

О Т З Ы В

официального оппонента о диссертационной работе

Малаховой Ирины Александровны

"Широкопористые монолитные сорбционные материалы на основе полиэтиленimina", представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4 – Физическая химия (химические науки)

Актуальность темы диссертационной работы. В последние десятилетия наблюдается активный рост исследований, посвященных разработке криогелей благодаря наличию губчатой структуры, высоким механическим характеристикам и возможностью модификации неорганическими частицами с целью расширения их полифункциональности. Так, только за 2022 год в Chemical Abstracts отрецензировано около 400 статей, в которых рассматривается применение криогелей в каталитических системах, системах очистки и разделения биологических жидкостей, в качестве полимерной матрицы для иммобилизации растительных и животных клеток, систем доставки лекарств, создания искусственных тканей, в хроматографии, а также очистке сточных вод для удаления ионов металлов и других поллютантов. В зависимости от химического состава полимерные гели способны реагировать на изменение внешних условий (рН, магнитное поле, ионная сила, температура) изменением своего объема, что позволяет причислить полимерные криогели к классу «умных» материалов.

Следует отметить, что на фоне декларации свойств криогелей в качестве сорбентов в литературе в настоящее время практически отсутствуют сведения о монолитных широкопористых сорбентах на основе криогелей и исследовании их сорбционных свойств в динамических условиях, в том числе, в технологиях водоочистки «point of use» (POU). В этой связи диссертационная работа И.А. Малаховой, представляющая часть комплексных исследований известной школы по сорбционным материалам и технологиям чл.-корр РАН., профессора С.Ю. Братской по разработке способов получения монолитных широкопористых сорбционных материалов на основе полиэтиленimina, в том числе наполненных наночастицами, для извлечения ионов металлов и некоторых органических поллютантов в динамическом режиме, представляется несомненно важной, перспективной и актуальной. В настоящем исследовании И.А. Малахова решает проблему разработки пористых материалов, которая заключается не в достижении пористости как таковой, а в создании структуры, обеспечивающей быструю скорость сорбции, что возможно при наличии пор, соединенных в систему сквозными каналами, что позволяет значительно увеличить эффективность сорбции в зависимости от степени сшивки полимера, наполнения и природы наночастиц наполнителя.

Степень обоснованности научных положений и выводов, сформулированных в диссертации. Для обоснования основных научных положений и выводов диссертации И.А.Малаховой проведен существенный аналитический обзор и проработка научной литературы по теме диссертации, позволяющий повысить обоснованность выбранных автором направлений и методов диссертационного исследования. Автором выполнены систематические исследования состава, структуры и морфологии продуктов монолитных широкопористых материалов, включая композитных, на основе ковалентно сшитого полиэтиленimina и неорганических наночастиц. В результате исследований сорбционных свойств полученных материалов выявлены достоверные взаимосвязи между типом сшивающего реагента, концентрацией полимера в растворе, мольным отношением реагентов, температурой сшивки и морфологией, фильтрующими и сорбционными характеристиками полученных материалов.

Считаю, представленные научные положения и выводы, сформулированные в диссертации полностью обоснованными.

Достоверность представленных в работе результатов и обоснованность выводов подтверждается исследованием широкой выборки образцов сорбентов, большим количеством экспериментальных данных, обеспечивается применением взаимодополняющих независимых современных методов анализа, включая СНН-анализ, динамический механический анализ, конфокальную лазерную сканирующую микроскопию и сканирующую электронную микроскопию с энергодисперсионной рентгеновской спектроскопией, методы атомно-абсорбционной спектрометрии и масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой и математического моделирования; потенциалом для практического использования и полученным автором патента на изобретение и программы для ЭВМ; обсуждением установленных закономерностей на тематических российских и международных научных мероприятиях, публикацией результатов исследования в высокорейтинговых рецензируемых научных изданиях.

Полученные автором результаты отличаются существенной научной новизной, заключающейся в разработке способов получения широкопористых монолитных полимерных и композитных материалов на основе полиэтиленimina, и большими перспективными исследованиями в плане их практического использования для извлечения ионов металлов и некоторых органических поллютантов в динамическом режиме.

Наиболее значимыми результатами, определяющими новизну исследования, являются разработанные способы получения новых широкопористых монолитных полимерных и композитных материалов на основе коммерчески доступных реагентов для глубокой очистки воды от ионов тяжелых металлов и радионуклидов цезия, красителей и высокомолекулярных веществ, присутствующих в поверхностных водах, которые благодаря хорошим кинетическим свойствам и высокой аффинности могут использоваться как в технологиях «point of use» в фильтрах малого объема, так и для аналитического разделения и концентрирования; экспериментально верифицированная новая модель непрерывного распределения сорбционных центров по константам скоростей сорбции/десорбции (модель РКС), предназначенная для исследования сорбционных характеристик материалов и описания неограниченного количества типов сорбционных центров в терминах «быстрые» и «медленные» (в зависимости от величины константы скорости сорбции) и «высокоаффинные» и «низкоаффинные» (в зависимости от величины константы скорости десорбции); а также разработанные протоколы исследований кинетики сорбции в статических условиях, которые позволяют получить необходимые экспериментальные данные для расчета функции РКС, применимой для моделирования сорбции в динамических условиях, прогнозирования взаимного влияния ионов при сорбции из многокомпонентных систем, а также возможности их разделения за счет разной скорости сорбции или аффинности.

Таким образом, как отдельные научные положения, так и их сочетание, направленное на комплексное решение задачи получения широкопористых сорбционных материалов, отвечают критерию научной новизны. О новизне свидетельствуют и патент на изобретение и программа для ЭВМ, полученные в ходе выполнения диссертации.

Содержание диссертации, ее завершенность. Диссертация изложена на 166 страницах, состоит из введения, пяти выстроенных в логической последовательности глав, выводов, списка литературы из 196 наименований, содержит 41 рисунок, 1 схему, 19 таблиц 3 приложения.

Во введении обоснована актуальность темы диссертационной работы, сформулированы ее цели и задачи, проанализирована степень разработанности темы, отражены научная новизна и практическая значимость диссертации, изложены основные положения, выносимые на защиту.

В первой главе представлен хорошо структурированный развернутый обзор и анализ литературы, полностью соответствующий предмету исследования и подробно на современном уровне информирующий о состоянии проблемы (всего проанализировано

196 источников за период с 1898! по 2022 г.г., включая за последние 5 лет – около 40). Структура первой главы облегчает оценку экспериментальной части диссертации. Автор подробно останавливается в обзоре на существующих методах получения полимерных и композитных монолитных сорбционных материалов, в том числе криогелей. Далее автор проводит критический анализ современного состояния моделирования кинетики и динамики сорбции и обсуждает особенности сорбционных свойств широкопористых материалов, что помогает понять формулирование целей исследования, мотивацию выбранных направлений приложения усилий. На основе анализа данных литературы сделано заключение о недостаточных данных по монолитным широкопористым сорбентам на основе коммерчески доступных водорастворимых полимеров, применяющихся в качестве высокоэффективных флокулянтов для извлечения широкого спектра поллютантов и исследования сорбционных свойств криогелей в динамических условиях, что существенно ограничивает возможности прогнозирования ресурса монолитных сорбционных фильтров в зависимости от условий эксплуатации в реальных процессах.

Во второй главе приводятся подробные сведения об использованных реактивах и методах исследования. Дается подробное описание метода получения широкопористых материалов (криогелей) на основе разветвленного полиэтилена (ПЭИ) и методов исследования их характеристик (элементного состава, набухания, морфологии, проницаемости, механических свойств). Описаны методы исследования морфологии и элементного состава композитных криогелей. Автор детально приводит описание методов исследования сорбционных свойств полученных материалов в статическом и динамическом режимах. В конце главы приводится описание способов определения концентраций адсорбатов методами атомно-абсорбционной спектроскопии, масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой, спектрофотометрии.

В третьей главе представлены результаты исследования типа сшивающего реагента (СР, диглицидиловые эфиры (ДГЭ) гликолей) и условий сшивки на характеристики широкопористых сорбционных материалов на основе ПЭИ. В качестве особого достоинства работы следует отметить углубленное исследование и поиск оптимальных условий ковалентной сшивки ПЭИ ДГЭ этиленгликоля (ДГЭЭГ), 1,4-бутандиола (ДГЭБД) и полиэтиленгликоля (ДГЭПЭГ) с целью получения непосредственно в сорбционных колонках монолитных широкопористых материалов с высокой проницаемостью и высокой статической сорбционной емкостью (ССЕ) по ионам Cu(II) , что достигалось автором путем варьирования концентрации раствора полимера, мольного соотношения СР : ПЭИ, температуры ($- 10\text{ }^{\circ}\text{C}$ и $+ 20\text{ }^{\circ}\text{C}$) и времени сшивки. Важным результатом данного этапа работы стали обнаруженные особенности процесса сшивки: снижение реакционной способности ДГЭ гликолей при температуре $- 20\text{ }^{\circ}\text{C}$ с ростом длины цепи в ряду ДГЭЭГ>ДГЭБД>ДГЭПЭГ и, напротив, увеличение модулей накопления (G') гидрогелей и криогелей ПЭИ, отражающих эффективность образования поперечных сшивок напротив, с ростом длины цепи СР, что автор объясняет побочным процессом прививки боковых цепей. Интересным является факт сшивки ПЭИ с использованием ДГЭЭГ благодаря эффекту криоконцентрирования только при температуре $- 20\text{ }^{\circ}\text{C}$. Далее автор устанавливает корреляции между длиной цепи сшивающих реагентов и пористой структурой и проницаемостью получаемых криогелей. На основе полученных данных по поиску оптимальных условий получения широкопористых монолитных сорбентов на основе ПЭИ для применения в динамических условиях сорбции выбраны следующие параметры проведения процесса: скорости потока до 12 м/ч: 5 % раствор ПЭИ, $\text{pH}>10$, температура $- 20\text{ }^{\circ}\text{C}$, время сшивки – 7 суток, мольное соотношение ДГЭЭГ:ПЭИ 1:8 и ДГЭБД:ПЭИ 1:4.

В четвертой главе приводятся результаты исследования сорбционных свойств криогелей ПЭИ по отношению к ионам металлов, гуминовым кислотам (ГК) и анионному красителю (АК) в статических и динамических условиях. Автором были выявлены

особенности динамики сорбции выбранных поллютантов в монолитном криогеле в динамических и статических условиях. Показано, что условные константы скоростей сорбции/десорбции, рассчитанные для криогранул ПЭИ из кинетических кривых сорбции в статическом режиме, могут быть существенно ниже, чем константы скорости сорбции на монолитном сорбенте в динамических условиях. Используя рассчитанные истинные константы скорости сорбции и десорбции для сорбционных центров, определяющиеся только природой сорбента и сорбата, автор предсказывает вид выходной кривой сорбции на основании параметров сорбционных центров, рассчитанных из кинетических кривых сорбции в статическом режиме. Таким образом, в рамках данной работы автором экспериментальным путем верифицирована новая модель распределения сорбционных центров по константам скоростей сорбции и десорбции (РКС модель) и ее версия, учитывающая внутреннюю диффузию. На примере сорбции ионов Cu(II) , Ni(II) , Co(II) , Cd(II) , Zn(II) на криогранулах и монолитных криогелях ПЭИ в статических и динамических режимах показано, что рассчитанные РКС-функции применимы для описания кинетических и емкостных характеристик сорбционных центров неоднородных сорбентов, а также для предсказания скоростной зависимости вида выходных кривых сорбции и положения точки проскока с использованием данных, полученных в статическом режиме сорбции. Предложенный автором подход позволяет значительно сократить объем экспериментальных данных, необходимых для моделирования динамики сорбции и оптимизации параметров сорбционных фильтров.

В пятой главе автором представлены способы получения композитных криогелей для извлечения ионов цезия и ртути и результаты исследования их сорбционных свойств. Полученный автором композит ПЭИ/ $\text{Zn}_{1.85}\text{K}_{0.33}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ обеспечивает коэффициент очистки от радионуклидов Cs-137 выше 1900 при линейной скорости потока 6.6 м/ч и снижении γ -активности до фонового уровня. Следует отметить синергетический эффект хелатирования Hg(II) матрицей ПЭИ и ионный обмен на ZnS , что позволило достичь с помощью композитного криогеля ПЭИ/ ZnS глубины очистки воды от ртути до уровня ПДК (0.5 мкг/л) с коэффициентом очистки $>10^5$. Весьма интересным и важным результатом является продемонстрированная автором эффективная динамическая сорбционная емкость криогеля ПЭИ/ ZnS по ионам Hg(II) , которая значительно превышает емкость известных на сегодняшний день материалов.

Таким образом, по каждой главе и работе в целом имеются выводы, которые соответствуют целям и задачам исследования, а также положениям, выносимым на защиту.

К работе имеются замечания, вопросы и пожелания:

1. Не обсуждается, чем был обусловлен выбор разветвленного ПЭИ и какова степень разветвления и влияния ее на механические свойства формируемого полимерного каркаса.
2. Не совсем понятно, как оценивали степень сшивки и какова ее доля в параметре степени модификации или это одно и то же понятие.
3. Температура и скорость замораживания являются одними из важнейших параметров при приготовлении монолитных криогелей, влияющих на пористость монолитных криогелей. В этой связи представляло бы интерес получение криогелей при различных минусовых температурах, в том числе при температуре переохлаждения и какое влияние оказывало бы на пористую структуру криогеля переохлажденное состояние раствора.
4. Автором диссертации не доказывается фазовое состояние наночастиц ферроцианида цинка, не обсуждается как достигается равномерность распределения по размерам в матрице криогеля.
5. Чем обусловлено выбранное значение рН для сорбции ионов металлов? Означает ли выбранное значение рН, равное ~ 5 , рабочим для сорбции? При интерпретации

результатов сорбции автор не учитывает гидролиз ионов металлов, приводящий к образованию гидроксокомплексов в разбавленных растворах.

6. Что происходит со структурой криогеля, полученного вымораживанием гидрогеля, когда его применяют в водных сорбционных технологиях? Проводились ли испытания после регенерации сорбентов, какова морфология сорбентов после 1-го и последующих циклов регенерации?
7. Поскольку технология ROU предполагает работу в реальных условиях окружающей среды, то интересны были сведения о рабочем температурном диапазоне сорбентов, экономические затраты криогелирования при масштабировании, прогноз сорбционных свойств при очистке суспензий, т.е. полидисперсных систем при очистке реальных жидкостей. Не снизит ли это эффективность работы сорбентов?

Общие замечания и недостатки в содержании и оформлении диссертации:

- Имеются редакционно-неудачные или непринятые формулировки и опечатки типа, в частности, "время... составляло часы..." и "описанные" (стр. 53), "аффинность" (стр. 68), "медленнее" (стр. 67), "головные растворы (стр. устар. стр. 40), "высоты образца, измеренных..." (стр. 38), термин "гуминовая кислота" (стр. 40) не применяется в единственном числе, так как это не моносоединение, а супрамолекулярное соединение, поэтому принято называть "гуминовые кислоты" (<https://humic-substances.org/>).

Высказанные замечания имеют рекомендательный характер и не влияют на общую высокую оценку проведенной работы. Диссертационная работа И.А. Малаховой выполнена на высоком научном и экспериментальном уровне с применением современных физико-химических методов, обеспечивающих выполненному исследованию надежность и достоверность полученных результатов и выводов.

Материалы, изложенные в диссертационной работе, полностью изложены в 21 работе, включая 7 статей в рецензируемых научных журналах, входящих в международные базы: Chemical Engineering Journal, Industrial & Engineering Chemistry Research, Gels, Journal of Environmental Chemical Engineering, Molecules; 1 патент РФ на изобретение; 1 программа для ЭВМ и 12 тезисов докладов научных конференций. Полученные автором результаты достоверны, выводы и заключения обоснованы. Автореферат полностью соответствует основным положениям диссертации и отражает ее содержание. Диссертация изложена грамотно и аккуратно оформлена.

Соответствие диссертации научной специальности

По тематике, методам исследования, предложенным новым научным положениям диссертация соответствует паспорту специальности научных работников 1.4.4. – физическая химия (химические науки) в следующих пунктах: 3 «Определение термодинамических характеристик процессов на поверхности, установление закономерностей адсорбции на границе раздела фаз и формирования активных центров на таких поверхностях»; 10 «Связь реакционной способности реагентов с их строением и условиями осуществления химической реакции».

Заключение

Диссертационное исследование Ирины Александровны Малаховой на тему "Широкопористые монолитные сорбционные материалы на основе полиэтиленimina", представленное к защите на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 1.4.4 – Физическая химия (химические науки) по объему выполненной работы, научному уровню, актуальности, научной новизне, значимости и практической полезности достигнутых результатов представляет собой завершённую научно-квалификационную работу, в которой разработаны научно-обоснованные физико-химические принципы создания монолитных широкопористых сорбционных материалов на основе полиэтиленimina, обеспечивающих извлечение ионов металлов и некоторых органических поллютантов в динамическом режиме, полностью соответствует

требованиям п.9. Постановления № 842 “О присуждении ученых степеней” от 24.09.2013 г. в текущей редакции, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата химических наук. Автор диссертации, Ирина Александровна Малахова заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. – Физическая химия (химические науки).

Доктор химических наук по специальностям:

02.00.03 – Органическая химия, 02.00.04 – Физическая химия,

ученое звание – доцент по специальности 05.16.08 – Нанотехнологии и наноматериалы (химия и химическая технология)

профессор ФГБОУ ВО “Московский авиационный институт

(национальный исследовательский университет)»,

кафедра “Перспективные материалы и технологии

в авиакосмической отрасли”

К.А. Кыдралиева

Почтовый адрес: 125993, Москва, А-80, ГСП-3, Волоколамское шоссе, д. 4;

Телефон: +7 499 158-58-62, 158-51-35; Факс: +7 499 158-29-77;

Электронная почта: uch_sovet@mai.ru

Дата 22.06.2022

Подпись К.А. Кыдралиевой заверяю

Зам. директора дирекции шиф.

А. Н. Рабинский.