

ОТЗЫВ

на диссертационную работу Пошвиной Татьяны Александровны на тему:
«Физико-химические свойства полиамфолитных гидрогелей на основе алифатических диаминов», представленной на соискание ученой степени кандидата наук по специальности 1.4.4. – Физическая химия

Диссертационная работа Пошвиной Т.А. посвящена получению и изучению свойств полиамфолитных гидрогелей на основе частично гидролизованного полиакриламида и алифатических диаминов для извлечения из воды красителей и ионов меди (II). Последние десятилетия наблюдается резкий рост публикаций, посвященных извлечению из окружающей среды различного рода загрязнений: микропластиков из почвы, антибиотиков, красителей, ПАВ и ионов тяжелых металлов из воды и т.д. Понятно, что такие материалы, призванные решать данную проблемы, будут производиться и применяться в большом количестве. Поэтому задача по разработке доступных и простых в изготовлении материалов подобного рода является своевременной и актуальной. Представленная работа предлагает в качестве решения одного из аспектов этой глобальной задачи использование гидрогелей, базирующихся на доступном сырье и получающихся в результате относительно простого синтеза, что делает работу безусловно **актуальной**.

Структура диссертации традиционна, за исключением того, что не описаны объекты исследования. В обзоре приводятся литературные сведения о способах и примерах получения полиамфолитных гидрогелей, причем структурно они разделяются на относящиеся к гелям, где величина и распределение заряда по цепи зависят от внешних условий (рН, ионная сила), т.е. имеющим в своем составе функциональные группы слабых кислот и оснований, и к гелям с постоянным зарядом, имеющим в своем составе полностью диссоциирующие в растворе группы. В работе используется англоязычная терминология без перевода, хотя в отечественной литературе

используются понятные термины «отожженные полиэлектролиты» («annealed»), в отличие от закаленных («quenched») полиэлектролитов с постоянным зарядом. Затрудняет восприятие материала также использование исключительно английских аббревиатур для обозначения мономеров, причем каждое сокращение вводится столько раз, сколько встречается данное название. По всей видимости это связано с тем, что автор не читал и не использовал при написании обзора литературу на русском языке, вследствие чего в тексте встречаются термины «размножение цепи» (стр. 20), «сшивающая полимеризация» (стр. 20) и т.п.

В разделе, посвященном свойствам полиамфолитов, изложены некоторые хорошо известные факты, однако с некоторыми утверждениями, например, «в ИЭТ вязкость полиамфолитов стремится к нулю», «происходит высаливание полиамфолита в раствор» и т.п. невозможно согласиться.

В обзоре хотелось бы увидеть конкретизацию проблемы очистки сточных вод от красителей: идет ли речь о свободном красителе в растворе или о сорбированном на всем, что может быть в стоках. Познавательная ценность раздела, относящегося к адсорбции, достаточно низкая, так как приведены общие суждения об адсорбции, адсорбентах, адсорбатах, природе действующих сил и о хорошо известных закономерностях на уровне стереотипных пособий. Там, где затрагиваются конкретные вопросы, можно найти противоречивые утверждения. Например, «... модель Ленгмюра предполагает гомогенность поверхности...» и она же считается причастной к адсорбции (объемной) в сетке полимерного геля, в котором нет поверхности, а только активные звенья полимера. Условие образования насыщенного адсорбционного слоя соседствует с утверждением об отсутствии взаимодействия адсорбат-адсорбент. Появляется загадочный коэффициент (равновесия?) R_L , его равенство 0, свидетельствует о необратимости адсорбции и «отсутствии взаимодействия». Обзор заканчивается неожиданно, без заключения и формулировки поставленных в свете изученного материала задач. Стиль обзора мешает восприятию материала так

как является буквальным подстрочным переводом с английского языка, приводя к выражениям типа «Абсорбционная способность 128 мг/г сообщается автором по отношению к ионам Cu^{2+} ».

В экспериментальной части описано получение трёх образцов гидрогелей, которые являются объектом всех дальнейших исследований. Из описания не ясно, проводилось ли взаимодействие с аминами в растворе или амин смешивался с высушенным полимером. Скорее всего, в растворе. Тогда основные сомнения связаны с тем, насколько вероятно образование амидных связей в таких мягких условиях и в избытке воды. Образование амидов, как и сложных эфиров, процесс обратимый и обычно проводится в условиях удаления выделяющейся воды для сдвига равновесия в сторону продуктов. Полученный гель является ковалентно сшитым или физическим? На этот вопрос мог бы (и должен был) ответить золь-гель анализ полученного полимера.

Не удалось найти в цитируемых первоисточниках странные уравнения (2)–(6) для определения молекулярной массы межузлового фрагмента (на стр. 47 она неверно названа среднечисленной молекулярной массой). Что представляют собой параметры, вычисляющиеся по уравнениям (2)–(4)

Стр. 51 и далее, параграф 3.2.9.1. Итог обсуждения уравнения Ленгмюра – коэффициент обратимости адсорбции $R_L = 1/[1+(1+KC_0)]$, где C_0 – начальная концентрация раствора, K – константа равновесия Ленгмюра. Согласно уравнению Ленгмюра по размерности $K \sim 1/C$, так что $KC_0 = C_0/C_x$, где $C_x = 1/K$ – константа с размерностью концентрации. В итоге делается заключение: «Значение R_L указывает на то, что природа адсорбции либо неблагоприятная, если $R_L > 1$, линейная, если $R_L = 1$, благоприятная, если 0.» Смысл этого утверждения может обозначиться, если в нем переставить слова: природа либо неблагоприятная адсорбции либо благоприятная. Тогда благоприятна при $R_L = 0$, т.е. константе Ленгмюра стремящейся к бесконечности, что разумно и не требует прятать ее в какие-то сомнительные арифметические конструкции.

Абсолютно бесполезны эмпирические уравнения изотерм адсорбции, тем более графическое представление одних и тех же экспериментальных данных в 4 вариантах. Для наполнения объема диссертации продуктивнее было бы обратить внимание на существование теоретически обоснованных изотерм адсорбции: Поляни и БЭТ. Первая, кстати, приводит к температурно инвариантной характеристической функции, которая, в отличие от эмпирического уравнения Дубинина, не содержит констант неясного физического смысла.

Конкретные результаты работы изложены на стр. 55–87. На основании анализа представленных данных можно заключить, что **научная новизна** диссертационной работы заключается в разработке нового состава несбалансированных полиамфолитных гидрогелей, отличающийся от известных тем, что алифатические диамины были использованы в качестве бифункционального агента одновременно для образования трехмерной сетки геля и для привнесения основных свойств. Кроме того, в работе установлены основные физико-химические свойства полученных гидрогелей и предложен механизм сорбции красителей и ионов меди (II).

Строение полученных гидрогелей подтверждено ИК-спектроскопией и функциональным анализом. На стр.56 приведены аминные числа без указания методики, по которой они определялись. Они свидетельствуют о наличии в составе геля основных групп. Этот анализ можно было бы эффективно использовать для доказательства образования амидных связей и ковалентного связывания цепей полиакриламида, если бы были определены аминные числа исходных смесей полимера и амина до взаимодействия. Схожие значения аминных чисел не коррелируют с такой разницей в плотности сшивки, как указано в табл. 4.2. Это может быть связано с сомнительностью вычислений параметров сетки по уравнениям (2)–(6). Не понятно, откуда были взяты значения параметра Флори-Хаггинса. Полученная величина молекулярной массой межузлового фрагмента 240000 и 260000 является очень большой. Интересно было бы соотнести ее с

молекулярной массой исходного полиакриламида, но характеристики исходных веществ, как было сказано, отсутствуют. Хотелось бы отметить, что 6 значащих цифр для M_c явно избыточно (табл. 4.2), равно как и температура в эксперименте вряд ли контролировалась с точностью до сотых градуса.

Данные по адсорбции красителей и ионов меди свидетельствуют о том, что полученные гидрогели могут быть использованы в качестве эффективных материалов для удаления красителей различной природы в широком диапазоне pH и концентраций и тяжелых металлов из водных растворов. **Практическая значимость** работы обусловлена тем, что в работе представлен способ получения полиамфолитных гидрогелей, отличающийся простотой исполнения, что позволит использовать данную методику в промышленных масштабах для получения высокоэффективных сорбентов для удаления окрашенных примесей из водных растворов. Практическая значимость подтверждена двумя патентами.

Замечания:

1. Текст диссертации не отредактирован, изобилует стилистическими и терминологическими ошибками. В нумерации литературных источников есть несоответствия.

2. На стр. 81–84 многократно говорится об окислении $CuSO_4$ до CuO и уточняется, что окисляется медь (стр. 83, 84). Сульфату меди (II) некуда дальше окисляться.

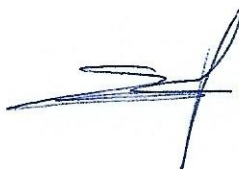
3. Стр. 83. Три стадии разложения гидрогеля с адсорбированными ионами меди: «окисление меди»-разложение исходного полимера-разложение полимерной сетки не логичны. Сетка образована макромолекулами исходного полимера и не может разлагаться после него.

4. Величины некоторых физико-химических параметров приведены с излишней точностью.

Не смотря на замечания, следует отметить, что по результатам диссертационной работы опубликовано 11 статей в рецензируемых

журналах, рекомендованных ВАК, что свидетельствует о соответствии работы квалификационным признакам.

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, вносящую вклад в раздел физической химии, посвященный изучению адсорбции и особенностей полиэлектролитных систем, соответствующую 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.

доктор химических наук (2012 г., специальность 02.00.06 – высокомолекулярные соединения), доцент, профессор кафедры физической химии факультета химии веществ и материалов, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)", www.technolog.edu.ru	 Сивцов Евгений Викторович
---	---

Почтовый адрес: 190013, Санкт-Петербург, Московский пр., д. 24–26/49, литера А.
тел. +7 (812) 494-9367, e-mail: physical_chemistry_dept@technolog.edu.ru

Я, Сивцов Евгений Викторович, даю согласие на обработку моих персональных данных, связанную с защитой диссертации и оформлением аттестационного дела Т.А. Пошвиной.

«16» февраля 2024г.
Сивцов Евгений
Викторович


Сивцов Евгений

Я  
Подпись Сивцова Евгения Викторовича
Начальник отдела 