

«УТВЕРЖДАЮ»

И.о. проректора по научной
работе и инновациям ФГБОУ ВО

«Казанский национальный
исследовательский
технологический университет»
доктор технических наук, профессор

Р.Р. Сафин

«19» 11 2023 г.



ОТЗЫВ

ведущей организации на диссертационную работу **Отвагиной Ксении Владимировны** «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

Возможность управлять составом и строением высокомолекулярных соединений, а также морфологией материалов на их основе путем подбора подходящего способа переработки открывает широкие перспективы для создания функциональных материалов, востребованных в различных областях науки и техники. Одной из таких областей являются мембранные технологии. Несмотря на возможность применения неорганических композитов в качестве мембранных материалов, основным типом мембранных материалов являются полимерные соединения. На сегодняшний день применение полимерных мембран для отделения CO_2 является одной из наиболее актуальных и быстро развивающихся областей.

Среди разнообразия полимеров, предложенных для получения газоразделительных мембран, в последние годы особый интерес вызывает класс полиэлектролитов, элементарным звеном которых является полимеризуемая ионная жидкость. Низкомолекулярные ионные жидкости зарекомендовали себя как эффективные абсорбенты CO_2 , однако их применение в мембранных технологиях связано с рядом сложностей, среди которых нарушение структурной целостности мембран с иммобилизованными ионными жидкостями при значительном перепаде давлений во время проведения процесса мембранного газоразделения. Поэтому, логичным шагом является переход к их высокомолекулярным аналогам.

Актуальность диссертационной работы К.В. Отвагиной обусловлена необходимостью установления связей состава и строения полиэлектролитов различной природы с их физико-химическими и транспортными свойствами. Решение этой задачи позволит сформировать теоретическую базу для разработки новых полимерных материалов на основе синтетических и природных полиэлектролитов с возможностью применения в качестве мембранного материала для селективного выделения CO_2 из газовых смесей и осушки органических сред в процессе первапарации.

Диссертационная работа по содержанию и структуре полностью отвечает научно-квалификационной работе на соискание ученой степени кандидата химических наук. Работа изложена на 119 страницах машинописного текста, содержит и включает в себя 56 рисунков, 21 таблицу и состоит из введения, трех глав, заключения и списка цитируемой литературы (177 наименований).

Анализ содержания работы.

Целью диссертационной работы К.В. Отвагиной 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.

Во *введении* диссертант аргументировано объясняет выбор направления исследования, а также определяет его цели и задачи.

В *первой главе* проведен обзор литературных данных и отражено современное состояние исследований по теме диссертации. В частности, рассмотрены основные понятия диффузионных мембранных процессов и требования к полимерным мембранам, а также рассмотрены основные типы полимерных мембранных материалов на основе ионных соединений: мембраны с иммобилизованными ионными жидкостями, мембраны со смешанной матрицей и ионные гели, мембраны на основе полимерных ионных жидкостей и природного полиэлектролита хитозана.

Вторая глава посвящена описанию методов синтеза, идентификации и характеристики полимерных ионных жидкостей на основе поливинилбензил хлорида и сополимеров хитозана с акрилонитрилом и стиролом, а также получение и характеристика мембранных материалов на их основе. В процессе исследования применялись методы спектроскопии ядерно-магнитного резонанса (ЯМР), ИК-спектроскопии, гелепроникающей хроматографии, атомно-силовой микроскопии, сканирующей электронной микроскопии, кондуктометрического титрования, дифференциальной сканирующей калориметрии, газовой хроматографии, определения плотности методом флотации, смачивания с расчетом свободной энергии поверхности по методу Оуэнса-Вендта, определения физико-механических свойств пленок в испытаниях на одноосное растяжение, термогравиметрического анализа и малоуглового рентгеновского рассеяния.

В *третьей главе* описываются результаты, полученные в ходе выполнения диссертационной работы. В частности, был синтезирован ряд из 16 полимерных ионных жидкостей (ПИЖ) с 4 различными поликатионами и 4 различными анионами путем полимераналогичных превращений полимерного прекурсора поливинилбензил хлорида. Молекулярно-массовые характеристики полимеров были определены методом гелепроникающей хроматографии: $M_n=131000$, $M_w=228000$, параметр полидисперсности 1,74. Образование продуктов было доказано комплексом спектроскопических методов – спектроскопии ЯМР (на ядрах 1H) и ИК-спектроскопии. Параметры функционализации – степень функционализации, степень замещения аниона и количество звеньев ионной жидкости на 1 г ПИЖ, были определены кондуктометрически. Для изучения специфического взаимодействия синтезированных ПИЖ с CO_2 был предложен метод АTR-ИК-спектроскопии с применением модифицированной приставки нарушенного полного внутреннего отражения. После воздействия атмосферы CO_2 в спектрах ПИЖ зарегистрированы пики в области $2333-2341\text{ см}^{-1}$, соответствующие асимметричным валентным колебаниям $O=C=O$ (ν_3). В измерениях плотности показано, что плотность синтезированных ПИЖ во всех случаях выше плотности исходного поливинилбензил хлорида и возрастает в ряду противоионов: $Cl^- < Tf_2N^- < BF_4^- < PF_6^-$. На основе полученных полиэлектролитов были приготовлены композиционные мембраны с использованием микрофильтрационной коммерческой подложки. Морфология мембран и толщина

селективного слоя были охарактеризованы методом сканирующей электронной микроскопии. Энергетические параметры поверхности полученных мембран, полезные при интерпретации результатов газоразделения, были охарактеризованы методом смачивания с расчетом свободной энергии поверхности и ее дисперсионной и полярной составляющих по методу Оуэнса-Вендта. Было замечено, что дисперсионная энергия изменяется так же, как плотность ПИЖ, и возрастает в следующем порядке: $Tf_2N^+ < BF_4^- < PF_6^-$. Полярная составляющая свободной энергии поверхности ниже для поликатионов с противоионом Tf_2N^+ по сравнению с ПИЖ, содержащими другие противоионы. Полученные диссертантом данные о плотности и энергии поверхности в полной мере согласуются с результатами газоразделения. Полиэлектролиты, характеризующиеся наименьшей плотностью, а также наименьшей поверхностной энергией, оказались более проницаемы для всех газов. Наименее проницаемыми оказались ПИЖ, содержащие анионы PF_6^- , что также согласуется с результатами измерения плотности.

Второй раздел обсуждения результатов автор посвятил синтезу и характеристике сополимеров хитозана с виниловыми мономерами – акрилонитрилом и стиролом. Сопolíмеры различного строения были синтезированы по известным методикам, однако, поскольку получение сополимеров проводилось в условиях, отличных от ранее описанных, для полученных сополимеров были определены параметры сополимеризации: выход гомополимеров, степень сополимеризации, эффективность сополимеризации, а также определены зависимости конверсии мономера от времени в процессе сополимеризации с использованием комплексного соединения кобальта $[Co(NH_3)_6]Cl_3$. Образование сополимеров было доказано методом ИК-спектроскопии по появлению полос, соответствующих валентным колебаниям связи $C\equiv N$ (2240 см^{-1}) акрилонитрила и ароматического кольца стирола (698 см^{-1}). Автор уделяет значительное внимание изучению влияния сополимеризации хитозана с виниловыми мономерами на физико-механические свойства пленочных материалов. Было показано, что в зависимости от метода получения сополимера и его состава, можно значительно (в 3-4 раза) повысить прочность исходного хитозана. Результаты измерения физико-механических свойств сополимеров поддержаны изучением морфологии их поверхности методом атомно-силовой микроскопии и методом смачивания. Установлено, что введение в полимерную матрицу 10 масс% ионной жидкости приводит к нарушению морфологической однородности поверхности, что приводит к резкому снижению прочности полученных материалов. Также было изучено влияние сополимеризации на теплофизические свойства сополимеров с применением комбинации методов дифференциальной сканирующей калориметрии, термогравиметрического анализа и хроматографического анализа выделяющихся газов в процессе пиролитического разложения. Основная потеря массы для сополимеров с акрилонитрилом происходит при температурном интервале от 493К до 653К. Эта потеря массы обусловлена разложением полимерной матрицы. Этот эффект более выражен для сополимеров, полученных с использованием комплексного соединения кобальта. Было установлено, что сополимеры имеют более низкую температуру разложения чем исходный хитозан (543К). Результаты измерения газотранспортных свойств показали, что наиболее проницаемой (400 Баррер) оказалась мембрана со смешанной матрицей на основе блок-сополимера хитозана со стиролом, содержащая 10 масс% $[C_4mim][BF_4]$, при этом наибольшей идеальной селективностью (15,5) обладает мембрана на основе блок-сополимера хитозана с акрилонитрилом, содержащая 10 масс% $[C_4mim][BF_4]$.

На основе блок-сополимеров хитозана с виниловыми мономерами автором были также получены композиционные мембраны с использованием пористой коммерческой подложки и изучены их транспортные свойства в процессе первапорационного осушения тетрагидрофурана (ТГФ). Морфология мембран, а также толщина селективного слоя определялись и измерялись методом сканирующей электронной микроскопии. Микрофотографии СЭМ демонстрируют хорошую адгезию селективных слоев к пористой подложке. Получены мембраны с толщиной селективного слоя менее 2 мкм. Транспортные свойства синтезированных мембран изучались в процессе первапорационного разделения смеси ТГФ-вода различного состава (5,7-20 масс% воды) при комнатной температуре (22°C) и азеотропной смеси ТГФ-вода (5,7 масс%) при различных температурах (22, 35 и 50 °C). Показано, что при разделении всех составов исходной смеси ТГФ-вода образуется пермеат, обогащенный водой. Мембрана на основе сополимера с акрилонитрилом демонстрирует более высокое содержание воды в пермеате (99,1 масс%) по сравнению с мембраной на основе сополимера со стиролом (92 масс%) при разделении азеотропной смеси ТГФ-вода (5,7 масс%) при 22°C, что показывает перспективность применения данной мембраны для дегидратации ТГФ. Удельная производительность композиционных мембран возрастает с увеличением температуры, в то время как концентрация воды в пермеате снижается для сополимера со стиролом с 92 до 85,5 масс%, а для сополимера с акрилонитрилом остается практически неизменной (99,1-98,5 масс%). Однако мембраны остаются высокоселективными по отношению к воде даже при повышенной температуре (до 50°C).

Научная новизна работы обусловлена тем, что предложен и реализован метод качественной оценки взаимодействия *in situ* полимерных матриц с CO₂ методом АТР-ИК-спектроскопии. С применением этого подхода в диссертационном исследовании Отвагиной К.В. показано, что взаимодействие CO₂ с ПИЖ носит характер физисорбции, а положение сигнала ассиметричных валентных колебаний связи O=C=O определяется как природой поликатиона, так и противоиона.

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 CO₂ из газовых смесей.

Установлено влияние состава и структуры сополимеров хитозана с виниловыми мономерами на морфологические, эксплуатационные и транспортные характеристики мембранных материалов на их основе в процессе выделения CO₂ из газовых смесей. Получены мембраны со смешанной матрицей с ионными жидкостями с коэффициентом проницаемости (400 Баррер) и селективностью CO₂/N₂ = 4,2.

Впервые получены и изучены 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 кг/м²ч) в процессе первапорационного осушения азеотропной смеси ТГФ с водой.

В заключении работы представлены основные выводы по диссертационной работе, а также обозначены перспективы дальнейшего развития темы.

Теоретическая и практическая значимость работы заключается в том, что разработан метод качественной оценки взаимодействия углекислого газа с полимерными

матрицами с применением АТР-ИК-спектроскопии. Установлена связь состава и строения полиэлектролитов с их физико-химическими, теплофизическими, физико-механическими свойствами и транспортными свойствами. Полученные 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.

Полученные результаты являются новыми и представляют существенный научно-практический интерес, а выводы по диссертации достоверны, подтверждены полученными экспериментальными данными, научно доказаны и обоснованы и не вызывают сомнений. Всё это позволяет с уверенностью говорить о **достоверности** результатов, полученных в диссертационной работе Отвагиной Ксении Владимировны.

Публикации. Материалы, представленные в диссертации, опубликованы в 4 статьях в рецензируемых научных изданиях, входящих в список изданий, рекомендованных ВАК и базу Web of Science. Работа прошла тщательную апробацию, материалы обсуждались на всероссийских и международных конференциях в качестве устных и стендовых докладов. Полученные в ходе работы результаты были представлены на конференциях различных уровней, включая всероссийские, международные и с международным участием. Опубликованные работы как подтверждают новизну и обоснованность выводов, так и свидетельствуют о признании работы научным сообществом.

Автореферат достаточно полно отражает содержание диссертации.

Содержание диссертации соответствует следующим пунктам паспорта специальности 1.4.7. Высокомолекулярные соединения:

п. 4. в части «Химические превращения полимеров – внутримолекулярные и полимераналоговые, их следствия.»

п. 8. «Усовершенствование существующих и разработка новых методов изучения строения, физико-химических свойств полимеров в конденсированном состоянии и других свойств, связанных с условиями их эксплуатации»,

п. 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»

Таким образом, актуальность, научная новизна и практическая значимость диссертации Отвагиной Ксении Владимировны не вызывают сомнений. Результаты работы могут быть использованы в ряде научно-исследовательских и промышленных предприятий, например, на химических факультетах Санкт-Петербургского государственного университета и Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова, в Российском химико-технологическом университете им. Д.И. Менделеева, в Нижегородском государственном техническом университете им. Р.Е. Алексева, ПАО НКНХ (Нижекамск), НК «Роснефть», ПАО «Газпром», ЗАО «Сибур-Химпром».

По диссертационной работе Отвагиной Ксении Владимировны возникли следующие вопросы и замечания:

1. В тексте диссертации автор упоминает, в частности в п. 3.1.2. (стр. 60) и п. 3.1.3. (стр 64), о связи транспортных свойств синтезированных полиэлектролитов со свободным объемом, однако, в диссертации отсутствуют данные об измерении свободного объема в полимерных мембранах на основе синтезированных полиэлектролитов.

2. В п. 3.1.2. (стр. 57-59, таб. 7, рис. 23) диссертации автор отмечает наличие «синего» и «красного» сдвига сигнала валентных асимметричных колебаний $O=C=O$ в зависимости от природы поликатиона, однако, никак не объясняет наблюдаемое явление. Кроме того, сдвиг в 100 см^{-1} является значительным и может свидетельствовать о химическом взаимодействии соединений. В диссертации на рисунках иллюстрирующих ИК-спектры соединений (рис.: 14-17, 19-23, 34, 35, 38) допущена ошибка в названии оси абсцисс, на которой судя по всему представлено волновое число, а не длина волны. Такая же ошибка допущена и в автореферате (рис. 2).

3. В п. 3.2.1. диссертации автор обсуждает синтез блок- и привитых сополимеров хитозана с виниловыми мономерами. Несмотря на то, что качественно образование продукта было доказано методом ИК-спектроскопии, в диссертации отсутствуют убедительные доказательства, подтверждающие образование блок- и привитой структуры сополимеров. Кроме того, отсутствуют важные для воспроизведения результатов данные о молекулярно-массовых характеристиках полученных сополимеров.

4. В п. 3.1.3. диссертации автор описывает применение метода оценки энергии поверхности для интерпретации транспортных свойств мембран, однако, автор не распространяет этот подход на исследование свойств сополимеров хитозана. С чем связано такое избирательное применение этого метода?

5. Автор сообщает о конкурентных значениях транспортных свойств мембран на основе сополимеров хитозана в процессе первапорационного осушения ТГФ по сравнению с известными из литературы данными. Однако, вызывает вопрос воспроизводимость этих результатов для одной и той же мембраны, исследуемой в нескольких циклах первапорации, поскольку, как сам автор пишет на стр. 96 диссертации, интенсивное набухание селективного слоя приводит к образованию транспортных каналов, которые могут существенно повлиять на морфологию селективного слоя после регенерации мембраны по завершении процесса первапорации.

Сделанные замечания не снижают общей положительной оценки работы, а диссертационная работа Отвагиной Ксении Владимировны «Полимерные ионные жидкости и их природные аналоги в синтезе мембранных материалов для диффузионных процессов» представляет собой завершённую научно-квалификационную работу, в которой решена важная научно-практическая задача установления связи состава и строения полиэлектролитов различного происхождения с их физико-химическими свойствами, а также получения мембран на их основе с возможностью применения в диффузионных процессах – газоразделении и первапорации.

По актуальности, объему материала, научной новизне, практической, теоретической значимости и достоверности полученных результатов диссертационная работа Отвагиной Ксении Владимировны «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.

Диссертационная работа Отвагиной Ксении Владимировны «Полимерные ионные жидкости и их природные аналоги в синтезе мембранных материалов для диффузионных процессов» обсуждена, отзыв заслушан и утвержден на заседании кафедры Технологии синтетического каучука Казанского национального исследовательского технологического университета 27 ноября 2023 г., протокол № 12.

Кандидат химических наук
(05.17.06 – Технология и переработка полимеров и композитов) доцент,
заведующий кафедры технологии синтетического каучука Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Казанский национальный исследовательский технологический университет»

Сафиуллина Татьяна Рустамовна

Доктор химических наук,
(02.00.06 – Высокомолекулярные соединения)
профессор кафедры технологии синтетического каучука
Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Казанский национальный исследовательский технологический университет»

Давлетбаева Ильсия Муллаяновна

Контактная информация: 420015, Республика Татарстан, г. Казань, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Казанский национальный исследовательский технологический университет» (ФГБОУ ВО «КНИТУ»), ул. К.Маркса, 68

safiullina.tr@gmail.com, тел. +7 9173970492

davletbaeva09@mail.ru, тел. +7 9274164230



Подпись <i>Садришиной Г. Давлетбаева И.М.</i>
удостоверяю.
Начальник управления кадрового и документационного обеспечения ФГБОУ ВО «КНИТУ»
<i>И.Ш. Харисов</i>
« 28 » 11 20 23 г.