

УТВЕРЖДАЮ

Директор

Федерального государственного
бюджетного учреждения науки

Института металлоорганической химии

им. Г. А. Разуваева Российской академии наук,
доктор химических наук, академик РАН



/И.Л. Федюшкин/

«09» апреля 2024 г.

ОТЗЫВ

ведущей организации на диссертационную работу Дулмаева Сергея Эдуардовича
«Полиуретаны на основе аминоэфиров борной кислоты для первапорационных мембран», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности

1.4.7. Высокомолекулярные соединения (химические науки)

На текущий момент, мембранные процессы разделения гомогенных систем, основанные на селективных свойствах применяемых мембран, вызывают особый интерес в связи с их перспективностью. К достоинствам первапорационных технологий относятся их модульность, совместимость с традиционными методами разделения жидкостей, широкие возможности по масштабированию и высокая селективность процесса. Основным лимитирующим фактором внедрения первапорационных процессов, помимо селективности, является производительность мембраны. Критерий производительности мембраны может существенно ограничивать её применимость в реальных производственных масштабах.

В последние годы, наблюдается рост публикаций и патентов, направленных на решение поисковой задачи по разработке мембран с высокими диффузионными характеристиками. В этом направлении, рассматриваются различные полимерные системы, направленные на решение конкретных задач по разделению жидких смесей. Одной из наиболее важных задач является разделение азеотропных смесей, что обуславливается низкой энергоэффективностью процесса разделения при использовании технологии ректификации.

Актуальность диссертационной работы С.Э. Дулмаева обусловлена тем, что в настоящее время наиболее развиваемым подходом в разделении близкокипящих полярных жидкостей является использование гидрофильных полимеров в качестве селективного слоя для первапорационных мембран и существует потребность в разработке новых способов получения высокопроизводительных асимметричных полиуретановых мембран с целью увеличения их производительности, технологичности и внедряемости при реальном масштабировании процессов.

Диссертационная работа отвечает в полном объеме по структуре и содержанию научно-квалификационной работе на соискание ученой степени кандидата химических наук. Работа изложена на 122 страницах, состоит из введения, трех глав, включающих литературный обзор, экспериментальную часть, основные результаты и их обсуждение,

заключение и список цитируемой литературы (156 наименований). Текст диссертации включает 17 таблиц и 52 рисунка.

Анализ содержания работы.

Целью диссертационной работы С.Э. Дулмаева является синтез полиуретанов (АЭБК-ПУ) на основе аминокэфиров борной кислоты (АЭБК), модифицированных терминированными гидроксильными группами объемными блоками ароматической и кремнийорганической природы в качестве селективного слоя первапорационных мембран.

Во введении аргументированно обоснована постановка целей и задач исследования, раскрыта научная новизна и практическая значимость работы.

В первой главе проведен обзор литературы, отражены результаты современных исследований по теме диссертации. Описаны различные способы синтеза борорганических полиолов, рассмотрены особенности паропроницаемости полимеров, в частности, полиуретанов, приведена обширная информация по процессу первапорации и показаны результаты первапорационного разделения водно-спиртовых смесей с использованием широкого набора первапорационных мембран.

Вторая глава посвящена описанию методик синтеза терминированных гидроксильными группами аддуктов на основе моноэтаноламина / диэтаноламина и эпоксидной смолы ЭД-20 / полиэдрального октаглицидил-силсесквиоксана, разветвленных аминокэфиров борной кислоты и исследованию их свойств. Приведены методы синтеза полиуретанов на основе модифицированных АЭБК и получения композитных мембран с селективным слоем на основе разработанных полиуретанов. Для проведения исследований были использованы методы ядерно-магнитного резонанса, инфракрасной спектроскопии, динамического светорассеяния и вискозиметрии, а также методики определения термических, термомеханических, диффузионных и физико-механических свойств полиуретанов. Используемые методы полностью соответствуют поставленным задачам. Первапорационное разделение водно-спиртовых смесей проводили на экспериментальной установке, принцип работы которой подробно описан в экспериментальной части.

В третьей главе представлены основные результаты, полученные автором. Обсуждение диссертационной работы разделена на 3 части. **В первой части третьей главы** описаны синтез и строение аддуктов, исследованы физико-химические свойства и строение аминокэфиров борной кислоты, модифицированных терминированными гидроксильными группами объемными блоками ароматической и кремнийорганической природы. Для исследований были использованы методы ^{11}B ЯМР и ИК-спектроскопии, вискозиметрии и динамического светорассеяния. На основании результатов проведённых исследований было показано, что введение крупных объемных заместителей способно оказывать существенное влияние как на размер надмолекулярных образований, существующих в форме кластеров, так и на вязкость синтезируемых АЭБК. ИК-спектроскопические исследования взаимодействия АЭБК с 2,4-толуилендиизоцианатом позволили установить влияние ассоциированных гидроксильных групп АЭБК на реакцию уретанообразования.

Во второй части третьей главы исследованы полиуретаны на основе АЭБК, полученных с использованием различного количества терминированных гидроксильными группами аддуктов ароматической и кремнийорганической природы. Показано, что паропроницаемость полиуретанов, полученных на основе модифицированных АЭБК зависит от температурного режима проведения эксперимента, от природы,

функциональности и содержания использованных при синтезе АЭБК аддуктов. Показано, что изменение механических свойств полиуретанов, в зависимости от количества применяемого аддукта, является иерархическим. На основании термомеханического и динамомеханического анализа, были сделаны выводы о взаимосвязанности диффузионных характеристик и температуры стеклования полимеров. Показано, что введение аддуктов в состав полиуретанов может приводить к снижению термостабильности синтезируемых полиуретанов.

В третьей части третьей главы описываются результаты первапорационного разделения смесей этанол – вода и изопропанол – вода в зависимости от содержания в составе АЭБК-ПУ используемых аддуктов, температурного диапазона проведения процесса разделения и концентрации воды в разделяемой смеси. Показано, что селективность разделения и массотранспортные характеристики полиуретанов могут регулироваться использованием аддуктов в составе АЭБК-ПУ. Было показано, что стерическая модификация полиуретанов на основе АЭБК приводит к росту производительности процесса, и может привести к увеличению первапорационного индекса разделения более чем в 2 раза.

В заключении в данной главе приводятся результаты ресурсных испытаний мембран, где было оценено изменение эксплуатационных характеристик мембран до и после 12- дневного первапорационного эксперимента. Установлено, что используемые полиуретаны являются гидролитически стабильными, обладают достаточной прочностью и адгезией для длительного проведения процесса в условиях вакуума.

Научная новизна выполненной работы заключается в следующих полученных результатах.

Предложен способ модификации разветвленной структуры АЭБК терминированными гидроксильными группами аддуктами, полученными с использованием моноэтаноламина, диэтаноламина, диглицидилового эфира 4,4'-дигидрокси 2,2-дифенилпропана и полиэдрального олигомерного октаглицидилсилсесквиоксана. Показано, что молекулы АЭБК существуют в виде кластеров, а внедрение в структуру АЭБК объёмных заместителей приводит к частичному разрушению ассоциативных взаимодействий, что приводит к уменьшению размеров кластеров и разрыхлению плотной упаковки соответствующих АЭБК-ПУ. В результате ассоциативных взаимодействий гидроксильных групп в объёме АЭБК-ПУ формируются водопроницаемые каналы, приводя к росту паропроницаемости и первапорационных характеристик полиуретановых мембранных материалов.

Теоретическая значимость работы заключается в возможности направленного влияния на надмолекулярную структуру АЭБК и полиуретанов на их основе путём внедрения объёмных заместителей в составе аминокэфиров борной кислоты.

Практическая значимость работы состоит в том, что полиуретановые мембраны на основе АЭБК являются высокопроизводительными диффузионными мембранами с регулируемой селективностью и производительностью. Было показано, что введение аддуктов в состав АЭБК позволяет в 2 раза увеличить первапорационный индекс разделения при разделении смесей этанол – вода и изопропанол – вода.

Полученные результаты являются новыми и представляют существенный научно-практический интерес, а выводы по диссертации достоверны, подтверждены взаимосогласованными экспериментальными данными, обоснованы и не вызывают сомнений. Учитывая примененные современные физико-химические, физико-

механические и термомеханические методы исследований в ходе работы, можно с уверенностью сказать, что работа Дулмаева С.Э. является полной и достоверной.

Публикации.

Работа прошла тщательную апробацию, материалы обсуждались на всероссийских и международных конференциях в качестве устных и стендовых докладов. Основное содержание диссертации изложено в 18 научных публикациях, в том числе: 5 статьях, рекомендованных ВАК РФ для размещения материалов диссертаций, 2 статьях, индексируемых в системе WoS (Q1), 1 патенте Российской Федерации и 10 тезисах докладов на научных конференциях. Опубликованные работы в полной мере отражают содержание диссертационной работы, подтверждают новизну и обоснованность выводов.

Автореферат полностью соответствует содержанию диссертации.

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

п. 2. В части Синтез олигомеров, в том числе специальных мономеров, связь их строения и реакционной способности. Разработка новых и усовершенствование существующих методов синтеза полимеров и полимерных форм.

п. 3. В части Основные признаки и физические свойства линейных, разветвленных, в том числе сверхразветвленных, и сетчатых полимеров, их конфигурация (на уровнях: звена, цепи, присоединения звеньев, присоединения блоков) и конформация. Роль межфазных границ. Надмолекулярная структура и структурная модификация полимеров.

Таким образом актуальность, научная новизна и практическая значимость диссертации Дулмаева С.Э. не вызывает сомнений. Результаты работы могут быть использованы на таких химических предприятиях как АО «Казанский завод синтетического каучука», ЗАО НТЦ «Владипор», ПАО «Нижекамскнефтехим», ЗАО «Сибур-Химпром» и в ряде научно-исследовательских организаций, например, на химическом факультете Санкт-Петербургского государственного университета, в Институте химической физики РАН им. Н.Н. Семенова, в Нижегородском государственном техническом университете им. Р.Е. Алексеева.

По диссертации Дулмаева С.Э. можно сделать следующие замечания:

1. В качестве дополнительных характеристик автору следовало бы привести результаты определения гидроксильного числа синтезируемых борорганических полиолов.

2. Методика синтеза аддуктов и доказательная база по их конечному строению описана относительно сжато, следовало бы привести более расширенные характеристики синтезируемых аддуктов.

3. В работе рассмотрен механизм взаимодействия 2,4-толуилендиизоцианата с терминальными гидроксильными группами АЭБК, но при этом практически не изучено взаимодействие изоцианатных групп с гидроксильными группами, входящими в состав аддуктов.

4. В таблице 3.8 третьей главы приводится сравнение характеристик мембран зарубежного производства с композитными мембранами, полученными с использованием разработанных полиуретанов. Так как в таблице отсутствуют сравнительные характеристики для известных мембран, полученных с использованием полиуретановых материалов, данное сравнение выглядит не вполне корректным.

5. Первапорационный индекс разделения при обезвоживании смеси изопропанол – вода с использованием мембран с селективным слоем на основе АЭБК-ПУ и АЭБК-ЭМД-

ПУ практически линейно зависит от содержания используемого аддукта. При разделении же смеси этанол – вода эта зависимость не линейна. В тексте диссертации отсутствует объяснение такого существенного различия характеристик мембран.

Сделанные замечания не снижают общей положительной оценки работы. Диссертационная работа Дулмаева С.Э. «Полиуретаны на основе аминокэфиров борной кислоты для первапорационных мембран», представленная на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.7. Высокомолекулярные соединения, является самостоятельным, законченным научно-квалификационным исследованием, в котором решена важная научно-практическая задача получения высокопроизводительных диффузионных полиуретановых мембран. Использование модификаторов оказывает активное влияние на надмолекулярную структуру полиуретанов, на физико-механические и диффузионные характеристики полимеров, применяемых в составе селективного слоя мембраны. По актуальности, объему материала, научной новизне, практической, теоретической значимости и достоверности полученных результатов диссертации Дулмаева С.Э. соответствует требованиям ВАК Минобрнауки России п. 9 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. №842 (в текущей редакции). Автор диссертации «Полиуретаны на основе аминокэфиров борной кислоты для первапорационных мембран» Дулмаев Сергей Эдуардович заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.7. Высокомолекулярные соединения.

Диссертационная работа Дулмаева С.Э. «Полиуретаны на основе аминокэфиров борной кислоты для первапорационных мембран» обсуждена, отзыв заслушан и утвержден на заседании ученого совета Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева Российской академии наук (протокол № 05 от 09 апреля 2024 г.).

Доктор химических наук (02.00.06 – Высокомолекулярные соединения), заведующий лабораторией фотополимеризации и полимерных материалов, ведущий научный сотрудник Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева Российской академии наук



/Чесноков С.А./

Подпись Чеснокова Сергея Артуровича заверяю
Ученый секретарь Института металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева



/Шальнова К.Г./

Сведения об организации:

603950, г. Нижний Новгород, ул. Тропинина 49, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева Российской академии наук

Телефон: +7 (831) 462-7709

Факс: +7 (831) 462-7497

Электронный адрес: office@iomc.ras.ru

Вход. № 05-7972
« 15 » 04 2024 г.
подпись Shal