

## **ОТЗЫВ**

официального оппонента

на диссертацию Плиско Татьяны Викторовны

**«Физико-химические основы модификации полимерных мембранных материалов для ультрафильтрации и первапорации»,**

представленную на соискание ученой степени доктора химических наук по специальностям 02.00.06 – высокомолекулярные соединения и 02.00.04 – физическая химия

**Соответствие диссертации специальностям и отрасли науки, по которым она представлена к защите**

Диссертационная работа посвящена крайне актуальному направлению в области химии и физики высокомолекулярных соединений – разработке научных основ создания высокопроизводительных полимерных мембран для ультрафильтрации и первапорации, характеризующихся устойчивостью к загрязнению и чувствительностью к параметрам разделяемой среды. Объектами исследования являлись растворы таких полимеров как полисульфон, полифениленсульфон, полиэтиленгликоль, поливинилпирролидон, поливиниловый спирт, сукцинат хитозана, а также анизотропные пористые мембраны и композиционные мембраны на их основе. В качестве объектов исследования также выступали стимул-чувствительные (температура, pH) микрогели на основе поли(N-изопропилакриламида), металл-органические каркасные полимеры. Предметом исследования являлись фазовые состояния и вязкость растворов полисульфона и полифениленсульфона в присутствии гидрофильных полимеров (полиэтиленгликоль, поливинилпирролидон), а также закономерности изменения структуры, морфологии и транспортных свойств мембран на их основе. При интерпретации полученных результатов автор использует широко применяемые в химии высокомолекулярных соединений подходы и методы, такие как СЭМ, АСМ, ИК-спектроскопия, вискозиметрия, метод динамического светорассеяния.

Следует отметить, что данное междисциплинарное диссертационное исследование выполнено на стыке двух наук, химии высокомолекулярных соединений и физической химии. Учитывая вышесказанное, можно заключить, что работа Плиско Т.В. полностью соответствует отрасли «химические науки», пп. 4, 6, 7 паспорта специальности 02.00.06 – высокомолекулярные соединения, утвержденного приказом Высшей аттестационной комиссии Республики Беларусь от 8 января 2024 г. и п. 8 паспорта специальности 02.00.04 –

физическая химия, утвержденного приказом Высшей аттестационной комиссии Республики Беларусь от 8 января 2024 г.

Пункты паспорта специальности 02.00.06 – высокомолекулярные соединения, соответствующие содержанию диссертационной работы:

4. Химическая, физическая и структурная модификация полимеров. Создание функционализированных полимеров и материалов на их основе.

6. Физико-химические основы процессов переработки полимеров и их смесей через расплавы и растворы в пластмассы, эластомеры, волокна, пленки, мембраны и другие полимерные изделия.

7. Физические и фазовые состояния высокомолекулярных соединений. Реология полимерных растворов, расплавов, дисперсных систем и композитов на основе полимеров.

Диссертационная работа Плиско Т.В. в полной мере соответствует п. 8 паспорта специальности 02.00.04 – физическая химия, утвержденного приказом Высшей аттестационной комиссии Республики Беларусь от 8 января 2024 г.:

8. Физико-химические основы процессов химических технологий.

#### **Актуальность темы диссертации**

Актуальность данной диссертационной работы обусловлена необходимостью повышения производительности, селективности и устойчивости к загрязнению ультрафильтрационных и первапорационных полимерных мембран. Более того, в связи с интенсивным развитием промышленности, биотехнологии, а также с ужесточением требований к охране окружающей среды, высокую актуальность приобретает расширение ассортимента мембран, в том числе получение мембран под конкретные задачи заказчика. Ввиду этого, несомненно актуальной проблемой является разработка новых методов получения полимерных мембран или модификация уже существующих. Крайне актуальным и интенсивно развивающимся направлением в мембранных технологиях является получение так называемых стимул-чувствительных мембран, которые могут обратимо менять свои свойства (пористость, заряд) под действием внешних воздействий (температура, pH).

Данная диссертационная работа посвящена решению ряда актуальных задач, направленных на создание полимерных мембран с улучшенными характеристиками в процессах ультрафильтрации и первапорации. В частности, проведено систематическое исследование фазового состояния многокомпонентных полимерных растворов на основе полисульфона и полифениленсульфона в присутствии ряда гидрофильных полимеров,

позволившее предложить новые методы получения высокопроницаемых полимерных мембран. Введение в селективный слой мембраны полиэлектролитов позволило существенно повысить устойчивость мембран к загрязнению. В работе также был предложен эффективный метод формирования селективных слоев композиционных мембран, который заключается в ультрафильтрации растворов полимеров, что позволяет генерировать бездефектный селективный слой при малой продолжительности процесса. Показано, что введение в селективный слой мембраны наночастиц или металл-органических каркасных полимеров позволяет целенаправленно изменять его шероховатость и гидрофильность, способствуя тем самым повышению как производительности, так и селективности композиционных мембран. В работе также был разработан принципиально новый тип стимул-чувствительных композиционных мембран способных к самоочищению при фильтрации биомолекул.

Таким образом, учитывая вышесказанное, можно заключить, что актуальность темы диссертационной работы Плиско Татьяны Викторовны «Физико-химические основы модификации полимерных мембранных материалов для ультрафильтрации и первапорации» не вызывает сомнений.

#### **Степень новизны результатов, полученных в диссертации, и научных положений, выносимых на защиту**

В настоящей работе на основе систематического исследования фазового состояния многокомпонентных полимерных систем, состоящих из растворов полисульфона и полифениленсульфона, а также полиэтиленгликоля различной молекулярной массы, были предложены новые методы получения высокопроизводительных мембран за счет сочетания двух разных способов формирования мембран (методы мокрого формования и спонтанного гелеобразования). Развитие данного подхода впервые позволило разработать простой метод получения устойчивых к загрязнению мембран с заряженной поверхностью за счет введения в селективный слой мембраны полиэлектролитов с различным зарядом (полиакриловая кислота, сополимер акриламида и 2-акрилоксиэтилтриметиламмоний хлорида). Соискателем впервые установлена взаимосвязь между кинетикой формирования гель-слоя из поливинилового спирта на поверхности мембраны-подложки и производительностью/селективностью полученных мембран в процессах первапорации. Введением в селективный слой наночастиц неорганических силикатов или металл-органических каркасных полимеров позволил получить мембраны, по своей удельной производительности и селективности

превосходящие известные на сегодняшний день аналоги. Принципиально новыми являются исследования автора диссертации, направленные на разработку стимул-чувствительных композиционных мембран, в которых транспортные свойства могут регулироваться изменением рН среды и температуры. Эти исследования позволили создать способные к самоочищению мембраны для фильтрации широкого круга объектов, включающих растворы белков, смеси природных полимеров, а также сточные воды.

Таким образом, в диссертационной работе Плиско Татьяны Викторовны «Физико-химические основы модификации полимерных мембранных материалов для ультрафильтрации и первапорации» без сомнения были получены новые фундаментальные экспериментальные данные, внесшие существенный вклад в разработку новых методов получения высокоэффективных ультрафильтрационных и первапорационных мембран, устойчивых к загрязнению и способных к самоочищению. Ввиду этого, новизна положений, выносимых на защиту, не вызывает никаких сомнений.

#### **Обоснованность и достоверность выводов и рекомендаций, сформулированных в диссертации**

Приведенные в диссертации выводы базируются на большом объеме экспериментальной работы, выполненной на самом высоком уровне и интерпретированных с учетом современных представлений в области получения и исследования высокомолекулярных соединений и физической химии. Растворы полимеров и дисперсий наночастиц, используемых для получения селективного слоя композиционных мембран, исследовались методами вискозиметрии, динамического светорассеяния, ИК-спектроскопии. Термо- и рН-чувствительные микрогели исследовались методом элементного анализа, ИК-спектроскопии и динамического светорассеяния. Морфологию мембран изучали методами сканирующей электронной микроскопии и атомно-силовой микроскопии. Краевой угол смачивания мембран определялся с использованием гониометра, а  $\xi$ -потенциал – с помощью электрокинетического анализатора.

Ввиду этого, все выводы и рекомендации, приведенные в диссертации, являются обоснованными и достоверными. Обоснованность и достоверность выводов диссертации также подтверждается наличием большого количества публикаций в рецензируемых научных журналах, в том числе в высокорейтинговых международных изданиях.

## **Научная, практическая, экономическая и социальная значимость результатов диссертации с указанием рекомендаций по их использованию**

В диссертационной работе разработаны уникальные подходы для получения высокопроницаемых ультрафильтрационных мембран из полифениленсульфона за счет сочетания двух разных способов формирования мембран (методы мокрого формования и спонтанного гелеобразования). В результате впервые были получены мембраны, характеризующиеся наилучшими показателями производительности и селективности по человеческому сывороточному альбумину среди всех известных ультрафильтрационных мембран на основе полифениленсульфона.

Развитие данного подхода впервые позволило разработать простой метод получения устойчивых к загрязнению мембран с заряженной поверхностью и регулируемой гидрофильностью за счет введения в селективный слой мембраны полиэлектролитов. Такие мембраны характеризовались более высокой устойчивостью к загрязнению и более высокой селективностью при очистке поверхностных вод и сточных вод целлюлозно-бумажного производства.

Несомненную научную значимость для процессов первапорации представляют результаты исследований, направленных на получение композиционных мембран за счет формирования гель-слоя из поливинилового спирта или сукцината хитозана на поверхности ультрафильтрационной мембраны. В частности, показано повышение как производительности, так и селективности первапорационных мембран при введении в селективный слой мембраны металл-органических каркасных полимеров.

Крайне важными результатами исследования, несомненно требующими дальнейшего развития, являются разработанные в данной работе рН- и термочувствительные композиционные мембраны с иммобилизованными стимул-чувствительными микрогелями на поверхности мембраны. Такие мембраны проявляют не только высокую устойчивость к загрязнению, но могут контролируемо менять свои транспортные свойства и селективность, что делает их пригодными для фильтрации широкого круга объектов, включающих растворы белков, смеси природных полимеров, а также сточные воды.

Разработанный в данной диссертационной работе подходы для формирования ультрафильтрационных и первапорационных мембран, представляют несомненный практический интерес и могут быть использованы в нефтедобывающей, химической, фармацевтической и пищевой промышленности. Так, на основе полученных результатов, был выполнен ряд

контрактов для предприятий Республики Беларусь, Российской Федерации и Китая, в рамках которых были разработаны технологические основы получения рулонных и половолоконных, в том числе стимул-чувствительных, мембран для молочной, целлюлозно-бумажной промышленности и биотехнологии. Экономический эффект от выполнения контрактов составил порядка 179,1 тыс. долларов США.

Следует отметить, что результаты исследований также внедрены в учебный процесс на кафедре естественнонаучных дисциплин и информационных технологий ГУО “Университет Национальной академии наук Беларуси” по специальности 1-31 80 06 “Химия” высшего образования второй степени.

### **Опубликованность результатов диссертации в научной печати**

Всего по материалам диссертации опубликовано 83 научные работы, в том числе 1 монография, 28 статей в рецензируемых научных журналах, рекомендованных ВАК Беларуси для опубликования результатов диссертаций, 2 статьи в других рецензируемых научных изданиях, 3 статьи в сборнике материалов конференций и 49 тезисов докладов на конференциях.

### **Замечания и вопросы:**

Принципиальных замечаний, которые могли бы изменить или опровергнуть представленные соискателем научные результаты, научные положения и выводы, в диссертации не выявлено. Есть несколько уточняющих вопросов:

1. В качестве общего пожелания к структуре главы 3 диссертационной работы, хотелось бы отметить, что, ввиду схожего эффекта гидрофильных полимеров (полиэтиленгликоля, поливинилпирролидона и Pluronic F127) на фазовое состояние растворов, а также структуру и гидрофильность мембран, возможно, следовало бы в целом рассмотреть влияние этих добавок на фазовое состояние, структуру и гидрофильность, а потом сравнить транспортные свойства соответствующих мембран. То же пожелание можно отнести к структуре глав 4 и 5.
2. Иногда из текста диссертации не до конца понятна идея выбора модифицирующей добавки в серии используемых добавок. То есть, например, при использовании в качестве модификатора селективного слоя мембраны полиэлектролитов (сополимер акриламида и 2-акрилоксиэтилтриметиламмоний хлорида, сополимер акриламида и акрилата натрия, полиакриловая кислота) было показано, что модификация селективного слоя мембраны сополимером акриламида и 2-акрилоксиэтилтриметиламмоний хлорида приводит к

увеличению устойчивости мембран к загрязнению в процессе ультрафильтрации альбумина. Далее не совсем понятна мотивация к переходу от катионного к анионному полиэлектролиту (сополимер акриламида и акрилата натрия) и, наконец, к полиакриловой кислоте. Какие свойства мембран после их модификации сополимером акриламида и 2-акрилоксиэтилтриметиламмоний хлорида необходимо было улучшать? Или модификация напрямую зависит от области применения мембраны?

3. В главе 5 наиболее интересные результаты были получены при использовании металл-органического каркасного полимера (МОКП) 1,3,5-бензолтрикарбоксилата железа, Fe-BTC в качестве добавки при формировании селективного слоя мембраны. Чем обусловлен его выбор? Можно ли, например, меняя размер пор в МОКП влиять на селективность соответствующих первапорационных мембран?

4. Глава 6 в том числе посвящена синтезу и исследованию pH- и термочувствительных микрогелей. На мой взгляд, для более полной характеристики микрогелей следовало бы привести еще показатели полидисперсности и привести несколько кривых динамического светорассеяния.

5. На странице 156 диссертации авторы объясняют увеличение размера пор с увеличением концентрации Pluronic F127 в формовочном растворе увеличением количества и размера мицелл. Как правило, размер мицелл не зависит от концентрации ПАВ, и здесь, по-видимому, при высоких концентрациях Pluronic F127 следует говорить об образовании агрегатов, а не увеличении размера мицелл.

6. Выражение “переход линейная цепь – глобула” (стр. 69) не совсем корректно, лучше использовать выражение “переход клубок-глобула”.

### **Соответствие оформления диссертации требованиям ВАК**

Диссертация и автореферат оформлены в соответствии с требованиями ВАК Республики Беларусь. Диссертационная работа состоит из перечня сокращений и условных обозначений, введения, общей характеристики работы, шести глав, заключения, библиографического списка, содержащего 498 наименований, списка 83 публикаций соискателя и 3 приложений.

Текст диссертации и автореферата изложен грамотно, ясным научным языком. Структура и содержание автореферата полностью соответствуют диссертационной работе.

### **Соответствие научной квалификации соискателя ученой степени, на которую он претендует**

Диссертационная работа Плиско Татьяны Викторовны «Физико-химические основы модификации полимерных мембранных материалов для ультрафильтрации и первапорации» является законченной самостоятельной работой, выполненной на высоком научном уровне, соответствует требованиям главы 3 «Положения о присуждении ученых степеней и присвоении ученых званий в Республике Беларусь» (Указ Президента Республики Беларусь 17.11.2004 г. № 560, в редакции Указа Президента Республики Беларусь 02.06.2022 № 190), предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени доктора химических наук.

Автор работы, Плиско Татьяны Викторовны, заслуживает присуждения ученой степени доктора химических наук по специальностям 02.00.06 – высокомолекулярные соединения и 02.00.04 – физическая химия за новые научно обоснованные экспериментальные результаты, включающие:

1. Систематическое исследование фазового состояния растворов полифениленсульфона в присутствии гидрофильных полимеров, позволившее предложить новые методы формования высокопроизводительных мембран, характеризующихся наилучшими показателями производительности и селективности по человеческому сывороточному альбумину среди всех известных ультрафильтрационных мембран на основе полифениленсульфона.
2. Новый эффективный метод получения устойчивых к загрязнению мембран с заряженной поверхностью за счет введения в селективный слой мембраны полиэлектролитов с различным зарядом, показавших высокие устойчивость к загрязнению и селективность при очистке поверхностных вод и сточных вод целлюлозно-бумажного производства.
3. Впервые предложенный подход к получению композиционных мембран для первапорации формированием гель-слоя поливинилового спирта на поверхности ультрафильтрационной мембраны в режиме тупиковой фильтрации.
4. Разработку нового типа мембран для первапорации с селективным слоем на основе сукцината хитозана, модифицированного металл-органическим каркасным полимером, характеризующимся крайне высокими показателями производительности и селективности в разделении смесей изопропанол – вода.

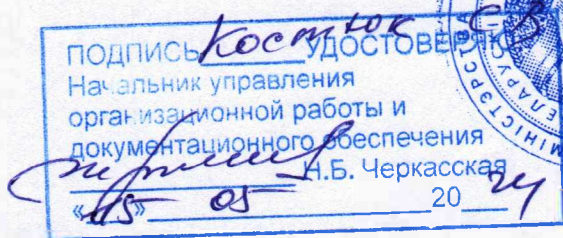
5. Разработку принципиально нового типа стимул-чувствительных композиционных мембран способных к самоочищению при фильтрации биомолекул.

В совокупности результаты, полученные в диссертационной работе Плиско Татьяны Викторовны «Физико-химические основы модификации полимерных мембранных материалов для ультрафильтрации и первапорации», представляют собой значительный вклад в развитие химии высокомолекулярных соединений и физической химии.

Я, Костюк Сергей Викторович, выражаю согласие на обработку персональных данных, включение их в аттестационное дело соискателя, размещение отзыва на сайте.

Официальный оппонент:  
заведующий кафедрой  
высокомолекулярных  
соединений химического  
факультета Белорусского  
государственного университета  
доктор химических наук,  
профессор  
«15» мая 2024 г.

*С.В. Костюк*  
Костюк Сергей Викторович  
Kostjuks@bsu.by  
+375172095175



17.05.2024  
С отзывом ознакомлен  
(Плиско Т.В.) *[Signature]*



*С.В. Трапезникова*