

ОТЗЫВ

официального оппонента о диссертации
Аль-Саммаррайи Иман Шакир Авад

на тему: «**Получение новых видов плоских ультрафильтрационных мембран на основе поливинилхлорида и его модифицированных структур**»,
представленной на соискание ученой степени кандидата технических наук по
специальностям: 2.6.10. Технология органических веществ
2.6.12. Химическая технология топлива и высокоэнергетических веществ

Актуальность темы. В настоящее время к числу важнейших экологических проблем в мире относится глубокое обезвреживание различного вида и состава сточных вод (СВ), включая СВ автомоек. К этому обязывает растущий дефицит пресных вод, от чистоты которых зависит здоровье людей и сохранность природы. Несмотря на это, полноте очистки СВ не уделяется должного внимания, что наносит значительный ущерб природной среде. Поэтому повышение доступности одного из наиболее эффективных средств для очистки сточных вод - мембранной технологии, относится к числу актуальных задач, решаемых в настоящей работе.

Цель диссертационного исследования – расширить спектр доступных, эффективных плоских поливинилхлоридных ультрафильтрационных (УФ) мембран для очистки СВ, содержащих нефтепродукты, за счет использования в процессе их изготовления поливинилхлорида – винипласта (ПВХ), его пост-модифицированных производных и наночастиц диоксида кремния.

В связи с этим первая часть диссертационной работы Иман Ш. А. Аль-Саммаррайи была направлена на синтез пост-модифицированных производных ПВХ с тем, чтобы получить полимерные материалы, пригодные для изготовления УФ мембран фазово-инверсионным (отливкой) методом. В результате проведенных исследований с использованием механосинтеза было получено несколько видов производных ПВХ, три из которых были выбраны для изготовления УФ мембран. Остальные – с учетом специфики введенных в них заместителей, представляют интерес для продолжения поиска направления их оптимального и целесообразного использования.

Таким образом, было получено и исследовано 11 новых структур плосколистных мембран, отличающихся друг от друга как концентрацией ПВХ в отливочном растворе, так и видом модифицирующих добавок в него.

Научная новизна и практическая значимость исследований.

Иман Ш. А. представила следующие результаты, обладающие научной новизной и имеющие практическую значимость:

1. Впервые осуществлена химическая модификация ПВХ методом пост-полимеризационной функционализации в условиях механосинтеза.

2. С помощью ЯМР ^1H и ИК-спектроскопии, а также гель-проникающей хроматографии (ГПХ) доказана возможность протекания химического взаимодействия ПВХ с *N*-, *S*-нуклеофильными реагентами в условиях механосинтеза – контактного измельчения реагентов в шаровой мельнице.

3. Впервые получены новые производные ПВХ, модифицированные фрагментами *N*- и *S*-нуклеофилов, а именно ПВХ, модифицированный фрагментами: азолоазинов; α -аминометил-фосфонатов; оснований Шиффа и аза-триптицена.

4. Впервые проведена структурная модификация УФ мембран на основе ПВХ его производными, полученными методом пост-полимеризационной функционализации ПВХ фрагментами тиофенолов в условиях механосинтеза.

5. Методом мокрого формования (фазовой инверсии) впервые получены композитные плосколистовые УФ мембраны на основе ПВХ, модифицированного: 1) производными ПВХ, содержащими фрагменты тиофенолов; 2) наночастицами диоксида кремния.

6. С помощью методов сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), атомно-силовой микроскопии (АСМ) доказано, что увеличение концентрации ПВХ в отливочном растворе мембран с 14 до 16 % приводит: 1) к уменьшению размеров макропустот и увеличению толщины мембран; 2) к снижению их проницаемости и ухудшению противообрастающих свойств мембран, используемых для очистки СВ автомоек.

7. Доказано, что структура, морфология и свойства, изготовленных УФ мембран, зависят от: 1) концентрации ПВХ и дозы добавленных в отливочный раствор ПВХ наночастиц диоксида кремния (исследовано 0.05, 0.1, 0.15, 0.2, 0.25 % (масс.)); 2) состава добавленных в отливочный раствор ПВХ его производных, содержащих фрагменты тиофенолов.

8. Показано, что модификация структуры УФ мембран наночастицами диоксида кремния и производными ПВХ, содержащими фрагменты тиофенолов, способствует улучшению их эксплуатационных характеристик, что выражается в увеличении эффективности удержания загрязнителей СВ автомоек, включая взвешенные вещества и нефтепродукты, по сравнению с ПВХ мембранами без добавок.

Практическая ценность работы заключается: в разработке сравнительно простых технологических приемов получения производных ПВХ, модифицированных фрагментами *N*- и *S*-нуклеофилов в условиях механосинтеза; в получении новых видов УФ-мембран, эффективных для очистки СВ автомоек, изготовленных из различного состава отливочных растворов: ПВХ (14, 15 и 16 % (масс.)); ПВХ, модифицированный добавками наночастиц диоксида кремния и добавками ПВХ, пост-модифицированными фрагментами тиофенолов.

Обоснованность и достоверность научных положений и выводов.

Обоснованность и достоверность полученных результатов подтверждается положительными результатами эффективности изготовленных УФ мембран для очистки сточных вод автомоек, а также результатами исследования их структуры и других важных характеристик с применением инструментальных методов.

Как следует из Акта практического внедрения результатов диссертационной работы Иман Ш. А.: «Предоставленные для оценки эффективности очистки сточных вод от нефтепродуктов, ХПК и взвешенных веществ 3 выбранные из изготовленных диссертантом плоские УФ мембраны, оказались очень удобными в работе (легко заменяются в мембранном модуле) и при этом показали весьма хорошую эффективность очистки СВ химического предприятия.

Рекомендации по использованию результатов диссертации.

Результаты диссертационного исследования могут быть использованы для организации производства и практического использования изготовленных видов мембран. Также мембраны, полученные в лабораторных условиях, являются вполне пригодными для проведения лабораторных работ при фильтровании различных сред; для оценки эффективности очистки сточных вод различных производств с применением УФ мембран.

Структура и объём диссертации. Диссертационная работа Иман Ш. А. общим объемом 140 страниц состоит из четырех основных глав, включающих аналитический обзор

литературы, экспериментальную часть (2 главы) и обсуждение результатов; а также оглавление, введение, заключение, список использованной литературы, сокращения и обозначения. Работа содержит 141 ссылку на литературные источники, 18 таблиц и 86 рисунков.

Краткая характеристика основного содержания диссертации.

Во введении – обоснована актуальность работы, сформулированы цель, задачи, научная новизна, теоретическая и практическая значимость экспериментальных исследований.

В первой главе – рассмотрены: рост значения мембранных технологий в различных отраслях промышленности, включая очистку сточных вод, проведено обоснование выбранного для исследований полимера.

Во второй главе – приведены апробированные и реализованные схемы синтеза и механосинтеза ряда производных поливинилхлорида с использованием *N*-, *S*-, *O*-нуклеофильных реагентов. На основании результатов исследования полученных полимеров методом ЯМР ¹H установлено, что в условиях механосинтеза возможно получение только ПФХ, фрагментированного (пост-модифицированного) *N*-, *S*-нуклеофилами, тогда как ввода в ПВХ фрагментов, исследованных *O*-нуклеофилов не происходит. Для изготовления мембран фазово-инверсионным способом были выбраны три синтезированных полимера: ПВХ, модифицированный фрагментами 4-тиофенола; ПВХ, модифицированный фрагментами 4-*трет*-бутилтиофенола и ПВХ, модифицированный фрагментами 4-*трет*-октилтиофенола.

В третьей главе представлено описание лабораторного оборудования, методик изготовления и исследования основных характеристик УФ мембран, полученных на основе ПВХ в диметилацетамиде с разными предварительно подобранными концентрациями; на основе структур ПВХ, модифицированных вновь синтезированными производными ПВХ, а также наночастицами диоксида кремния. Приведена схема лабораторной УФ установки.

В четвертой главе приводятся объяснения и обсуждения полученных результатов экспериментальных исследований исходя из структурных, морфологических, топологических и других характеристик, а также основные результаты экспериментальных исследований и оценки высокой эффективности полученных мембран для очистки сточных вод автомоек от основных загрязнителей: нефтепродуктов, взвешенных веществ, АПАВ.

В Заключении подводятся итоги диссертационного исследования и излагаются его основные результаты. Рассмотрены перспективы дальнейшей разработки темы исследования: синтез других композитных мембран на основе ПВХ и его вновь синтезированных производных; исследование свойств и применимости полученных в рамках настоящей работы производных ПВХ.

В целом диссертация Иман Ш. А. является законченным исследованием, представляет собой решение актуальных задач, объединенных общим подходом, обеспечивающим возможность синтеза новых видов полимерных материалов и структур УФ мембран.

Замечания и вопросы по содержанию работы:

1) В качестве растворителя ПВХ для приготовления отливочных растворов восьми мембран, был использован диметилацетамид. При изготовлении трех других видов мембран (полученных с добавками в отливочный раствор производных ПВХ, модифицированных фрагментами тиофенолов) была использована смесь двух других растворителей: тетрагидрофурана и *N*-метил-2-пирролидона (стр. 15 автореферата). То есть из полученных результатов не следует, что именно добавка производных ПВХ повлияла на

структуру и свойства полученных композитных мембран. Для такого или другого вывода, по мнению оппонента, следовало изготовить мембрану на основе ПВХ с использованием именно этих растворителей, но без добавок. Так, основным фактором, влияющим на формирование пор и макропустот в мембране, является природа пары – растворитель / нерастворитель (коагулянт), то есть силы сродства этой пары растворителей. Что можно сказать о трехкомпонентной системе: тетрагидрофуран - *N*-метил-2-пирролидон – чистая вода? Как она повлияла на фазовое разделение и формирование мембраны, по сравнению с традиционной двухкомпонентной системой?

2) Из приведенных АСМ и СЭМ-изображений (стр. 18, 19), непонятно, каков путь продвижения фильтрата – пермеата через УФ мембрану? В тексте диссертации и автореферата об этом ничего не говорится.

3) Общая пористость относится к числу важных характеристик мембран. Известно несколько методик определения пористости, каждая из которых отличается большой погрешностью. Поэтому выбрать оптимальную из них непростая задача. Из текста диссертанта следует, что пористость мембран рассчитывали по разнице масс образца мембраны до и после погружения в деионизированную воду по формуле (1) автореферата. При этом приводится формула в которой используются только плотность мембраны и исходного полимера, взятого для приготовления отливочного раствора, которая, по мнению оппонента менее удачна из известных формул в этом случае. С учетом сказанного, закономерен вопрос: причем здесь масса образца до и после погружения в воду? Еще в меньшей степени, по мнению оппонента подходит используемая автором формула 1 для определения пористости композитных мембран (получены с добавками в отливочный раствор ПВХ наночастиц SiO_2) из-за различия плотностей материалов (ПВХ имеет $\rho=1380$ кг/м³; а $\text{SiO}_2 \sim 2600$ кг/м³).

4) В связи с достаточно четко обозначенной целью диссертационной работы, непонятна цель синтезов с использованием лекарственных средств и других веществ сложного состава, например, соединения 2.38, 2.39 (стр. 12, автореферата), тем более, что далее для изготовления мембран были выбраны производные ПВХ, фрагментированные наиболее простым классом веществ. По мнению оппонента, вышеуказанные синтезы только нарушили целостность разработанной темы.

5) Стр. 21 автореферата, пункт 3: «Установлено, что все образцы ПВХ и композитных материалов применимы для пористых ультрафильтрационных мембран...» О каких образцах и композитных материалах идет речь? В диссертационной работе описано только получение композитных и ПВХ мембран методом фазовой инверсии. Как диссертант может объяснить это недоразумение?

6) Плосколистовой тип мембран обычно является промежуточной стадией изготовления промышленных мембран. Каков предполагаемый дальнейший путь разработанных видов мембран, кроме лабораторного использования?

7) В целом тексты диссертации и автореферата хорошо читаются, понятны, грамотны, написаны с использованием известной специальной терминологии и в РФ, и за рубежом. При оформлении иллюстраций, схем, таблиц, списка литературы использованы стандартные нотации и ГОСТ. Тем не менее, следует отметить, излишнее количество запятых в английском тексте диссертации.

Указанные замечания не снижают значимости полученных научных результатов и не влияют на общую положительную оценку диссертационного исследования Иман Ш. А.

Общее заключение.

Результаты диссертационного исследования Иман Ш. А. прошли апробацию на 8 международных конференциях. Основные из них опубликованы в 12 научных работах, в том числе 4-х научных статьях в рецензируемых журналах, включенных ВАК в перечень ведущих периодических изданий. Автореферат и опубликованные работы достаточно полно отражают основное содержание диссертации, характеризуют методики и результаты проведенных исследований. Имеется Акт внедрения результатов диссертационного исследования.

Уровень решаемых задач представляется соответствующим требованиям, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата технических наук. Содержание диссертации соответствует двум специальностям:

2.6.10. Технология органических веществ

2.6.12. Химическая технология топлива и высокоэнергетических веществ

Таким образом, диссертационное исследование Иман Ш. А. Аль-Саммаррайи «Получение новых видов плоских ультрафильтрационных мембран на основе поливинилхлорида и его модифицированных структур» является завершенной научно-квалификационной работой, которая по критериям актуальности, научной новизны, обоснованности и достоверности выводов соответствует всем требованиям, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук, в том числе п. 9 Положения о порядке присуждения ученых степеней в УрФУ.

Диссертант, Иман Ш. А. Аль-Саммаррайи, заслуживает присуждения ей ученой степени кандидата технических наук по специальностям:

2.6.10. Технология органических веществ

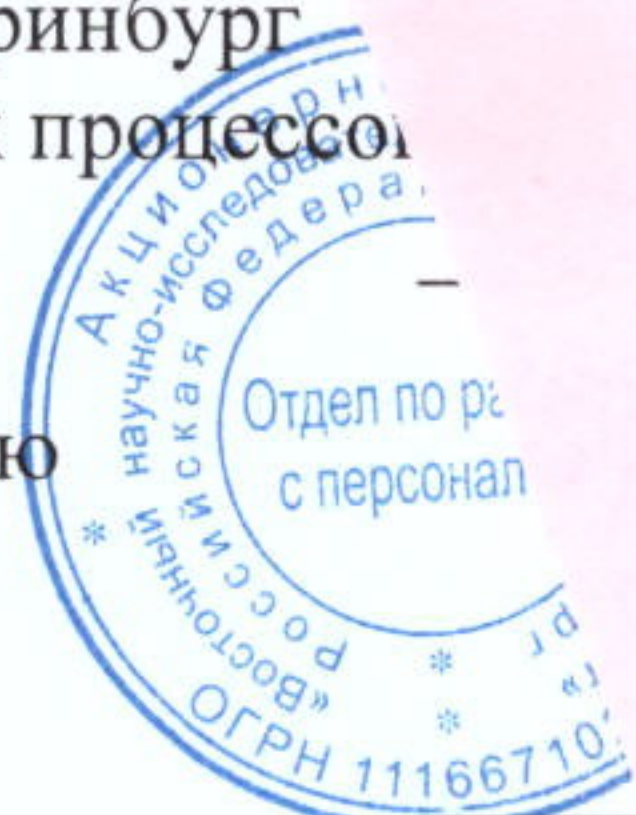
2.6.12. Химическая технология топлива и высокоэнергетических веществ

Официальный оппонент,

СИДОРОВ Олег Федорович,

АО «Восточный научно-исследовательский углехимический институт», г. Екатеринбург
зав. лабораторией технологии новых процессов
доктор технических наук, с.н.с.

Подпись Сидорова О. Ф. удостоверяю
Начальник отдела кадров
АО «ВУХИН», г. Екатеринбург



О. Ф. Сидоров

О. Б. Волкова

АО "Восточный научно-исследовательский углехимический институт,
Россия, 620990, г. Екатеринбург, ул. 8 Марта, 14
Тел.: +7-902-873-95-06, e-mail: sidorole@mail.ru