

## ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу Дулмаева Сергея Эдуардовича «Полиуретаны на основе аминокэфиров борной кислоты для первапорационных мембран», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.7. Высокомолекулярные соединения (химические науки)

Первапорация является одним из наиболее эффективных методов обезвоживания органических веществ, особенно при разделении азеотропных смесей. Существует множество факторов, влияющих на эффективность первапорации. При этом структура и свойства материала селективного слоя мембраны оказывают важную роль в процессе разделения. Известно, что селективность разделения определяется селективностью растворимости и селективностью диффузии. Селективность растворимости управляется присутствием активных центров в полимере, которые способны к специфическим взаимодействиям с водой. Селективность диффузии является следствием жесткости и регулярности структуры полимера, а также структуры межмолекулярного пространства полимера. Как правило, в полимере имеется сетка связей и поперечных сшивок, обусловленная существованием в нем меж- и внутримолекулярных взаимодействий. Эта сетка отвечает за стабильность транспортных свойств полимера по отношению к растворенной в сырье воде. В связи с этим диссертационная работа Дулмаева С.Э., посвященная разработке и исследованию новых первапорационных полиуретановых материалов на основе аминокэфиров борной кислоты (АЭБК) является **актуальной**.

Содержащиеся в научной работе положения основываются на фундаментальных закономерностях и не противоречат им, результаты работы согласуются с теоретическими концепциями, рассматриваемыми в мембранной науке. Достоверность экспериментов обеспечена многократным проведением экспериментов, общепринятыми методиками исследований и средствами изучения.

Диссертационная работа Дулмаева С.Э. построена по классическому типу и включает в себя 3 главы – литературный обзор, экспериментальную часть и главу, посвященную обсуждению полученных результатов. Текст диссертации проиллюстрирован на 52 рисунках и содержит 17 таблиц. Список цитируемой литературы включает в себя 156 ссылок.

**Первая глава** содержит обзор научной литературы по теме исследования, рассмотрены известные научные подходы к формированию борорганических полиолов для синтеза полиуретанов, рассмотрена взаимосвязь паропроницаемости со структурой полимеров. Подробно рассмотрены проблемы первапорационных процессов, детально описаны общепринятые в настоящее время механизмы разделения жидких сред. Показано,

что для достижения высоких разделительных характеристик, должны учитываться многие факторы, связанные с химическим строением полимера, его структурной организацией и физико-химическими свойствами. Рассмотрены эффективные способы улучшения транспортных характеристик мембран, связанные с химической и поверхностной модификацией.

**Во второй главе** приведены характеристики веществ, используемых в синтезе АЭБК и полиуретанов, описаны методики подготовки реагентов и проведения синтеза аддуктов в качестве модификаторов АЭБК, получения модифицированных аминоэфиров борной кислоты и полиуретанов на их основе (АЭБК-ПУ). Описаны методы, используемые для исследования строения получаемых соединений, физико-химических, механических и термических свойств исследуемых объектов. Описание методов исследования приведено в достаточно подробном виде для того, чтобы результаты могли бы быть независимо воспроизведены. Используемые способы исследования необходимы и достаточны для установления наиболее важных характеристик АЭБК и АЭБК-ПУ. Приведена принципиальная схема использованной для исследований первапорационной установки.

**В третьей главе** изложены основные результаты работы диссертанта. Обсуждение разбито на разделы, последовательно включающие синтез модификаторов с использованием эпоксидной смолы ЭД-20, диэтанолamina, моноэтанолamina и полиэдрального октаглицидилсилсесквиоксана. Проанализированы и грамотно изложены результаты исследования строения, надмолекулярной организации модифицированных АЭБК и особенностей их взаимодействия с ароматическими изоцианатами. Структура синтезируемых АЭБК изучена с применением спектроскопии  $^{11}\text{B}$  ЯМР. С применением методов динамического светорассеяния и вискозиметрии были установлены влияние аддуктов на изменение характера межмолекулярных ассоциативных взаимодействий молекул АЭБК и особенности формирования кластеров.

В следующем разделе третьей главы проведён анализ результатов по изучению физико-химических свойств АЭБК-ПУ, полученных с использованием модифицированных АЭБК. Было установлено, что внедрение аддуктов с ароматическими и кремнийорганическими фрагментами в структуру АЭБК существенно влияет на комплекс физико-механических, термических и термомеханических свойств полиуретанов. Так, структурная модификация АЭБК объёмными кремнийорганическими фрагментами приводит к частичному разрушению ассоциативных межмолекулярных взаимодействий, уменьшению размеров кластеров, модифицированных АЭБК-ПУ.

Установленные изменения в структуре АЭБК-ПУ приводят к повышению интенсивности диффузии молекул воды сквозь такие полиуретановые материалы. Установлено, что на значения коэффициента паропроницаемости образцов полиуретанов оказывает существенное влияние структура используемого аддукта и его количества в составе АЭБК. Показано, что полиуретановые материалы, полученные на основе АЭБК, обладают относительно высокой термостабильностью и достаточной прочностью для их использования в процессе первапорации.

Наконец, в заключительной части третьей главы рассмотрены результаты первапорационного разделения водных растворов этанола и изопропанола. В качестве селективного слоя композитных мембран использовался АЭБК-ПУ, в котором изменялась концентрация аддуктов. Изменялись также температурный режим процесса первапорационного разделения и содержание спиртов в разделяемой смеси. При обсуждении влияния концентрации аддуктов в составе АЭБК на результаты первапорационной осушки спиртов, сделан вывод о том, что введение в структуру АЭБК-ПУ объемных заместителей, сопровождающееся уменьшением плотности упаковки полимерной сетки обеспечивает рост потока пермеата. Показано, что селективность разделения и массотранспортные характеристики полиуретанов могут регулироваться введением аддуктов в состав полиуретанов на основе АЭБК. В ходе многократных экспериментов по первапорационному обезвоживанию растворов этанола и изопропанола, показана эффективность мембран с селективным слоем из АЭБК-ПУ и их модификаций.

Важными с точки зрения возможности практического применения полиуретанов являются проведенные длительные испытания композитной мембраны с селективным слоем на основе АЭБК-ЭМД-ПУ. Было установлено, что при разделении 85 мас.% смеси этанол – вода, в течение 12 дневного эксперимента, не изменилась структура полиуретана, при этом мембрана проявила стабильность к гидролизу и сохранила механические свойства, необходимые для длительного проведения процесса в режиме вакуумной первапорации.

**Научная новизна** диссертационной работы включает способ модификации разветвленной структуры АЭБК аддуктами различной функциональности, получаемыми с использованием эпоксидной смолы ЭД-20, моноэтаноламина, диэтаноламина и полиэдрального октаглицидилсилсесквиоксана. Показано, что введение аддуктов в состав АЭБК приводит к изменению макромолекулярной упаковки АЭБК-ПУ и, как следствие, частичному разрушению ассоциативных взаимодействий в АЭБК-ПУ и уменьшению

размеров кластеров. Это приводит к росту коэффициентов паропроницаемости и первапорационных характеристик полиуретановых мембранных материалов.

**Практическая значимость работы** заключается в получении гидрофильных полиуретановых первапорационных мембран с повышенными значениями целевого потока воды в процессе первапорационной дегидратации спиртов.

**Достоверность результатов**, полученных в работе Дулмаева С.Э., и **обоснованность выводов** подтверждается согласованностью полученных результатов, а также использованием современных и общепризнанных методов исследования полимеров.

Результаты работы прошли апробацию и обсуждались на многочисленных всероссийских и международных конференциях. Опубликовано 18 научных публикаций, в числе которых 5 статей, рекомендованных ВАК РФ для размещения материалов диссертаций, 2 статья, индексируемых в системе WoS (2 статьи Q1), 1 патент РФ.

Автореферат и публикации диссертанта достаточно полно отражают содержание диссертации. Заключение и выводы, приведённые в диссертационной работе, полностью соответствуют поставленным задачам.

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.

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

1. Хотя диссертация выполнена по специальности Высокомолекулярные соединения, значительная часть работы посвящена мембранным свойствам новых полиуретанов. В этой связи обращает на себя внимание несоответствие используемых в тексте диссертации понятий общепринятой мембранной терминологии. Например, это касается используемых терминов: «коэффициент разделения (селективность)», «композитная мембрана», «пропускная способность». В контексте обсуждения становится

понятно, о чем идет речь, однако применение таких понятий затрудняет восприятие работы.

2. В диссертации не обоснован выбор содержания аддуктов в составе модифицированных АЭБК и не понятно на основании каких заключений был выбран исследуемый диапазон концентраций? Не показано, каким является предельное значение содержания аддуктов в составе АЭБК?

3. Обращают на себя внимание зависимости ДМА и напряжение – деформация для модифицированных АЭБК-ПУ. При введении в структуру материала жесткого ароматического или кремнийорганического фрагмента полимер переходит в высокоэластическое состояние. Наблюдается снижение и даже экстремум температуры стеклования (Рисунки 14 и 15). Это удивительное явление заслуживает внимания, как один из основных результатов диссертации, и дальнейшего изучения. Кроме того, переход полимера из стеклообразного в высокоэластическое состояние кардинальным образом влияет на транспортные свойства материала, что может являться причиной увеличения потока воды при введении модификаторов в структуру мембраны.

4. Было бы хорошо, если диссертант в начале обсуждения пояснил, что подразумевается под понятием кластер. Это сразу сняло бы ряд вопросов, возникающих при прочтении работы. В тексте используются многочисленные качественные оценки: «образования кластеров высокой плотности», «разрыхление структуры», «упаковка макроцепей в АЭБК-ДЭА-GI-POSS-ПУ становится менее плотной. Это ведёт к возрастанию свободного объёма». Из текста не ясно как оценивали эту плотность? Хотелось бы увидеть количественные характеристики обсуждаемых величин. Например, измерить плотность материалов, оценить свободный объем по групповым вкладам (метод Бонди). Об увеличении доли и размеров элементов свободного объема и косвенно могут свидетельствовать результаты исследования газотранспортных свойств материалов.

5. Возможно, в комментарии к Таблице 3 допущена ошибка. В автореферате утверждается: Введение малого количества ЭМД в состав АЭБК-ЭМД-ПУ не приводит к существенному изменению производительности. При этом, из таблицы видно, что поток пермеата увеличивается в 5 раз при введении 0.5 % ЭМД.

6. В заключении диссертации хотелось бы узнать, какие структуры, по мнению авторов, наиболее перспективны для первапорационной осушки спиртов.

Сделанные замечания не снижают общего положительного заключения о проделанной работе. 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 законченным научно-квалификационным исследованием, которое по актуальности, объему материала, научной новизне, практической значимости и достоверности полученных результатов соответствует требованиям ВАК Минобрнауки России (п. 9 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. №842 в редакции с изменениями, утвержденными постановлением Правительства РФ от 21 апреля 2016 г. № 335 и 20 марта 2021 г. № 426), а ее автор, Дулмаев Сергей Эдуардович заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.7. Высокомолекулярные соединения.

Кандидат химических наук (специальность 05.17.18 - Мембраны и мембранная технология), ведущий научный сотрудник лаборатории полимерных мембран, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Ордена Трудового Красного Знамени Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук

  
Илья Леонидович Борисов

Почтовый адрес: 119991, ГСП-1, Москва, Ленинский проспект, 29  
Телефон: +7 926 246 23 38  
Эл.почта: boril@ips.ac.ru

02.04.2024

Подпись Ильи Леонидовича Борисова заверяю  
Ученый секретарь



д.х.н., доцент Костина Ю.В.

Вход. № 05-7967  
« 11 » 04 2024 г.  
подпись 