

## ОТЗЫВ

на диссертационную работу **Закирова Ильяса Наилевича** на тему:  
«Фосфорорганические полиуретаны для первапорационных мембран»,  
представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по  
специальности 1.4.7. – Высокомолекулярные соединения

Диссертационная работа Закирова И.Н. посвящена изучению закономерностей синтеза аминоэфиров фосфорной кислоты, получению на их основе полиуретанов и исследованию их свойств как перспективных материалов для первапорационных мембран, предназначенных для эффективного обезвоживания, например, водно-спиртовых смесей. **Актуальность работы** не вызывает сомнений, поскольку на протяжении многих лет наблюдается неуклонный рост публикаций, посвященных разработке полимерных материалов для первапорации и полиуретаны занимают среди них не последнее место. Данная проблема не является окончательно решенной и каждое новое исследование, безусловно, вносит свой вклад в развитие этого направления химии высокомолекулярных соединений и материаловедения. Вообще следует отметить мультидисциплинарный характер данной работы, в которой использованы приемы и методы, характерные для науки о высокомолекулярных соединениях, физической и коллоидной химии. Актуальным представленную работу делает также и выбор исходных материалов, которыми являются фосфорная кислота, триэтанолламин, полипропиленгликоль (полиэтиленгликоль) и коммерческий полиизоцианат. Все компоненты для синтеза полиуретанов являются легкодоступными и характеризуются относительно невысокой стоимостью. Это придает работе характер исследования, нацеленного на скорейшее воплощение в промышленном масштабе и имеющего первостепенную важность в эпоху бурного развития

отечественного производства технически ценных материалов, к которым, безусловно, относятся первапорационные мембраны.

**Научная новизна** обусловлена оригинальностью выбранных объектов – иономерных полиуретанов на основе гидроксилсодержащего компонента – разветвленных аминоэфиров фосфорной кислоты, содержащих гидрофильные и гидрофобные фрагменты различной длины в разных пропорциях и отличающихся также гибкостью цепи. Наряду с наличием ионогенных групп это создает очень большой простор для варьирования свойств мембранных материалов, т.к. такая структура делает возможным широкий набор надмолекулярной организации, обеспечивающей транспорт воды через мембрану.

Особенности иономерных полиуретанов подробно рассмотрены в аналитическом обзоре, который позволил автору обоснованно сформулировать цель и задачи исследования. Единственное, что хотелось бы отметить из недостатков – это вставка рисунков простым копированием из англоязычных источников, что затрудняет восприятие материала. Так, например, рис. 39 вообще не понять без знания специальной терминологии.

**Достоверность полученных результатов** обеспечена глубоким анализом полученных данных и обширным набором использованных физико-химических методов анализа: спектроскопия ЯМР (на ядрах  $^1\text{H}$  и  $^{31}\text{P}$ ) и ИК, динамическое светорассеяние, вискозиметрия, тензометрия, измерение водопоглощения и паропроницаемости, термомеханический анализ, динамический механический анализ, термогравиметрический анализ, газовая хроматография. Методики анализа описаны в соответствующем разделе диссертации. Отдельно приведена схема установки для осуществления первапорационного разделения, где хотелось бы увидеть более подробно конструкцию ячейки, в которой происходит разделение.

Выбор объектов исследования данной работы представляется логичным и обоснованным. Конечно, *оригинальность* заключается прежде всего в гидроксилсодержащем компоненте для получения полиуретанов,

представляющем собой разветвленный аминоэфир фосфорной кислоты, в котором узлами разветвления является триэтаноламин, полностью вступивший в реакцию этерификации, а основным компонентом межузловых фрагментов – полипропиленгликоль или полиэтиленгликоль. Фосфатные группы и третичный амин придают таким соединениям гидрофильность и ионогенность, а блоки полипропиленгликоля являются относительно гидрофобными (это видно хотя бы из данных табл.3.1, где с увеличением вдвое длины цепей полипропиленгликоля при том же мольном соотношении компонентов водопоглощение падает также в два раза), причем их длиной можно регулировать архитектуру полученной сетки полимера, что и делает автор, используя в работе полипропиленгликоль с ММ от 400 до 2000 г/моль. Представленная на рис. 3.1 структура такого аминоэфира представляется реалистичной. В схеме, кажется, допущена небольшая ошибка в стехиометрии: учтена только вода, выделяющаяся при взаимодействии гидроксильных групп (девяти) полипропиленгликоля с фосфорной кислотой, хотя в этерификации участвуют также три гидроксильных группы триэтанолamina.

Интересным наблюдением является принципиальное изменение хода реакции при замене триэтанолamina на триэтиламин. Казалось бы, это должно было привести лишь к отсутствию разветвлений с атомом азота в центре, а приводит к образованию полифосфатных структур и отсутствию ионогенных групп в составе эфира. Хотелось бы увидеть объяснение этому нетривиальному факту.

На основе таких гидроксилсодержащих соединений в работе получены полиуретаны с полиизоцианатом Wannate PM-200, что доказано ИК-спектроскопией. На рис. 3.4 однако не хватает спектра самого полиизоцианата, чтобы исчезновение полосы  $2275\text{ см}^{-1}$  было очевидней.

Данные по набуханию и паропроницаемости в зависимости от способа изготовления (концентрация исходных растворов), доли фосфорной кислоты и молекулярной массы полипропиленгликоля представляют очевидную

**практическую ценность**, давая возможность понять механизмы регулирования основных характеристик полиуретановых мембран. Хотя трудно согласиться с некоторыми интерпретациями экспериментальных данных. В работе указывается на сильное уменьшение коэффициента паропроницаемости при переходе от полиуретанов, полученных на основе ионогенных аминоэфиров серии АЭФК-ППГ-ПУ, к неионогенным серии ЭФК-ППГ-ПУ, тогда как из рис. 3.5 эта зависимость не кажется настолько яркой.

**Практической ценностью** также обладают данные по коэффициентам разделения и показателю первапорационного разделения для модельного полиуретана АЭФК-ППГ-ПУ. Они свидетельствуют о сложных и неоднозначных закономерностях, связывающих их строение с этими прикладными характеристиками. Так, обращает на себя внимание, например, явно экстремальная зависимость показателя первапорационного разделения от содержания фосфорной кислоты в рецептуре, тогда как коэффициент разделения монотонно уменьшается при увеличении ионогенных групп. Обнаружение таких явлений придает работе очевидную научную новизну.

**Научной новизной** также обладают результаты исследования термостабильности полученных полиуретанов, а конкретно – обнаруженная тенденция к увеличению термостабильности образцов, полученных в отсутствие растворителя, но только для ионогенных полиуретанов. Это является косвенным свидетельством заметной роли надмолекулярных структур в такого рода иономерах. Это же подтверждается результатами ТМА и ДМА и элегантным экспериментом по нейтрализации фосфат анионов 2-метилимидазолом.

**Ценным практическим результатом** является получение мембран при замене полипропиленгликоля на полиэтиленгликоль, причем с характеристиками, находящимися на уровне существующих аналогов. В связи с этим разделом диссертации есть пожелание автору развить в дальнейшем данное направление. В работе достаточно произвольно выбран

полиэтиленгликоль с молекулярной массой 400. Вполне возможно, что первапорационные характеристики могут быть еще более улучшены при варьировании длины гидрофильных полиэтиленгликольных блоков.

Изотермы поверхностного натяжения амфифильных соединений всегда дают богатую основу для рассуждений об их поведении в растворах. В этой связи проведенные эксперименты по измерению поверхностного натяжения представляются более чем уместными. Однако при интерпретации таких данных надо быть аккуратным. Не совсем понятно, что подразумевается под «первой» критической концентрацией мицеллообразования (ККМ) (а не «концентрацией критического мицеллообразования», см. стр. 75), и что принимается в данном случае за ККМ. Обычно это выход на плато изотермы поверхностного натяжения при увеличении концентрации вещества. Здесь же наблюдается странное плато при низких концентрациях (вплоть до 0.5 %!) для ПЭГ и АЭФК-ПЭГ, а далее идет монотонное убывание поверхностного натяжения.

При прочтении диссертации возникло несколько вопросов и замечаний к автору:

1. Почему, когда полипропилегликоль заменяют на полиэтиленгликоль, выбирают олигомер только с самой низкой ММ 400, а не смотрят в том же диапазоне ММ как для полипропилегликоля от 400 до 2000 г/моль?

2. В чем разница между равновесным водопоглощением и равновесным набуханием (табл. 3.1. и 3.2.), выраженными в процентах изменения массы образца?

3. Почему на рис. 3.5 приведены данные по паропроницаемости для соотношений фосфорная кислота/триэтанолламин в диапазоне от 0 до 9, тогда как в работе использовали соотношения 2-9? В чем смысл данных при нулевом значении (нулевое значение соотношения фосфорная кислота/триэтанолламин встречается также на диаграмме 3.11)? Это образцы в отсутствие фосфорной кислоты?

4. В связи с чем говорится о протонной проводимости на стр. 73?

5. Не совсем понятен пассаж на стр. 85 о том, что «триэтанолламин приобретает способность выполнять функцию катализатора низкотемпературной этерификации ОФК» благодаря «экранированию молекул ТЭА в межмакромолекулярном пространстве». Он либо является катализатором, либо нет.

6. На стр. 53 указана, видимо ошибочно, погрешность вискозиметра 0.00005 мПа·с, т.е.  $5 \cdot 10^{-8}$  Па·с, тогда как вязкость даже воздуха значительно выше и составляет примерно  $5 \cdot 10^{-5}$  Па·с.

Данные замечания носят сугубо частный и дискуссионный характер, ни в коей мере не снижая положительного впечатления от работы. Обращает на себя внимание большой объем выполненной экспериментальной работы, тщательность, с которой охарактеризованы многочисленные объекты исследования, полученные в ходе исследования, владение автором широким спектром современных физических, физико-механических и физико-химических методов исследования.

Выводы, сделанные по работе, обоснованы и подкреплены фактическим материалом, достоверность которого не вызывает сомнения.

Оформление диссертации соответствует требованиям ВАК. Автореферат в полной мере отражает содержание диссертации. Работа соответствует специальности 1.4.7. – Высокомолекулярные соединения (п.п.2, 3, 9).

Дополнительно следует отметить, что результаты работы достаточно полно опубликованы: по результатам диссертационной работы опубликовано 8 статей в рецензируемых журналах, рекомендованных ВАК, причем 2 публикации в Q1 информационной базы данных Scopus, оформлено 2 патента, подтверждающих практическую значимость работы, и работа апробирована на многочисленных международных конференциях, что свидетельствует о соответствии работы квалификационным признакам.

На основании выше изложенного можно заключить, что диссертационная работа **Закирова Ильяса Наилевича** «Фосфорорганические полиуретаны для первапорационных мембран»

представляет законченную научно-квалификационную работу, вносящую вклад в раздел химии высокомолекулярных соединений, посвященный изучению закономерностей синтеза и свойств полимеров для создания первапорационных мембран, соответствующую требованиям, предъявляемым к диссертационным работам на соискание ученой степени кандидата наук, п. 9 Положения о порядке присуждения ученых степеней, утвержденного постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. № 842 в действующей редакции, а ее автор заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.7.– Высокомолекулярные соединения.

Доктор химических наук (специальность 02.00.06. – Высокомолекулярные соединения), доцент, профессор кафедры физической химии факультета химии веществ и материалов, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)"

Сивцов Евгений Викторович

Почтовый адрес организации: 190013, Санкт-Петербург, Московский пр., д. 24–26/49, литера А. тел. +7 (812) 494-9367, e-mail: physical\_chemistry\_dept@technolog.edu.ru www.technolog.edu.ru

Я, Сивцов Евгений Викторович, даю согласие на обработку моих персональных данных, связанную с защитой диссертации и оформлением аттестационного дела И.Н. Закирова.

«25» апреля 2024г.

Сивцов Евгений Викторович

Вход. № 05-4997  
«07» 05 2024г.  
подпись

Подпись Сивцова Евгения Викторовича  
Начальник отдела Закирова И.Н.

