



**УТВЕРЖДАЮ**

Заместитель директора  
ИОНХ НАН Беларуси  
по научной и инновационной работе  
к.х.н. \_\_\_\_\_ А.А. Ратько

«20» мая 2024 г.

## **О Т З Ы В**

оппонирующей организации на диссертационную работу

Плиско Татьяны Викторовны

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

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

### **Соответствие содержания диссертации заявленной специальности и отрасли науки**

Диссертационная работа Плиско Т. В. посвящена разработке научных и методологических основ структурной и физико-химической модификации полимерных материалов, обеспечивающих получение высокопроизводительных, устойчивых к загрязнению, а также чувствительных к параметрам разделяемой среды (рН и температуры) полупроницаемых мембран для ультрафильтрации и первапорации.

В диссертационной работе выполнены комплексные исследования фазового состояния и вязкостных свойств растворов мембранобразующих полимеров полисульфона (ПСФ) и полифениленсульфона (ПФС) с добавками гидрофильных полимеров (полиэтиленгликоль, поливинилпирролидон, амфифильный блоксополимер полиэтиленгликоль-блок-полипропиленгликоль-блок-полиэтиленгликоль и др.), физико-химические и вязкостные свойства дисперсий наночастиц  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ , металл-органического каркасного полимера 1,3,5-бензолтрикарбоксилат железа (Fe-BTC) в водных растворах поливинилового спирта и сукцината хитозана, водных дисперсий сшитых сополимеров акриловой кислоты и N-изопропилакриламида, а также хитозана, метакриловой кислоты и N-изопропилакриламида при различных рН и температурах, закономерности

изменения структуры, физико-химических и транспортных свойств полимерных мембранных материалов для ультрафильтрации и первапорации в результате различных типов направленной объемной и поверхностной модификации.

Объектами исследования в данной диссертационной работе являются, многокомпонентные растворы ПСФ и ПФС в апротонных амидных растворителях, анизотропные пористые мембраны из ПСФ и ПФС на основе данных растворов, водные растворы полиэлектролитов, дисперсии наночастиц оксида кремния и алюмосиликатов в водном растворе поливинилового спирта, сшитые сополимеры хитозана, N-изопропилакриламида и метакриловой кислоты и их водные дисперсии при различных рН и температурах, композиционные и нанокомпозитные мембраны для первапорации с селективными слоями и др.

Предметом исследований являются фазовое состояние и вязкостные свойства различных растворов полимеров, физико-химические свойства дисперсий наночастиц оксида кремния и алюмосиликатов в водных полимерных растворах, физико-химические и транспортные свойства получаемых полимерных мембран для ультрафильтрации и первапорации, мембраны, полученные комбинацией мокрого формования и спонтанного гелеобразования и т.п.

Из анализа содержания диссертационной работы, автореферата, положений, выносимых на защиту, опубликованных результатов диссертации и выводов следует, что работа Плиско Т.В. полностью соответствует отрасли «химические науки», п.п. 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. В частности, пункты паспорта специальности 02.00.06 (высокомолекулярные соединения) включают:

- химическую, физическую и структурную модификацию полимеров, создание функционализированных полимеров и материалов на их основе;
- физико-химические основы процессов переработки полимеров и их смесей через расплавы и растворы в пластмассы, эластомеры, волокна, пленки, мембраны и другие полимерные изделия;
- физические и фазовые состояния высокомолекулярных соединений, реологию полимерных растворов, расплавов, дисперсных систем и композитов на основе полимеров.

Диссертационная работа Плиско Т.В. также соответствует п. 8 паспорта специальности 02.00.04 – физическая химия, утвержденного приказом ВАК Республики Беларусь от 8 января 2024 г: физико-химические основы процессов химических технологий.

**Научный вклад соискателя в разработку данной научной проблемы заключается в следующем:**

- в проведении комплексного и систематического исследования сложных трех- и четырехкомпонентных полимерных смесевых систем на основе ПСФ и ПФС и добавок гидрофильных полимеров и амфифильного сополимера в диапазоне концентраций, перспективных для получения пористых анизотропных мембран методом инверсии фаз;

- в научном обосновании нового методологического подхода управления структурой пористых анизотропных мембран, который заключается в сочетании метода фазового разделения растворов полимеров при контакте с жестким осадителем и при изменении температуры осадительной ванны;

- в разработке методологии направленного изменения физико-химических свойств селективного слоя анизотропных пористых мембран (гидрофильно-гидрофобного баланса, дзета-потенциала, рельефа поверхности) при введении гидрофильных полимеров и полиэлектролитов в осаждающую ванну при получении мембран методом мокрого формования, что в широких пределах регулирует кинетику осаждения и приводит к инкорпорированию данных высокомолекулярных добавок в селективном слое;

- в определении взаимосвязи между свойствами композиционных мембран для первапорации и условиями формирования гель-слоя на основе поливинилового спирта на поверхности пористой мембраны-подложки из полиакрилонитрила при различных режимах проведения ультрафильтрации водных растворов полимера;

- в установлении закономерностей влияния концентрации наночастиц диоксида кремния, алюмосиликата и металл-органического каркасного полимера 1,3,5-бензолтрикарбоксилата железа в селективном слое на основе поливинилового спирта и сукцината хитозана на структуру, транспортные свойства и устойчивость динамических нанокомпозитных мембран при разделении смесей «этанол — вода» и «изопропанол — вода» в процессе первапорации, на основании которых разработаны новые методы получения

нанокompозитных мембран с высокой удельной производительностью, селективностью и устойчивостью к набуханию в разделяемых средах.

- в разработке и исследовании нового класса композиционных рН- и термочувствительных мембран, что расширяет область применения ультрафильтрации и позволяет минимизировать проблему загрязнения мембран при фильтрации технологических сред в различных отраслях промышленности.

**Конкретные научные результаты с указанием их новизны и практической значимости, за которые соискателю может быть присуждена искомая ученая степень**

Научная и практическая значимость диссертации Плиско Т.В., за которую ей может быть присуждена искомая степень доктора химических наук, определяется следующими результатами, полученными в рамках выполненного диссертационного исследования:

- за разработку научно-обоснованного методологического подхода регулирования пористой структуры мембран на основе полисульфона и полифениленсульфона, основанного на управлении фазовым разделением трех- и четырехкомпонентных систем «полисульфон–полиэтиленгликоль–N,N-диметилацетамид», «полисульфон-полиэтиленгликоль–поливинилпирролидон–N,N-диметилацетамид», «полифениленсульфон–полиэтиленгликоль–N-метил-2-пирролидон», характеризующихся наличием критических температур смешения, что позволило получить высокопроизводительные мембраны для ультрафильтрации с различным номинальным молекулярно-массовым пределом отсека;

- комплексное исследование свойств и особенностей фазового разделения трехкомпонентных систем «полисульфон–полиэтиленгликоль–блок–полипропиленгликоль–блок–полиэтиленгликоль (Pluronic F127) – N,N-диметилацетамид», на основании которого разработаны высокопроизводительные, устойчивые к уплотнению и загрязнению мембранные материалы для ультрафильтрации;

- впервые предложенный метод модификации физико-химических и транспортных свойств полволоконных и плоских мембран на основе полисульфона *in-situ*, который заключается в использовании водных растворов гидрофильных полимеров или полиэлектролитов в качестве осадителя при получении мембран методом инверсии фаз, применение которого позволяет в широких пределах варьировать гидрофильно-гидрофобный баланс, рельеф, степень шероховатости поверхности,  $\xi$ -

потенциал селективного слоя и транспортные свойства мембран, за счет инкорпорирования гидрофильного полимера в селективный слой мембран.

- впервые выявленный механизм формирования гель-слоя на поверхности пористой мембраны-подложки при различных режимах проведения ультрафильтрации водных растворов поливинилового спирта и выявленная взаимосвязь между кинетикой образования гель-слоя и транспортными свойствами композиционных мембран при разделении смеси «этанол-вода» в процессе первапорации;

- впервые установленные закономерности влияния содержания наночастиц диоксида кремния, алюмосиликата и металл-органического каркасного полимера 1,3,5-бензолтрикарбоксилата железа в селективном слое поливинилового спирта и сукционата хитозана на структуру, транспортные свойства и устойчивость к набуханию нанокомпозитных мембран в процессе первапорационного разделения смесей «этанол-вода» и «изопропанол-вода»;

- разработку принципиально нового класса динамических рН- и термочувствительных мембран на основе специально синтезированных сшитых сополимеров N-изопропилакриламида и акриловой кислоты и хитозана, N-изопропилакриламида и метакриловой кислоты путем их иммобилизации в динамическом режиме в матрице сшитого поливинилового спирта или декстрана на поверхности пористой мембраны-подложки, а также изучение их транспортных характеристик в процессе ультрафильтрации промышленно-значимых технологических сред.

Практическая значимость данной диссертационной работы подтверждается использованием научных данных для выполнения ряда научно-исследовательских контрактов с поставкой опытной продукции (ООО «Текон мембранные технологии», Российская Федерация), ЗАО «Белорусская национальная биотехнологическая корпорация», Институт природопользования и освоения редкоземельных металлов Гуандунской академии наук (КНР) на общую сумму 179,1 тыс. долл. США. В рамках данных контрактов были разработаны технологические основы и изготовлены рулонные и половолоконные рН- и термочувствительные мембранные модули для молочной промышленности и биотехнологии. Результаты диссертационного исследования внедрены в учебный процесс (при подготовке курса лекций и семинарских занятий «Мембраны и мембранные технологии») на кафедре естественнонаучных дисциплин и информационных технологий ГУО «Университет Национальной академии наук Беларуси» по специальности 1-31 80 06 «Химия» высшего образования II степени.

### **Рекомендации по практическому применению результатов**

На основании установленных закономерностей фазового разделения растворов полисульфонов в зависимости от молекулярной массы и концентрации добавок гидрофильных полимеров и олигомеров предложены методы получения плоских и полуволоконных мембран с номинальным молекулярно-массовым пределом отсечения от 300 до 3–4 кДа, которые могут найти применение в биотехнологии и фармацевтической промышленности.

Установленные закономерности фазового разделения при использовании растворов поливинилпирролидона и полиэлектролитов в качестве осадительной ванны при получении мембран мокрым методом формования могут найти применение для получения мембран, устойчивых к загрязнению при очистке природных вод, очистке сточных вод целлюлозно-бумажной промышленности, выделения гемицеллюлозы.

Выявленные закономерности формирования селективных слоев в динамическом режиме могут использоваться для разработки композиционных мембран для первапорации, а также стимул-чувствительных мембран для ультрафильтрации, которые могут найти применение в химической, нефтехимической и фармацевтической промышленности.

Разработанный динамический метод получения композиционных и нанокompозитных мембран может использоваться для получения мембранных модулей для первапорации и рН- и термочувствительных модулей для ультрафильтрации путем модификации промышленно производимых мембранных модулей для ультра- и микрофильтрации, что и было реализовано соискателем при выполнении научно-исследовательских договоров и контрактов на поставку продукции.

### **Замечания по диссертации**

1. При ИК-исследовании поверхности селективного слоя мембран рис. 3.29), образующихся с добавкой в формовочный раствор амфифильного блоксополимера полиэтиленгликоль–блок полипропиленгликоль–блок-полиэтиленгликоль (Pluronic F127) наличие его на поверхности образующегося селективного слоя автором объясняется возрастанием интенсивности полос метильных групп ПСФ при 2967 и 2871 см<sup>-1</sup> за счет метильных и метиленовых групп Pluronic F127, а также изменением соотношения интенсивностей полос при 1107 и 1585 см<sup>-1</sup>, но не понятно почему на этих спектрах не фиксируются колебания в области гидроксильной группы, связанной Н-связью амфифильного Pluronic F127.

2. При анализе экспериментальных данных в диссертации обращается внимание на тот факт, что устойчивость к загрязнению ультрафильтрационных мембран повышается с ростом их гидрофильных свойств (со снижением краевого угла смачивания (КУС) их водой). Не ясно тогда почему мембраны ПСФ-Pluronic F127 характеризуются как заметно более устойчивыми к загрязнению, чем мембраны ПСФ-ПЭГ-4000, хотя последние имеют более низкое значение КУС ввиду отсутствия более в них гидрофобных полипропиленовых блоков.

3. Влияние добавок сополимера акриламида и 2-акрилоксиэтилтриметиламмонийхлорида (Praestol 859) на время формирования мембраны на стеклянной пластине, ее физико-химические и транспортные свойства в зависимости от того является ли поверхность гладкой, либо с определенной степенью шероховатости, следует объяснять не только ростом удельной поверхности субстрата, но и возможным специфическим взаимодействием данного катионного ПАВ, являющегося льюисовским основанием со стеклянной поверхностью, обладающей, как известно, кислотными свойствами.

4. В работе, к сожалению, не дается объяснение изменению знака электрокинетического потенциала по мере увеличения концентрации Praestol 859 в осадительной ванне и его роста затем по абсолютной величине с увеличением pH. Не понятно, как будет изменяться устойчивость к загрязнению модифицированной мембраны при фильтрации ЧСА, макромолекулы которого заряжены положительно, при pH в диапазоне (7,0-9,5), когда она будет иметь более высокий дзета-потенциал, чем не модифицированная мембрана?

5. Не понятно, почему такой перспективный порообразователь как амфифильный блок-сополимер Pluronic F127 не использован для модификации мембран на основе полифениленсульфона для повышения проницаемости мембран?

6. Диссертационная работа, касательно демонстрации ее практической значимости, значительно бы выиграла, если бы было проведено патентование предложенных диссертантом новых способов получения или модификации мембран, а также разработаны технические условия и технологический регламенты для их производства.

Приведенные выше замечания, однако, не носят принципиального характера и не снижают общей положительной оценки выполненного диссертационного исследования, имеющего очень высокий уровень фундаментальной составляющей. К тому же некоторые из них можно

рассматривать как дискуссионные, либо, как определенные пожелания для будущих исследований в этой области, которые в дальнейшем будут продолжены под руководством Т.В. Плиско.

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

Диссертационная работа Плиско Т.В. «Физико-химические основы модификации полимерных мембранных материалов для ультрафильтрации и первапорации» является комплексным завершенным научным исследованием, выполненным на высоком уровне с применением современных физико-химических методов анализа (метода динамического светорассеяния, электрофореза, атомно-силовой микроскопии, сканирующей электронной микроскопии, ИК-спектроскопии, газовой хроматографии, метода электрокинетического анализа). Постановка цели и задач работы, рекомендации, приведенные в диссертации, являются обоснованными, обсуждение полученных результатов выполнено корректно, выводы аргументированы и коррелируют с литературными данными. Все вышесказанное свидетельствует о том, что Плиско Т.В. является сложившимся высококвалифицированным специалистом в области химии высокомолекулярных соединений и физической химии. Высокий научный уровень полученных ею результатов и их практическая значимость позволяют считать, что Плиско Татьяна Викторовна заслуживает присвоения ученой степени доктора химических наук по специальностям 02.00.06 – высокомолекулярные соединения и 02.00.04 – физическая химия.

Все вышеизложенное дает основание считать, что диссертационная работа Плиско Татьяны Викторовны «Физико-химические основы модификации полимерных мембранных материалов для ультрафильтрации и первапорации» является завершенной квалификационной работой и в полной мере удовлетворяет требованиям пп. 20-21, 25-26 «Положения о присуждении ученых степеней и присвоении ученых званий в Республике Беларусь». Автореферат отражает содержание диссертации.

Автор диссертационной работы Плиско Татьяна Викторовна заслуживает присуждения ученой степени доктора химических наук по специальностям 02.00.06 – высокомолекулярные соединения и 02.00.04 – физическая химия за:

впервые проведенное комплексное и систематическое исследование сложных трех- и четырехкомпонентных полимерных смесевых систем на основе ПСФ и ПФС и добавок гидрофильных полимеров и амфифильного



сополимера в диапазоне концентраций, перспективных для получения пористых анизотропных мембран методом инверсии фаз;

предложение и научное обоснование нового методологического подхода управления структурой пористых анизотропных мембран, который заключается в сочетании фазового разделения растворов полимеров при контакте с жестким осадителем и при изменении температуры осадительной ванны;

новые данные о взаимосвязи фазового состояния и вязкостных свойств растворов высокомолекулярных соединения, условий их переработки и механизмом формирования структуры полупроницаемых мембранных материалов, что позволило получить высокопроизводительные мембраны для ультрафильтрации с различным номинальным молекулярно-массовым пределом отсека;

новые данные о закономерностях формирования селективных слоев в динамическом режиме на поверхности пористых мембран и их модификации неорганическими наночастицами, металл-органическими каркасными полимерами и стимул-чувствительными микрогелями;

впервые выявленный механизм формирования гель-слоя на поверхности пористой мембраны-подложки при различных режимах проведения ультрафильтрации водных растворов поливинилового спирта и выявленная взаимосвязь между кинетикой образования гель-слоя и транспортными свойствами композиционных мембран при разделении смеси «этанол-вода» в процессе первапорации;

разработку нового метода получения композиционных и нанокомпозитных мембран гидрофильной первапорации для разделения водно-спиртовых смесей, а также принципиально нового класса рН- и термочувствительных композиционных мембранных материалов для ультрафильтрации, способных к самоочищению при разделении растворов биомолекулярных поверхностных вод и технологических сред, что, в совокупности, вносит крупный вклад в физико-химию высокомолекулярных соединений и физическую химию мембранных технологий.

Устный доклад соискателя ученой степени доктора химических наук Плиско Т.В., отзыв эксперта по диссертации доктора химических наук Кошевара В.Д. заслушаны и обсуждены на расширенном заседании ученого совета Государственного научного учреждения «Институт общей и неорганической химии НАН Беларуси» (от 20.05.2024 г., протокол № 6), организованном согласно приказу директора от 10.04.2024 г. № 11.

На заседании присутствовали 16 человек, из них - 5 докторов химических наук (Кулак А.И., Шевчук В.В., Кошевар В.Д., Воробьева Е.В., Крутько Н.П.), и 8 кандидатов химических наук (Кузнецова Т.Ф., Бондарева Г.В., Лукша О.В., Ратько А.А., Крутько В.К., Чередниченко Д.В., Мусская О.Н., Воробьев А.Д.).

В голосовании приняли участие 13 человек с ученой степенью.  
Результаты открытого голосования: «ЗА» – 13, «ПРОТИВ» – 0.

Председатель заседания,  
директор ИОНХ НАН Беларуси  
академик д.х.н. профессор

Кулак А.И.

Секретарь заседания к.х.н.

Бондарева Г.В.

Эксперт  
д.х.н. профессор

Кошевар В.Д.

21.05.2024 г.

С отрывом ознакомились  
(И. Мусская) (И. В. ...)

