

УТВЕРЖДАЮ
Проректор по научной работе
ФГБОУ ВО «ЧГУ им. И.Н.
Ульянова»,

доктор экономических наук,
профессор

Кадышев Е.Н.



« 05 » 2024 г.

ОТЗЫВ

ведущей организации

федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Чувашский государственный университет имени И.Н. Ульянова» на диссертационную работу Закирова Ильяса Наилевича на тему «Фосфорорганические полиуретаны для первапорационных мембран», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.7. Высокомолекулярные соединения

1. Актуальность диссертационной работы.

Первапорация является перспективным методом разделения азеотропных и термически нестабильных смесей органических растворителей, где применение традиционных методов разделения не всегда является возможным и рентабельным. За последние десятилетия были разработаны мембраны на основе сотен различных полимерных материалов. Однако поиск баланса между производительностью и селективностью мембранных материалов по-прежнему остаётся одной из важнейших задач мембранной науки и технологии. Перспективными с этой точки зрения оказались мембранные материалы с селективным слоем на основе полимерных иономеров.

В связи с этим диссертационная работа Закирова И.Н., в которой представлены результаты исследований, направленных на разработку селективного слоя первапорационных мембранных материалов с использованием полиуретанов на основе аминоэфиров орто-фосфорной

кислоты (АЭФК) для разделения водных растворов изопропанола, представляется актуальной.

2. Новизна исследования и полученных результатов заключается в следующем:

- *впервые* на основе аминоэфиров *орто*-фосфорной кислоты, синтезированных с использованием олигоэфирдиолов гидрофильной (АЭФК-(3-5)-ПЭГ-400) и гидрофобной (АЭФК-(3-6)-ППГ-1000) природы получены паропроницаемые и первапорационные мембранные полимерные материалы;

- *установлено*, что диффузия молекул воды возрастает с увеличением содержания фосфат-ионов в составе полиуретанов на основе АЭФК, синтезированных с использованием полиоксипропиленгликоля и обусловлена их кластеризацией;

- *предложен механизм* усиления диффузии молекул воды в полиуретанах путем введения в их структуру полиоксиэтиленгликоля, имеющего высокую гидрофильность; полиуретаны на основе синтезированных с его использованием аминоэфиров *орто*-фосфорной кислоты фосфат-ионов и их ассоциативному связыванию с непрореагировавшей *орто*-фосфорной кислотой, имеют значительно более высокие значения паропроницаемости и индекса первапорационного разделения.

Теоретическая значимость работы заключается в возможности направленного влияния на надмолекулярную организацию и диффузионные характеристики полиуретанов на основе аминоэфиров *орто*-фосфорной кислоты путём усиления их ионогенности и гидрофильности.

Практическая значимость работы заключается в том, что использование фосфорорганических полиуретановых иономеров в качестве селективного слоя позволяют получить высокопроизводительные первапорационных мембраны для разделения водно-спиртовых растворов.

3. Значимость для науки и практики полученных автором диссертации результатов.

С практической точки зрения важными результатами представленной к защите диссертационной работы являются разработанные соискателем способ получения полимерных первапорационных мембран с селективным слоем из полимерной полиуретановой композиции, который может найти применение для разделения смеси изопропанол-вода в химической, пищевой, фармацевтической и других отраслях промышленности (патент № 2753406). К практически значимым результатам диссертации Закирова И.Н. относится также способ получения полиуретановой композиции для изготовления паропроницаемой мембраны с высоким коэффициентом паропроницаемости. (патент № 2767054).

Результаты работы могут быть использованы на таких химических предприятиях как ЗАО НТЦ «Владипор», ПАО «Нижекамскнефтехим», АО «Казанский завод синтетического каучука», ЗАО «Сибур-Химпром», где используются полиуретаны для получения различных полимерных материалов, и научно-исследовательских организациях, таких как Институт химической физики РАН им. Н.Н. Семенова, Нижегородский государственный технический университет им. Р.Е. Алексеева, химический факультет Санкт-Петербургского государственного университета.

4. Оценка содержания диссертации.

Диссертация состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, результатов и их обсуждения, заключения, списка сокращений и условных обозначений, списка цитированной литературы (162 наименования). Материалы диссертации изложены на 129 страницах машинописного текста, включают 60 рисунков, 9 таблиц.

Во *введении* показана актуальность и степень разработанности выбранной темы диссертации; сформулированы цель и задачи работы; обозначены объекты, методы исследования; отмечены соответствие представленной работы паспорту специальности 1.4.7.; достоверность

полученных результатов; представлены научная новизна и практическая значимость проведенных исследований, а также основные положения, выносимые на защиту; охарактеризован личный вклад автора и его публикационная активность.

В *главе 1* представлен обзор, в начале которого приведены литературные сведения об иономерах. В обзоре достаточно подробно описаны морфологические модели иономерных соединений. В частности, диссертант подчёркивает, что наиболее распространённой для описания структуры иономеров является модель мультиплетов и кластеров, согласно которой иономерные мультиплеты в результате взаимодействия друг с другом образуют кластеры. Детально описаны полиуретановые иономеры, которые в зависимости от природы иономерного сегмента подразделяются на аниономеры, катиономеры и Цвиттер-иономеры. Подробно изложены современные способы синтеза полиуретановых иономеров, а также области их применения. В литературном обзоре достаточно полно освещены теоретические основы процесса первапорации. Рассмотрены механизмы диффузии молекул вещества через мембраны различного типа, а так же факторы, влияющие на основные первапорационные характеристики, такие как производительность, селективность и индекс первапорационного разделения (PSI). Отдельное внимание уделено способам получения гидрофильных и гидрофобных полимерных первапорационных мембран. Проведенный информационный анализ позволил автору обосновать актуальность исследования первапорационных мембран на основе фосфорорганических полиуретанов. Отмечено, что к достоинствам фосфорорганических полиуретановых мембран можно отнести настраиваемую архитектуру макромолекул, простоту синтеза, химическую стойкость и высокие разделительные свойства.

Глава 2 посвящена описанию методик синтеза аминоэфиров орто-фосфорной кислоты (АЭФК), полиуретанов и композитных мембран с их использованием. АЭФК были синтезированы с использованием

полиоксипропиленгликоля с ММ=1000 (АЭФК-ППГ) и полиоксиэтиленгликоля с ММ=400 (АЭФК-ПЭГ). Приведены основные методы спектральных, физико-механических и термических исследований, использованных для изучения строения АЭФК и полученных на их основе полиуретановых иономеров. Используемые методы полностью соответствуют поставленным задачам. Для изучения строения АЭФК использовались ЯМР и ИК-спектроскопия, динамическое светорассеяние, термогравиметрический анализ, измерялись изотермы поверхностного натяжения. Физико-механические характеристики полиуретановых плёночных материалов измеряли в соответствии с ГОСТ. Диффузионные свойства полимерных мембран определяли методом ASTM E 96-80В. Тестирование мембран методом первапорации проводилось на установке Osmodemi 12. Надмолекулярную структуру полиуретановых иономеров изучали с использованием термомеханического и динамического механического анализа.

В третьей главе представлены результаты работы и их обсуждение. В первой части третьей главы представлены результаты исследования коэффициентов паропроницаемости полиуретанов на основе АЭФК-ППГ (АЭФК-ППГ-ПУ) и первапорационные характеристики композитных мембран с селективным слоем на их основе. Изучены особенности надмолекулярной организации полученных полиуретанов. Рассмотрены варианты получения плёночных образцов АЭФК-ППГ-ПУ как путем их отлива из растворов уретанобразующей системы, так и непосредственно из расплава, то есть без использования растворителя. Было показано, что максимальный коэффициент паропроницаемости достигается для образцов, полученных без использования растворителя. Исследованы закономерности изменения коэффициента паропроницаемости для АЭФК-ППГ-ПУ и полиуретанов на основе АЭФК-ПЭГ (АЭФК-ПЭГ-ПУ) в зависимости от мольной доли *орто*-фосфорной кислоты (ОФК), использованной в синтезе соответствующих АЭФК-ППГ и АЭФК-ПЭГ. Результаты тестирования композитных первапорационных мембран, полученных с использованием АЭФК-ППГ-ПУ показали, что показатели их

первапорационного разделения (PSI) соизмеримы с лучшими полимерными первапорационными мембранами, исследованными для разделения смесей изопропанол/вода. С использованием комплекса физико-химических, физико-механических и термических методов было установлено, что повышение содержания нелетучих веществ до 100 мас.% приводит к процессам кластеризации фосфорорганической иономерной составляющей в АЭФК-ППГ-ПУ.

Во второй части третьей главы исследованы АЭФК-ПЭГ и полиуретаны, синтезированные с их использованием (АЭФК-ПЭГ-ПУ). Установлено, что замена полиоксипропиленгликоля в структуре АЭФК на полиоксиэтиленгликоль оказывает значительное влияние на диффузионные характеристики соответствующих АЭФК-ПЭГ-ПУ. Так, паропроницаемость пленочных образцов АЭФК-ПЭГ-ПУ возросла более, чем в три раза в сравнении с АЭФК-ППГ-ПУ. Значения PSI для композитных первапорационных мембран, полученных с использованием АЭФК-ПЭГ-ПУ, в свою очередь оказались значительно выше в сравнении с таковыми для АЭФК-ППГ-ПУ.

В третьей части главы 3 были исследованы закономерности этерификации ОФК в реакционной системе на основе триэтанолamina (ТЭА), ОФК, ПЭГ и ППГ. Показано, что реакция этерификации ОФК полиоксипропиленгликолем может протекать и при относительно низких температурах. Однако, повышение температуры синтеза приводит к увеличению константы скорости реакции этерификации ОФК полиоксипропиленгликолем и триэтанолamiном. Показано, что ПЭГ аналогично ППГ принимает участие в каталитически активированной третичным амином реакции этерификации ОФК. Установлено, что ОФК одновременно участвует в реакции этерификации с ТЭА и ПЭГ. После полного вовлечения ТЭА в реакцию этерификации, избыток ОФК не реагирует с терминальными гидроксильными группами АЭФК-ПЭГ и оставшимся количеством ПЭГ. Результаты анализа кривых титрования и спектров ^1H ЯМР,

для АЭФК-ПЭГ позволяет сделать вывод о том, что молекулы ОФК перестают существовать в системе в свободной форме и вовлекаются в ассоциативные взаимодействия с молекулами АЭФК-ПЭГ. Встраивание молекул ОФК в структуру АЭФК-ПЭГ оказывает влияние на надмолекулярную организацию получаемых с их использованием полиуретанов и соответственно на их свойства.

В *Заключении* диссертации сформулированы основные выводы, обобщающие результаты проведенного исследования. Указаны перспективы развития данного направления исследования.

Таким образом, диссертационная работа Закирова И.Н. выполнена на высоком экспериментальном и научном уровне и представляет собой целенаправленное и законченное исследование.

5. Обоснованность и достоверность научных положений, выводов и рекомендаций, сформулированных в диссертации, не вызывает сомнений. Достоверность полученных результатов подтверждается данными современных методов исследования, таких как ЯМР и ИК-спектроскопия, динамическое светорассеяние, термогравиметрический анализ, термомеханический и динамический механический анализ, атомно-силовая микроскопия, определение диффузионных и первопорационных свойств полимерных мембран. Сформулированные в работе выводы соответствуют полученным результатам. Научная обоснованность результатов диссертации обеспечена соотношением полученных экспериментальных результатов с данными, опубликованными в открытой печати, разносторонностью и обширностью экспериментального исследования.

6. Замечания и вопросы по диссертационной работе.

1. В литературном обзоре следовало бы привести больше данных о получении фосфорорганических полиуретанов и их свойствах.

2. Во второй главе приведены методики синтеза аминоэфиров *орто*-фосфорной кислоты. Желательно было бы привести физико-химические характеристики полученных эфиров.

3. В тексте диссертации (с. 61) приведена зависимость коэффициентов паропроницаемости полиуретанов, полученных при различном содержании нелетучих веществ. Однако из текста диссертации не совсем понятно, как рассчитывали содержание нелетучих веществ?

4. В диссертационной работе проводились исследования коэффициента паропроницаемости пленочных материалов при температуре 22°C и 40°C. Чем обусловлен выбор температурных режимов проведения экспериментов? Учитывалась ли влажность окружения при проведении исследования?

5. В экспериментальной части диссертационной работы следовало бы привести более подробные методики расчетов селективности и коэффициента первапорационного разделения (PSI).

6. В диссертационной работе проведён анализ морфологии поверхности образцов, полученной с использованием атомно-силовой микроскопии (с. 83, 84). Из текста диссертации не совсем понятно, на чем основано утверждение, что образование кратеров является следствием сложной надмолекулярной организации полимера?

7. Чем обусловлен выбор триэтанолamina в качестве катализатора реакции этерификации *орто*-фосфорной кислоты полиоксиэтиленгликолем? Проводились ли исследования с другими аминами различной основности?

8. В диссертации (с. 66, табл. 3.3) приведены данные по разделению смеси изопропанол-вода с использованием синтезированных первапорационных мембран при температуре 60°C и 40°C. Из текста диссертации не совсем понятен выбор данных температур для разделения?

9. Чем обусловлен выбор использования полученных диссертантом мембранных материалов для системы изопропанол – вода? Почему не исследовали на других водно-спиртовых смесях, например, бутанол-вода и этанол-вода?

Указанные выше замечания не снижают общего положительного впечатления от работы.

7. Автореферат и научные публикации отражают основное содержание диссертационной работы.

8. Полученные в диссертации новые экспериментальные данные представлены в 23 научных публикациях, в том числе 6 статей, входящие в перечень рецензируемых отечественных научных журналов и изданий, рекомендованных ВАК РФ для размещения материалов диссертаций, 2 статьи, входящие в реферативную базу данных WoS (Q1), 2 патентах Российской Федерации, 13 тезисах докладов региональных, Всероссийских и международных конференций.

9. Заключение о соответствии диссертации критериям, установленным в Положении о порядке присуждении ученых степеней.

Диссертационная работа Закирова И.Н. представляет собой законченное исследование, в котором **решена важная научно-практическая задача** по получению высокопроизводительных полимерных мембран для разделения водно-спиртовых растворов на основе аминоэфиров *орто*-фосфорной кислоты.

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 своей актуальности, уровню выполнения, объему, научной и практической значимости полученных результатов диссертационная работа

полностью соответствует требованиям п. 9 «Положения о присуждении учёных степеней», утвержденного Постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24 сентября 2013 г. (в текущей редакции), а её автор, Закиров Ильяс Наилевич, заслуживает присуждения учёной степени кандидата химических наук по специальности 1.4.7. Высокомолекулярные соединения.

Отзыв обсужден и одобрен на заседании кафедры физической химии и высокомолекулярных соединений (протокол № 14 от «23» мая 2024 года).

Отзыв составили:

Доцент кафедры физической химии и высокомолекулярных соединений, кандидат химических наук (02.00.06 – Высокомолекулярные соединения), доцент

Данилов Владимир Александрович

Доцент кафедры физической химии и высокомолекулярных соединений, кандидат химических наук (02.00.06 – Технология переработки композитов), доцент



Кузьмин Михаил Владимирович

Сведения о ведущей организации:

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Чувашский государственный университет имени И.И. Ульянова», 428015, Чувашская Республика, г. Чебоксары, Московский пр-т, д. 15. Тел.: +7 (8352) 58-30-36, факс: +7 (8352) 45-02-79, e-mail: office@chuvsu.ru; Web-сайт: www.chuvsu.ru

Подпись руководителя	
заверяю	
Начальник отдела дел	
ФГБОУ ВО «ЧГУ им. И.И. Ульянова»	
<u>23</u> <u>05</u>	<u>2024</u> г.
	И.А. Гордсева

Вход. № 05-8035
«29» 05 2024г.
подпись