

## **ОТЗЫВ официального оппонента**

на диссертационную работу Пошвиной Татьяны Александровны на тему:

«Физико-химические свойства полиамфолитных гидрогелей на основе алифатических диаминов», представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. – Физическая химия

**Актуальность работы** обусловлена необходимостью использования новых сорбционных материалов, обладающих высокой емкостью и отличающимися селективностью к поглощаемым компонентам. К таким материалам относятся полимерные гидрогели амфотерного типа, которые способны аккумулировать значительные количества воды, эффективно сорбировать ионы металлов и анионные красители различного строения. В современном мире гидрогели находят широкое применение во многих сферах науки и жизни. Высокое влагопоглощение определяет использование данных сорбентов при создании элементов оптических систем и сенсорных материалов. Гидрогели широко используют в фармакологии для изготовления лекарственных препаратов, предметов санитарно-гигиенического назначения, для сепарации и очистки белков, осушения сильнообводненной нефти. Широкий спектр использования определяет как углубленное изучение способов синтеза материала, так и совокупность физико-химических свойств гидрогелей.

В связи с этим диссертационная работа Пошвиной Т.А., посвященная выявлению закономерностей сорбционных свойств полимерных гидрогелей амфотерного типа по отношению к ионам цветных металлов и анионным красителям, используемым в качестве индикаторов в аналитической химии, и установлению связи реакционной способности гидрогелей с их строением, является весьма актуальной.

Объектом исследования диссертанта являются молекулярные и ионные взаимодействия полиамфолитных гидрогелей, синтезированных на основе гидролизованного полиакриламида и алифатических диаминов

(этилендиамина, 1,3-диаминопропада, 1,4-диаминобутана), с катионами меди(2+) и индикаторами индигокармином и пиразолоновым желтым в зависимости от рН, влияния водной среды на набухание сорбента и солевого фона сильных электролитов на сорбционную способность,

**Соответствие диссертационной работы выбранной научной специальности**

Диссертационная работа Пошвиной Татьяны Александровны относится к области физической химии поверхностных явлений и межмолекулярных взаимодействий. Содержание диссертационной работы соответствует пунктам 3, 4 и 9 паспорта научной специальности 1.4.4. – Физическая химия.

Конкретно п.3 «Определение термодинамических характеристик процессов на поверхности, установление закономерностей адсорбции на границе раздела фаз и формирования активных центров на таких поверхностях» соответствует содержанию главы 3, п.4 «Теория растворов, межмолекулярные и межчастичные взаимодействия» соответствует содержанию глав 4,5 и 6, п. 9 «Связь реакционной способности реагентов с их строением и условиями протекания химической реакции» - глава 7.

Диссертационная работа состоит из введения, семи глав, заключения, списка литературы из 124 наименования. Диссертация изложена на 100 страницах, включает 54 рисунка и 10 таблиц.

**Во введении** обоснована актуальность темы исследования, ее степень разработанности, поставлены цели и задачи работы, обсуждается новизна, практическая значимость работы, приведены методы исследования, использованные в работе, сформулированы положения, выносимые на защиту, а также приведена информация о формах апробации научной работы.

Аналитический обзор литературы, представленный автором, ориентирован на цели настоящей работы и содержит ряд выводов, аргументирующих актуальность данного исследования.

**Достоверность полученных результатов** подтверждается большим объемом проведенных исследований, использованием надежных и

классических современных физико-химических методов анализа. Качественный анализ полиамфолитных гидрогелей проводился методом ИК-спектроскопии, параметры полимерной сетки оценивались с использованием теории Флори-Ренера. Сорбционную способность по отношению к красителям определяли с использованием термогравиметрического метода, спектрофотометрического, элементного анализа, компьютерного моделирования.

Вынесенные на защиту положения и сделанные по работе выводы и рекомендации вполне обоснованы в тексте диссертации.

Основные результаты диссертационной работы доложены и обсуждены на международных конференциях и достаточно полно отражены в 11 публикациях, в том числе 6 из них опубликованы в изданиях, входящих в международные базы данных и системы цитирования Scopus и WoS, и в двух патентах на изобретения.

Автореферат в полной мере отражает содержание диссертации.

### **Научная новизна работы**

Предмет научной новизны диссертационной работы составляют, прежде всего:

- установленные автором закономерности влияния рН и ионного состава на набухание полученных полимеров;
- определенные физико-химические параметры сорбции полиамфолитными гидрогелями красителей и катионов меди (2+);
- механизм образования комплексов «полиамфолитный гидрогель – Cu(II)».

**Практическая значимость работы** заключается в том, что в результате ее выполнения:

- разработан способ получения полиамфолитных гидрогелей, отличающийся простотой исполнения;

- установлен состав полиамфолитных гидрогелей, полученных на основе частично гидролизованного полиакриламида и алифатических диаминов одного гомологического ряда

- доказана эффективность использования синтезированного материала в качестве сорбционного материала.

К значимым и новым результатам относятся **положения, выносимые на защиту:** новые данные о влиянии рН и ионного состава водной среды на набухание полиамфолитных гидрогелей, закономерности сорбции красителей различной природы и  $\text{Cu}^{2+}$  и механизм их взаимодействия.

### **Структура диссертации**

**В первой и второй главе** приведен обширный анализ литературных данных в области получения и исследования таких свойств полиамфолитных гидрогелей, как влияние рН и ионной силы на набухание гидрогелей амфотерного типа различной природы, особенности и механизмы сорбции красителей и ионов двухвалентных металлов.

**В третьей главе** приведена методика получения полиамфолитных гидрогелей на основе частично гидролизованного полиакриламида и алифатических диаминов одного гомологического ряда, а также подробно описаны методы инструментального и теоретического анализа свойств полиамфолитных гидрогелей и особенностей их взаимодействия с анионными красителями.

**В четвертой главе** описаны результаты исследования влияния рН и ионного состава водной среды на набухание полиамфолитных гидрогелей. Приводится обоснование полученных результатов, а также показана закономерность влияния природы алифатического диамина на свойства гидрогелей. Приведены результаты ИК-спектроскопии исходных образцов полиамфолитных гидрогелей и определены основные параметры полимерной сетки гидрогелей с использованием теории Флори-Ренера.

**В пятой главе** представлены результаты исследования сорбционной способности полиамфолитных гидрогелей по отношению к красителям

различной природы (индигокармин и пиразолоновый желтый) в условиях изменяющихся рН среды и концентрации красителей. Показаны результаты обработки полученных данных равновесной сорбции с помощью различных изотерм сорбции с целью установления механизма сорбции красителей полиамфолитными гидрогелями.

**В шестой главе** приведены результаты компьютерного моделирования методом молекулярной динамики процесса взаимодействия красителей с полиамфолитными гидрогелями для подтверждения механизма сорбции.

**В седьмой главе** описаны результаты исследования процесса сорбции  $\text{Cu}^{2+}$  полиамфолитными гидрогелями с использованием различных моделей и компьютерного моделирования методом молекулярной динамики.

**В заключении** сформулированы основные выводы работы, которые полностью соответствуют полученным результатам.

При рассмотрении диссертации возникли **следующие замечания.**

1. В литературном обзоре большое внимание уделено автором синтезу полиамфолитов и описанию их сорбционных особенностей. Учитывая диссертационную работу по специальности физической химии, было бы правильным привести термодинамические результаты исследований полиамфолитов или их аутентичных аналогов.

2. Расчет параметра взаимодействия по формуле (2) и расчет средней молекулярной массы не понятен в тексте диссертации. В обеих формулах присутствует некий параметр  $\phi$ , который не ясно, что обозначает и как считается.

3. Сложно отнести константу сорбции, рассчитанную по формуле (8), к термодинамической и энергию Гиббса - по формуле (9) к стандартной (стр. 49 дис.). Константы, рассчитанные соискателем, являются концентрационными. Следовало бы провести оценку коэффициентов активности сорбируемых красителей, а тем более соли меди (коэффициенты активности приведены в справочниках, например, в кратком справочнике

физико-химических величин) и рассчитать значение хотя бы эффективной константы сорбции.

4. Зависимость степени поглощения воды полиамолитным гидрогелем при  $pH=3-4$ , равная  $40-50$  мг/г не отличается на порядок от величин  $50-60$  мг/г, достигаемых при  $pH>8$ . Возникает вопрос, в чем причина отсутствия сорбции воды при  $pH=2$ ?

5. Логично, что с увеличением ионной силы раствора уменьшается величина степени набухания (рис. 4.5). А вот в чем причина более сильного высаливающего действия катиона натрия по сравнению с магнием не понятна, так как магний обладает более высоким электрохимическим потенциалом и способен захватывать гораздо больше молекул воды в гидратные оболочки по сравнению с натрием (рис.4.6).

6. Зависимость сорбционной емкости полиамфолитных гидрогелей от  $pH$  водного раствора пиразалонowego желтого автором объясняется диполь-дипольным взаимодействием между свободными аминогруппами алифатических диаминов и высоко поляризованными ароматическими группами красителя, в то время как более правдоподобным является ионное взаимодействие между протонированной аминогруппой сорбента в кислой среде и возможны ионным обменом в щелочной.

7. Сорбция красителей, описываемая линейной моделью Ленгмюра, во-первых, имеет низкий коэффициент аппроксимации, во-вторых, не всегда имеет линейный вид, и в-третьих, отрезок, отсекаемый по оси ординат на рис.5.6 соответствует отрицательному значению сорбции. Не понятно, почему два анионных красителя, имеющие определенное подобие в структуре и химических свойствах, имеют разные модельные интерпретации процесса сорбции, и почему автор не воспользовался законом действующих масс для описания конкретных сорбционных процессов?

8. В тексте диссертации приводиться большое количество условных обозначений, расшифровка которых не представлена. В названии глав, например 1.1.1, 1.1.2, неудачно используются словосочетания, включающие

слова на английском языке, карбонильная группа называется карбоксильной группой, не приводится формула для расчета энергии смешивания (стр. 57 дис.), по тексту диссертации имеются опечатки.

Однако высказанные замечания не носят принципиального характера и не ставят под сомнение достоверность и обоснованность выводов и основных положений, защищаемых в диссертации.

### **Заключение**

На основании вышеизложенного можно заключить, что диссертационная работа Пошвиной Татьяны Александровны «Физико-химические свойства полиамфолитных гидрогелей на основе алифатических диаминов» представляет законченную научно-квалификационную работу, содержащую решение актуальной научной задачи получения эффективных сорбентов, имеющей существенное значение для развития металлургической и текстильной отрасли промышленности РФ. Работа соответствует требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям, п. 9-14 Положения о порядке присуждения ученых степеней, утвержденного постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. № 842, а ее автор заслуживает присуждения степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4 Физическая химия.

*Федеральное государственное  
бюджетное образовательное  
учреждение высшего образования  
«Санкт-Петербургский горный  
университет императрицы  
Екатерины II»  
Заведующий кафедрой общей и  
физической химии Федерального  
государственного бюджетного  
образовательного учреждения  
высшего образования «Санкт-  
Петербургский горный  
университет императрицы  
Екатерины II»  
доктор технических наук по*

