематики.

Автореферат полностью отражает содержание диссертации.

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. Диссертация выполнена на высоком научном уровне.

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.

По диссертационной работе можно сделать следующие **замечания**:

1. В разделе 2.1 было бы целесообразно указать такие характеристики ПАВ, как, например, ГЛБ.
2. На мой взгляд, подробную методику получения высококонцентрированных эмульсий, описание состава дисперсной фазы и дисперсионной среды, методику изучения сорбционных свойств сополимеров стирола и дивинилбензола следовало описать в главе 2.
3. Несмотря на то, что диссертационная работа посвящена изучению влияния состава и устойчивости обратных высококонцентрированных эмульсий, в работе отсутствуют исследования межфазного натяжения на границе вода/углеводород в зависимости от состава дисперсионной среды.

4. В работе отсутствует описание методики синтеза наночастиц магнетита Fe_3O_4 .
5. В работе проведена оценка безопасности использования полученных сорбентов для удаления нефтепродуктов на примере роста клеток водорослей и смертности дафний. Также показано, что сорбент не разрушается после 10 циклов сорбции/десорбции. Важно отметить, что данные материалы не являются биоразлагаемыми, поэтому с данной точки зрения было бы целесообразно рассмотреть также и вопрос утилизации сорбента.

Отмеченные замечания не снижают общей положительной оценки рецензируемой 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.

Оценивая 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, можно сделать вывод о том, что она является законченной научно-квалификационной работой в области исследования и применения высокопористых полимерных материалов и обратных высококонцентрированных эмульсий. В настоящей работе решена актуальная задача устранения аварийных разливов нефтепродуктов, достигаемая путем создания функционального сорбента нефтепродуктов на основе высокопористого сополимера стирола и дивинилбензола, полученного путем полимеризации дисперсионной среды обратных высококонцентрированных эмульсий.

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

кандидат химических наук (02.00.11 Коллоидная химия), заведующий научно-исследовательской лабораторией «Химия и технология морских биоресурсов» Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Мурманский государственный технический университет»

Колотова Дарья Сергеевна 
« 5 » марта 2022 г.

183010, Российская Федерация, г. Мурманск, ул. Спортивная, 13
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Мурманский государственный технический университет»

Тел.: 8(8152)40-33-38

E-mail: kolotovads@mstu.edu.ru

Подпись Д.С. Колотовой заверяю.

Проректор по
работе.



 ! /Амаров К.Б./
05 марта 2022г.