

О Т З Ы В

Официального оппонента на кандидатскую диссертацию Аль-Саммаррайи Иман Шакир Авад «ПОЛУЧЕНИЕ НОВЫХ ВИДОВ ПЛОСКИХ УЛЬТРАФИЛЬТРАЦИОННЫХ МЕМБРАН НА ОСНОВЕ ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА И ЕГО МОДИФИЦИРОВАННЫХ СТРУКТУР», представленную на соискание учёной степени кандидата технических наук по специальностям 2.6.10. Технология органических веществ и 2.6.12. Химическая технология топлива и высокоэнергетических веществ

Диссертационная работа Аль-Саммаррайи Иман Шакир Авад посвящена разработке методов пост-полимеризационной модификации, включая механохимическую, поливинилхлорида (ПВХ) и созданию на основе ПВХ и его производных новых видов плоских ультрафильтрационных мембран для возможного использования для очистки сточных вод автомоек, включая удаление нефтепродуктов. В последнее время отмечается увеличение объемов сточных вод (СВ) данных предприятий, зачастую напрямую сбрасываемых в канализацию или природные водоресурсы, кроме того данные СВ нуждаются в очистке, так как содержат токсичные загрязнители, в том числе следы нефтепродуктов и моющих средств. Поэтому разработка малозатратных подходов для очистки СВ, включая подходы, основанные на использовании эффективных ультрафильтрационных (УФ) мембран различного состава, высокзатратных мембранных способов, а также разработка новых, экономически оправданных и экологически безопасных видов материалов для изготовления УФ является актуальным.

В качестве материалов для создания УФ мембран наибольший интерес представляет ПВХ, который также широко применяется для производства многочисленной продукции. Данный материал обладает высокой химической инертностью, в том числе бионеразлагаемостью, что создает серьезную проблему, связанную с накоплением ПВХ и его составляющих (модификаторы, наполнители, пластификаторы) в природе и необходимостью утилизации продукции на его основе. Одним из путей возможных путей пост-модификации ПВХ является уже хорошо себя зарекомендовавший в рядах других (со)полимеров механосинтез с использованием шаровой мельницы, относящийся к т.н. «зеленым» методам.

В связи с вышесказанным актуальными являются исследования, направленные на исследования применимости механосинтеза для пост-полимеризационной модификации, а

также развития возможностей химической утилизации ПВХ и его производных, в том числе с целью создания новых материалов.

Целью настоящей работы является расширение спектра доступных, эффективных и экологически приемлемых плоских поливинилхлоридных УФ мембран для очистки СВ, содержащих нефтепродукты, за счет использования в процессе их изготовления ПВХ, его пост-модифицированных производных и наночастиц диоксида кремния.

Задачи, поставленные автором, заключались в следующем:

- провести литературный обзор и анализ: методов пост-полимеризационной функционализации полимеров, в том числе ПВХ; состояния и значения мембранных способов в технологии очистки СВ автомоек; обоснование выбора полимера для экспериментальных исследований; характеристик и свойств основных загрязнителей СВ автомоек; способов модификации и совершенствования структур УФ мембран.
- изучить возможности и подобрать условий химической модификации ПВХ *N*-, *S*-, *O*-нуклеофильными реагентами посредством механосинтеза (шарового измельчения) и с проведением реакций в среде растворителя; синтез производных ПВХ методом пост-полимеризационной функционализации;
- получить УФ мембраны на основе: ПВХ (винипласта); ПВХ и его ПМ производных; ПВХ, модифицированного наночастицами диоксида кремния.
- провести исследование, анализ и сравнение состава, строения, структурных, морфологических и других характеристик полученных новых видов полимеров и УФ мембран с помощью инструментальных и химических методов; оценка свойств и эксплуатационных характеристик УФ мембран на примере очистки СВ автомоек.

Научная новизна и теоретическая 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: азолазинов, 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 и эффективных технологических приемов получения производных ПВХ, модифицированных фрагментами *N*- и *S*-нуклеофилов методом пост-полимеризационной функционализации в условиях механосинтеза; в получении новых видов УФ-мембран, эффективных для очистки СВ автомоек, изготовленных: 1) из различных концентраций ПВХ (14, 15 и 16 % (масс.)) в отливочном растворе; 2) из отливочного раствора на основе ПВХ и модифицирующих добавок в виде производных ПВХ, содержащих фрагменты

тиофенолов, а также в виде модифицированных додецилсульфонатом натрия (ДСН) наночастиц диоксида кремния.

Структура и объём диссертации. Диссертационная работа общим объемом 140 страниц написана на английском языке и 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.

Во **введении** обоснована актуальность работы, сформулированы цель и задачи исследования, научная новизна, теоретическая и практическая значимость полученных результатов экспериментальных исследований.

В **первой главе (литературном обзоре)** диссертантом описаны способы химической модификации ПВХ фрагментами *O*-, *N*- и *S*-нуклеофилов, полимеры и способы, применяемые для изготовления мембран, в том числе для ультрафильтрации (УФ), проведен анализ применимости мембранных технологий в различных отраслях промышленности, а также для очистки СВ и разделения газовых смесей. В заключение раздела диссертантом приведено обоснование выбора ПВХ для проведения экспериментальных исследований, а также обоснованы возможные способы пост-полимеризационной функционализации полимеров, включая ПВХ.

Во **второй главе** диссертационного исследования автором исследованы способы пост-модификации ПВХ посредством реакций с нуклеофильными реагентами в среде растворителей и в условиях механосинтеза и обоснован выбор из состава полученных модифицированных полимеров материалов, пригодных для изготовления УФ мембран.

Подразделы 2.1 – 2.3 описывают использованное оборудование, методики механосинтеза производных ПВХ, методики изготовления плоских УФ мембран фазово-инверсионным (мокрого формования) способом.

Подраздел **2.4** посвящен исследованию возможностей пост-функционализации коммерческого ПВХ (винилпласта) (Молекулярная масса = 65 кг/моль) действием *N*-, *S*-, *O*-нуклеофилов в растворителях или в условиях шарового измельчения в шаровой мельнице.

Так, диссертантом изначально было изучено взаимодействие ПВХ с *N*-нуклеофилами. Диссертантом было показано отсутствие взаимодействия ПВХ при нагревании в растворах с такими *N*-нуклеофилами как моноэтаноламин, этилендиамин, а также натриевыми солями двух азолоазинов: **2.7** (противовирусный препарат Триазид – 5-метил-6-нитро-7-оксо-триазоло[1,5-а]пиримидин) и **2.8** (противодиабетический препарат

AB-19 - диэтиловый эфир 4-оксо-1,4-дигидропиразоло[5,1-с]-1,2,4-триазин-3,8-дикарбоновой кислоты) – в некоторых случаях наблюдалось лишь образование частично дехлорированного ПВХ. Далее диссертантом было показано, что более эффективным способом модификации ПВХ данным азолаинами является использование механосинтеза с использованием планетарной шаровой мельницы – в результате были получены два представителя ПВХ, функционализированного фрагментами азолазинов, а именно **2.9** и **2.10** со степенью превращения до 20%. Данные полимеры могут представлять интерес в качестве так называемых полимерных лекарств. Наряду с вышеупомянутыми азолаинами в условиях механосинтеза диссертантом было успешно осуществлено введение в ПВХ такого распространенного *N*-нуклеофила как фталимид калия. Таким образом, диссертантом было впервые продемонстрировано, что с использованием механосинтеза возможно эффективно осуществлять пост-модификацию ПВХ фрагментами *N*-нуклеофилов, а именно фталимида и азолазинов.

Далее диссертантом были осуществлены попытки модификации ПВХ фрагментами таких *O*-нуклеофилов, как *пара*-замещенные фенолы и тиакаликс[4]арен. Выбор такого типа нуклеофилов оправдан, во-первых, их доступностью и, во-вторых, в случае тиакаликс[4]арена, практической ценностью полученного в итоге реакции полимера. Однако, диссертантом не фиксировалось образования соответствующих продуктов замещения, а наблюдалось лишь образование смеси исходных соединений.

Наконец, на заключительном этапе диссертантом была осуществлена модификация ПВХ такими часто используемыми соединениями как тиофенолы – *S*-нуклеофилы. Наряду с тиофенолом и 4-метокситиофенолом, диссертантом была осуществлена модификация ПВХ с использованием 3,4-дифтор-, 4-*трет*-бутил-, 4-*трет*-октил-, а также 2-амино-тиофенолом. В последнем случае диссертантом методом ЯМР ¹H была подтверждена высокая хемоселективность реакции, и в итоге был получен исключительно *S*-арил-функционализированный полимер со свободной аминогруппой. В развитие исследований диссертантом были получены продукты дальнейшей функционализации по аминогруппе, а именно ПВХ, модифицированные фрагментами оснований Шиффа, а также фрагментами α-аминометилфосфонатов. Степень превращения ПВХ диссертантом была определена с использованием метода ЯМР ¹H и не превышала 20%, а для определения среднечисловой молекулярной массы (*M_n*) диссертантом использовался метод гелепроникающей хроматографии (ГПХ).

Наконец, на заключительном этапе диссертантом были получены представители ПВХ модифицированные фрагментом такого распространенного каркаса биоактивных соединений как бензо[*d*]тиазол-2-тиол, а также фрагментом 1,2,4-триазатриптицена. В

последнем случае полученный модифицированный ПВХ представляет собой пример высокопористого полимера, перспективного, например, для создания материалов для сепарации и адсорбции.

Исходя из возможности использования ПВХ и его производных для изготовления ультрафильтрационных (УФ) мембран, например, для водоочистки, диссертантом была исследована растворимость полученных модифицированных ПВХ в типичных растворителях, применяемых для формирования мембран, а именно в различных смесях тетрагидрофурана (ТГФ) и *N*-метил-2-пирролидона (NMP). По итогам для дальнейшего применения для создания УФ мембран диссертантом были отобраны ПВХ, модифицированные тиофенолами, а именно ПВХ, модифицированного тиофенолом **2.23** (ПВХ-ТФ), ПВХ, модифицированный фрагментами 4-*трет*-бутилтиофенола **2.24** (ПВХ-БТФ) и ПВХ, модифицированный фрагментами 4-*трет*-октилтиофенола **2.25** (ПВХ-ОТФ). Отбор данных производных ПВХ для модификации структуры УФ мембран был также обоснован олеофильностью введенных в структуру ПВХ заместителей, что, согласно диссертанту, должно улучшить удержание такими материалами примесей нефтепродуктов в составе сточных вод (СВ).

В рамках **третьего раздела** диссертации автором представлено описание лабораторного оборудования, а также представлены методики УФ мембран на основе ПВХ, его модифицированных производных, а именно **2.23** (ПВХ-ТФ), **2.24** (ПВХ-БТФ) и **2.25** (ПВХ-ОТФ). Дополнительно были получены ПВХ, модифицированные наночастицами диоксида кремния (HЧ SiO_2), модифицированные додецилсульфатом натрия – анионным ПАВ. Также были диссертантом были изучены эксплуатационные характеристики полученных мембран и была представлена схема сконструированной в рамках диссертационного исследования установки для УФ-фильтрации с применением УФ-мембран, полученных известным и сравнительно простым для реализации методом мокрого формования (фазовой инверсии).

Далее в рамках работы диссертантом были изучены такие эксплуатационные характеристики УФ мембран как проницаемость (J), эффективность удержания загрязнителей СВ ($R\%$) и коэффициент восстановления потока (FRR). Данные характеристики были изучены для немодифицированного ПВХ в зависимости от концентрации отливочного раствора последнего в диметилацетамиде (ДММА). Диссертантом исследованы концентрации отливочных растворов ПВХ в ДМАА (14, 15 и 16 % масс.) на проницаемость данных УФ мембран и оценена их эффективность по удержанию загрязнителей СВ автомоек г. Екатеринбурга.

Диссертантом установлена прямая зависимость проницаемости УФ мембран от концентрации ПВХ в отливочном растворе мембраны (с 14 до 16 %), как для чистой воды, так и для СВ автомоек, а также прямая зависимость степени очистки СВ от нефтепродуктов от концентрации ПВХ в отливочном растворе мембран. Для обоснования полученных результатов диссертантом были проведены исследования структурных, морфологических и других характеристик мембран, и по итогам исследований для дальнейшей эксплуатации были отобраны УФ мембраны с концентрацией ПВХ 14% (масс.). С использованием данной концентрации ПВХ диссертантом были получены нанокompозитные (НК) УФ-мембраны полученные путем введения в отливочный раствор модифицированные додецилсульфонатом (ДСН) наночастицы диоксида кремния (НЧ SiO₂-ДСН) с концентрацией от 0.05 до 0.25 % (масс.), а также УФ-мембраны с использованием модифицированных ПВХ **2.23-2.25** с концентрацией 4 % (масс.).

Далее в рамках работы диссертантом были определены структурные, морфологические, топологические, эксплуатационные и других характеристик полученных мембран, а именно шероховатости поверхности, общей пористости (ϵ), общей площади пор (A), толщины мембран (l) и др.

Согласно полученным результатам, наибольшую проницаемость как при пропускании деионизированной (ДИ) воды, так и СВ автомойки показали НК мембраны, модифицированные НЧ диоксида кремния, а наименьшую – ПВХ мембраны, полученные с использованием модифицированных производных **2.23-2.25**, а именно **ПП1-ПП3**. В свою очередь последние показали наибольшее удержание загрязнителей СВ автомоек.

В четвертой главе диссертантом представлено детальное обсуждение и объяснение вышеописанных экспериментальных результатов путем анализа данных структурных, морфологических, топологических и других характеристик изготовленных мембран. Так, с использованием данных сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) показано, что с ростом содержания НЧ SiO₂ в отливочном растворе имеет место формирование более тонкой пальцеобразной структуры мембран и увеличение размера их верхних слоев, включающих макропустоты, что вызывает формирование на поверхности мембран фильтрующего слоя, а снизу – поддерживающего слоя с макропустотами. Для УФ-мембран, содержащих модифицированный тиофенолами ПВХ, а именно **ПП1-ПП3**, диссертантом отмечено формирование более выраженного тонкого и структурированного поверхностного слоя, что позволило автору сделать предположение о меньшем размере пор данных УФ-мембран, подтвержденного расчетами.

Также, диссертантом для мембран ПВХ НЧ установлена прямая зависимость роста шероховатости поверхности (R_a) от содержания НЧ ($\text{SiO}_2\text{-ДЧН}$) в мембране (с 0.05 до 0.15 % масс), что позволило предположить, что более шероховатая поверхность приводит к более эффективному удержанию на поверхности мембран твердых частиц загрязнителя.

Затем были проанализированы такие характеристики полученных УФ-мембран как рассчитанная общая поверхностная пористость, экспериментально измеренная толщина мембраны и средний радиус пор. Согласно полученным диссертантом результатам, наибольшая пористость наблюдалась для УФ мембран дозой НЧ ($\text{SiO}_2\text{-ДЧН}$) (0.05, 0.1 и 0.15% (масс.)), тогда как образцы УФ-мембран **ПП1–ПП3** демонстрировали пористость, близкую к таковой для контрольной мембраны с отсутствием НЧ ($\text{SiO}_2\text{-ДЧН}$). Уменьшение пористости таких мембран диссертант объясняет изменением консистенции (вязкости) отливочного раствора в сравнении с раствором немодифицированного ПВХ.

На заключительном этапе исследования диссертантом была определена одна из важнейших характеристик – проницаемости. Диссертантом было обнаружено увеличение на 38–49 % проницаемости мембран, модифицированных НЧ, по сравнению с немодифицированной ПВХ мембраной по отношению к ДИ воды, что, в совокупности с сопоставлением толщины, пористости и размера пор, позволила автору сделать заключение о том, что НЧ SiO_2 вызывает гидрофилизацию поверхности и пор мембраны, но мало влияет на проницаемость мембраны при фильтровании СВ. Тогда как, для мембран **ПП1–ПП3**, диссертантом фиксировалось снижение проницаемости ДИ воды на 5–38 % по сравнению с контрольной мембраной.

По итогам исследований диссертантом было показано, что, несмотря на то, что все виды модифицированных мембран показали более высокую степень удержания взвешенных веществ и нефтепродуктов по сравнению с УФ-мембранами их немодифицированного ПВХ, мембраны на основе химически-модифицированного ПВХ **ПП1–ПП3** были более эффективны по полноте удержания взвешенных веществ, а также показали сопоставимую эффективность по удержанию остатков нефтепродуктов.

В заключение, диссертантом была определена еще одна из эксплуатационных характеристик УФ-мембран, а именно коэффициент восстановления потока FRR, позволяющий оценить характер отложившихся загрязнений в мембране и установить, какая часть может быть удалена из использованной мембраны посредством гидравлической очистки/обратной промывки. При анализе данного показателя диссертантом показано, что УФ-мембрана НЧ-0.15 демонстрировала максимальный FRR

(80 %), что диссертант считает закономерным, исходя из более высокой проницаемости данной мембраны по сравнению с остальными.

При прочтении работы возникли следующие замечания и вопросы:

1. В тексте диссертации превращение на рисунке 1.13 ошибочно названо эстерификацией, тогда как результатом превращения является образование простого эфира этиленгликоля.
2. В диссертационной работе (представлена на английском языке) присутствуют опечатки и неудачные выражения: стр. 18 (5 строка снизу), стр. 43, таблица 2.1 (название карбоната калия), стр. 81, рисунок 4.2b (отсутствуют оси координат), опечатки в названии оси Y: стр. 106, рисунок 4.25, стр. 112, рисунок 4.31 и др.
3. В схеме на рисунке 2 автореферата не совсем информативно обозначено место присоединения ПВХ к молекуле азолазинов.
4. Для всех полимеров отсутствуют данные спектроскопии ЯМР ^{13}C .
5. По какой причине эксперименты по гель-проникающей хроматографии не проводились в других растворителях?
6. Почему для получения УФ-мембран не использовались другие растворители?
7. По причине не были получены УФ-мембраны, содержащие ПВХ, модифицированный остатками других нуклеофилов, например, более многообещающих с точки зрения пористости иптиценов, азагетероциклов – N-нуклеофилов и др.?
8. С чем связано ограничение по частоте вращения (500 об/мин)?
9. Исходя из практической ценности полученных материалов на основе пост-функционализованного ПВХ, изучались ли другие характеристики полученных полимерных материалов, например, сенсорные, электрохимические, фотофизические и др.?

Следует отметить, что высказанные вопросы и замечания носят лишь уточняющий характер и ни коим образом не умаляют достоинств данной диссертационной работы.

Обоснованность и достоверность научных положений и выводов сомнений не вызывает. Содержание диссертационной работы полностью отражено в автореферате и представленных публикациях. Заключение полностью отражает основные результаты диссертационной работы. Достоверность полученных диссертантом данных подтверждено применением необходимого набора инструментальных методов, а именно: ^1H ЯМР-, ИК-, УФ- и флуоресцентной спектроскопии, элементного анализа, гель-проникающей хроматографии; в части получения УФ мембран – применением методов СЭМ, АСМ; ИК-Фурье спектроскопии (FTIR). Все вышеизложенное подчеркивает достоверность

полученных результатов и высокий экспериментальный и теоретический уровень настоящей работы.

Таким образом, диссертационная работа Аль-Саммаррайи Иман Шакир Авад представляет собой **завершенное целостное исследование**, посвященное решению важной научно-практической задачи, а именно **разработке методов пост-полимеризационной модификации ПВХ для последующего получения на основе полученных полимеров ультрафильтрационных плоских мембран для очистки сточных вод автомоек**. Все результаты работы получены диссертантом лично или при его непосредственном участии. Полученные в работе данные являются новыми и, несомненно, представляют научный и практический интерес.

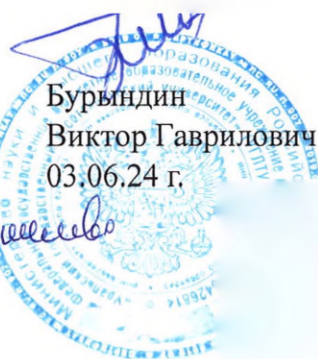
По актуальности, научной новизне, теоретической и практической значимости, степени достоверности результатов и обоснованности выводов диссертационная работа Аль-Саммаррайи Иман Шакир Авад «ПОЛУЧЕНИЕ НОВЫХ ВИДОВ ПЛОСКИХ УЛЬТРАФИЛЬТРАЦИОННЫХ МЕМБРАН НА ОСНОВЕ ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА И ЕГО МОДИФИЦИРОВАННЫХ СТРУКТУР» полностью отвечает всем требованиям, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук, в том числе п. 9 Положения о присуждении ученых степеней в УрФУ, а также соответствует паспорту специальности 2.6.10. Технология органических веществ, паспорту специальности 2.6.12. Химическая технология топлива и высокоэнергетических веществ, а ее автор - Аль-Саммаррайи Иман Шакир Авад - заслуживает присуждения ученой степени кандидата технических наук по специальностям 2.6.10 — Технология органических веществ и 2.6.12. – Химическая технология топлива и высокоэнергетических веществ.

Официальный оппонент,
доктор технических наук
(специальность 05.21.03 – технология и
оборудование химической переработки биомассы
дерева; химия древесины), профессор,
профессор кафедры технологий целлюлозно-
бумажных производств и переработки полимеров
Химико-технологического института
Федерального государственного бюджетного
образовательного учреждения высшего
образования «Уральский государственный
лесотехнический университет»

Подпись _____ заверяю _____

Ведущий
документовед

«05» 06 2024 г.



Буриндин
Виктор Гаврилович
03.06.24 г.