

## **ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА**

о диссертационной работе

**Широких Сергея Александровича**

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

В настоящее время получили широкое распространение новые функциональные композиционные полимерные материалы, которые используют в различных отраслях науки и техники в качестве катализаторов, мембран, сорбентов, материалов для клеточной инженерии, контейнеров для хранения газов, сепараторов литиево-ионных батарей.

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, а также композиционных пористых полимерных материалов с магнитными наночастицами для применения в качестве новых функциональных сорбентов.

**Актуальность работы.** Пористые полимерные материалы могут быть получены разными методами, в том числе и на основе обратных высококонцентрированных эмульсий (ВКЭ) при полимеризации дисперсионной среды. При помощи данного метода можно изменять свойства получаемых материалов, варьируя долю дисперсной фазы и её состав: тип и концентрацию ПАВ, концентрацию электролита в дисперсной фазе, соотношение мономеров. Однако обратные ВКЭ не являются термодинамически стабильными системами, следовательно, с течением времени в эмульсиях протекают процессы коалесценции и оствальдова созревания, приводящие к их разрушению. Данные процессы при получении пористых полимерных материалов на основе обратных ВКЭ могут привести к

изменению структуры и размера пор в полимерном материале. Таким образом, при получении пористых полимерных материалов на основе обратных ВКЭ необходимо изучать устойчивость эмульсий к коалесценции и оствальдову созреванию.

Полученные на основе устойчивых обратных ВКЭ пористые полимерные материалы можно использовать в качестве эффективных сорбентов для извлечения нефтепродуктов. Для улучшения сорбционных и эксплуатационных свойств сорбента целесообразно разрабатывать композиционные материалы на основе пористой полимерной матрицы и магнитных наночастиц в качестве наполнителя. Добавление магнитных наночастиц в состав исходных обратных ВКЭ также может увеличить их устойчивость к коалесценции, что повлияет на структуру и размер пор получаемых пористых полимерных материалов.

**Научная новизна.** В выполненной работе показано, что обратные ВКЭ с мономерами в дисперсионной среде являются устойчивыми к коалесценции и седиментации при 25 и 65 °С при концентрации ПАВ (сорбитанолеата) 10-20 об.% для эмульсий с долей дисперсной фазы 0,95. Полученные полимерные материалы из полистирола обладают пористой структурой при концентрации ПАВ 10 об.%. Выявлено снижение устойчивости эмульсий к коалесценции при увеличении концентрации дивинилбензола в дисперсионной среде. Однако на основе эмульсий со стиролом и дивинилбензолом были получены материалы с пористой структурой в диапазоне концентраций ПАВ 5-10 об.%.

Показано, что при увеличении концентрации маслорастворимого инициатора полимеризации пероксида бензоила, увеличении концентрации NaCl в дисперсной фазе эмульсий, использовании водорастворимого инициатора полимеризации персульфата аммония, увеличении скорости перемешивания при получении исходных эмульсий, уменьшался размер пор в пористых сополимерах стирола и дивинилбензола. Установлено, что на образование и размер вторичных отверстий в стенках пор высокопористых сополимеров стирола и дивинилбензола влияло количество ПАВ или электролита в ВКЭ.

Показано, что при добавлении в состав органической фазы эмульсии

наночастиц  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  размером 40 нм увеличивается устойчивость обратных ВКЭ, снижается размер пор в композитах из сополимера стирола и дивинилбензола, увеличивается скорость сорбции нефтепродуктов из-за увеличения гидрофобности поверхности пор и уменьшении количества ПАВ на межфазной поверхности.

**Практическая значимость.** С помощью полимеризации дисперсионной среды обратных ВКЭ с регулируемым размером пор и пористостью разработаны пористые композиционные полимерные материалы.

Показано влияние вязкости нефтепродукта, размера пор в полученных композитах, концентрации наночастиц  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  на их сорбционные свойства. Установлено, что полученные сорбенты обладают сорбционной ёмкостью до 25 кг/кг при поглощении высоковязких нефтепродуктов.

Показано, что благодаря высокой гидрофобности поверхности разработанных композитов поглощенная ими вода вытеснялась нефтепродуктами с течением времени. Исследование магнитных свойств композитов из сополимера стирола и дивинилбензола с наночастицами  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  показало, что существует возможность их сбора с помощью магнитов при использовании в качестве сорбентов нефтепродуктов. Полученные результаты могут позволить разрабатывать эффективные пористые полимерные материалы для 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, описаны научная новизна, практическая и теоретическая значимость работы.

**В первой главе** представлен литературный обзор, содержащий сведения об обратных ВКЭ, методах их получения и стабилизации, влияющих на структуру и свойства таких эмульсий. Описано получение высокопористых полимерных материалов полимеризацией дисперсионной среды обратных ВКЭ. Приведены сведения о возможности использования высокопористых

полимерных материалов в качестве эффективных сорбентов нефтепродуктов и возможности получения функциональных композитов с наночастицами на основе подобных полимерных матриц.

**Во второй главе** дано описание реактивов, использованных для получения обратных высококонцентрированных эмульсий и пористых полимерных материалов. Описаны методы исследования полученных эмульсий и полимерных материалов (методы электронной и оптической микроскопии, твердотельной денситометрии, вибрационной магнитометрии).

**В третьей главе** диссертационной работы приведены результаты экспериментов и их обсуждение. Первый раздел третьей главы посвящен стабильности обратных ВКЭ с мономерами, стиролом и дивинилбензолом, и наночастицами магнетита в дисперсионной среде. Показано, что устойчивыми к коалесценции и седиментации являются эмульсии с долей дисперсной фазы 0,95 и концентрацией сорбитанолеата 10-20 об.%. Выявлено, что при увеличении концентрации ПАВ уменьшается размер капель дисперсной фазы полученных эмульсий. Установлено, что добавление до 20 мас.% наночастиц магнетита в состав обратных ВКЭ увеличивает их устойчивость к коалесценции.

Далее в работе описано влияние состава и условий получения обратных ВКЭ на структуру и размер пор сополимеров стирола и дивинилбензола. Установлено, что оптимальными для получения сополимеров стирола и дивинилбензола с пористой структурой и долей пор до 0,95 является следующий состав исходных обратных ВКЭ: доля дисперсной фазы 0,95, концентрация дивинилбензола в дисперсионной среде 10 об.%, концентрация ПАВ 10 об.%. Показано влияние типа и концентрации инициатора полимеризации, концентрации электролита в составе дисперсной фазы эмульсий, интенсивности перемешивания при получении исходной ВКЭ на размер пор и вторичных отверстий в стенках пор сополимеров стирола и дивинилбензола. Найдены условия, при которых можно получать пористые полимерные материалы с одинаковым размером пор и разным размером вторичных отверстий.

В разделе 3.4 описано влияние размера пор и вторичных отверстий на сорбционные свойства высокопористых полимерных материалов при поглощении нефтепродуктов с различной вязкостью. Показана возможность получения пористых полимерных композитов на основе сополимеров стирола и дивинилбензола с наночастицами  $Fe_3O_4$  в качестве наполнителя. Установлено, что увеличение концентрации наночастиц  $Fe_3O_4$  незначительно уменьшает размер пор в полученных композитах, а также приводит к улучшению их сорбционных свойств. Изучение магнитных характеристик полученных композитов позволяет сделать вывод о возможности их сбора с помощью магнитного поля с поверхности воды после окончания процесса сорбции нефтепродукта.

В заключительном разделе главы продемонстрировано отсутствие острого токсического воздействия полученных сорбентов на типичные организмы водоемов, что свидетельствует о безопасности их применения в качестве сорбентов нефтепродуктов для ликвидации последствий аварийных разливов нефтепродуктов на поверхности водных объектов.

**В заключении** представлены выводы по диссертационной работе.

**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. Не очень удачно сформулированы положения, выносимые на защиту: влияние концентрации ПАВ на устойчивость эмульсий и размер пор получаемых материалов, влияние размера пор на сорбционные свойства и т.д. На защиту следовало бы вынести методы, результаты и закономерности.
2. После обстоятельного литературного обзора желательно было сделать выводы и более подробно обосновать актуальность и научную новизну работы.

3. Особый практический интерес представляет часть работы, в которой описан синтез высокопористых полимерных композиционных материалов, содержащих до 20 % наночастиц  $Fe_3O_4$ . Желательно было провести хотя бы предварительные опыты, свидетельствующие о возможности и целесообразности сбора таких сорбентов с поглощенными нефтепродуктами при помощи магнитов.
4. В разделе 1.4.3 литературного обзора подробно рассмотрена сорбция нефтепродуктов высокопористыми полимерными материалами, полученными полимеризацией дисперсионной среды обратных высококонцентрированных эмульсий. В работе недостает сравнения основных характеристик предложенных автором и ранее изученных, в том числе коммерчески доступных материалов.

Автореферат полностью отражает содержание диссертации.

**Достоверность** результатов работы и обоснованность основных выводов автора подтверждена использованием комплекса взаимодополняющих современных апробированных методов исследования и воспроизводимостью результатов экспериментов. Полученные закономерности согласуются с результатами других авторов, изучающих высококонцентрированные обратные эмульсии и высокопористых полимерные материалы. Диссертация выполнена на высоком научном уровне.

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 (02.00.02 – Аналитическая химия), заместитель директора по научной работе Федерального государственного бюджетного учреждения науки Ордена Ленина и Ордена Октябрьской Революции Института геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского Российской академии наук (ГЕОХИ РАН)

Федотов Петр Сергеевич

«14» марта 2022 г.

119991, Российская Федерация, г. Москва, ул. Косыгина, д.19.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Ордена Ленина и Ордена Октябрьской Революции Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского Российской академии наук (ГЕОХИ РАН)

Тел.: +7(499)137-41-47

E-mail: fedotov@geokhi.ru



*Петр Сергеевич Федотов*  
И.О. \_\_\_\_\_  
Институт ГЕОХИ РАН