

В диссертационный совет 02.6.013.95  
при Федеральном государственном  
бюджетном учреждении науки  
Институте общей и неорганической  
химии им. Н.С. Курнакова  
Российской академии наук

### **ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА**

на диссертационную работу Виноградова Ильи Игоревича

#### **«ПОЛУЧЕНИЕ И ФУНКЦИОНАЛИЗАЦИЯ ГИБРИДНЫХ МЕМБРАН НА ОСНОВЕ ТРЕКОВЫХ МЕМБРАН И НАНОВОЛОКОННОГО СЛОЯ ИЗ ХИТОЗАНА, ПОЛУЧЕННОГО ПО ТЕХНОЛОГИИ ЭЛЕКТРОФОРМОВАНИЯ»,**

представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по  
специальности 2.6.13. Процессы и аппараты химических технологий

Тема диссертационной работы Виноградова И.И. относится к области химической технологии. Работа продолжает исследования, ориентированные на фундаментальные и прикладные задачи мембранного разделения и применения, проводимые в Федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Университет «Дубна».

**Актуальность диссертационной работы** не вызывает сомнения и заключается в улучшении эксплуатационных параметров и функционализации трековых мембран (ТМ) из полиэфиров для расширения области их применения. Необходимость улучшения параметров (устойчивости к загрязнению, производительности и др.) обусловлена широким востребованием данных мембран в различных отраслях (медицина, биотехнология, водоочистка, химическая промышленность).

**Литературный обзор** (аналитический обзор публикаций) представлен подробно и включает в себя описание трековых мембран (их синтез и физико-химические свойства), описание электроформования (описание метода; факторов, влияющих на структуру мембран; материалов (нановолокон из природных материалов)).

**Научная новизна** состоит в том, что

1. Разработана гибридная мембрана на основе металлизированной титаном трековой мембраны с нановолоконным слоем из хитозана, полученного по технологии электроформования. Методом растровой электронной микроскопии установлена

зависимость влияния диаметра пор трековой мембраны на диаметр получаемых нановолокон из хитозана.

2. Установлено, что заряд поверхности и изоэлектрическую точку трековой мембраны можно изменять за счет различных рецептур нановолокон и различных типов сшивки нановолоконного слоя.

3. Установлено, что: термическая сшивка приводит к уменьшению диаметра волокна относительно свежесформованных нановолокон из хитозана за счет испарения остатков растворителя; сшивка глутаровым альдегидом увеличивает диаметр волокна относительно свежесформованных нановолокон из хитозана за счет диффузии в волокно сшивающего агента.

4. Определена структура тонкой пленки титана на поверхности трековой мембраны, полученной методом магнетронного распыления.

5. Создан мембранно-сорбционный материал, обладающий микрофльтрационными свойствами очистки воды от продуктов радиационного распада, находящихся в ионной форме и адсорбированных на неорганических частицах, коллоидах и биообъектах.

К числу **наиболее значимых результатов** можно отнести следующие:

1. В результате проведенных исследований создана новая гибридная мембрана на основе металлизированной титаном трековой мембраны и нановолоконного слоя из хитозана, полученного методом электроформования. При этом предложен способ и найдены оптимальные режимы модифицирования металлизированной титаном трековой мембраны из полиэтилентерефталата нановолоконным слоем из хитозана с использованием формовочного раствора, содержащего высокую (90%) и низкую концентрацию (5%) уксусной кислоты. Установлено также, что использование проводящего интерфейса из титана увеличивает адгезию нановолокон к поверхности ТМ.

2. Разработан способ рулонного получения металлизированной трековой мембраны с использованием магнетронного напыления титана. Методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии установлено, что в напыленном нанослое Ti содержится соединения титана с азотом, углеродом и кислородом в низких концентрациях.

3. Разработан способ функционализации трековой мембраны ферроцианидным комплексом за счет нановолоконного слоя из хитозана для одновременной селективной сорбции цезия в ионной форме и на коллоидах. Предельная величина адсорбции гибридной мембраны равна  $158 \pm 15$  мг/м<sup>2</sup>. Селективность гибридной мембраны составляет 85.2% по отношению к  $5 \cdot 10^{-5}$  М раствору CsCl.

4. Предложен метод получения стерилизующих фильтров на основе гибридных трековых мембран. Фильтр, полученный на основе «сэндвича» из двух гибридных трековых



мембран, можно классифицировать как стерилизующий в соответствии с ГОСТ Р ИСО 13408-2-2007 (выдерживает бионагрузку при фильтрации суспензии бактерий синегнойной палочки типа *Brevundimonas diminuta* в количестве не менее  $10^7$  КОЕ/см<sup>2</sup> обеспечивая стерильный поток на выходе).

5. Разработан способ функционализации нановолоконного слоя из хитозана коллагеном первого типа на поверхности гибридной мембраны для увеличения биосовместимости трековой мембраны. При этом показано, что уровень гемолиза при взаимодействии с биосовместимыми гибридными мембранами колебался от 2% до 5%. Эти значения находятся в пределах установленного диапазона стандарта ISO 10993-4:2002.

Так, полученные гибридные мембраны являются основой для создания: новых гибридных мембранно-сорбционных материалов в низконапорных устройствах индивидуальной очистки воды от продуктов радиационного распада; гибридных раневых покрытий с дальнейшим применением в комбустиологии и регенеративной медицине; стерилизующих мембран с возможностью полного удаления бактерий, дрожжей и плесневых организмов из обрабатываемой жидкости.

**Практическая значимость** работы заключается в том, что полученные результаты могут быть использованы для дальнейшей разработки и оптимизации существующих технологий по созданию гибридных мембранных материалов на основе полиэтилентерефталатных (ПЭТФ) трековых мембран с нановолокнами из полимеров, включая биodeградируемые, с целью их применения в новых мембранно-сорбционных материалах в низконапорных устройствах индивидуальной очистки воды от продуктов радиационного распада; гибридных раневых покрытий с дальнейшим применением в комбустиологии и регенеративной медицине; стерилизующих мембран с возможностью полного удаления бактерий, дрожжей и плесневых организмов из обрабатываемой жидкости.

**Достоверность полученных результатов и выводов** подтверждена использованием комплекса современных инструментальных методов физико-химического анализа, высокой воспроизводимостью и статистической оценкой погрешности экспериментальных данных, соответствием теоретических и экспериментальных данных, а также их согласованностью с литературными данными других научных групп.

**Публикации** отражают содержание диссертационной работы. По теме диссертации опубликовано 12 работ, из них 8 статей в журналах, включенных в перечень рецензируемых научных изданий (РИНЦ, Scopus, Web of Science), 4 тезиса в сборниках докладов научных конференций.



**Диссертация** состоит из введения, шести глав, выводов, списка сокращений и условных обозначений, работ, опубликованных по теме диссертации, тезисов докладов на научных конференциях и списка литературы. Объем диссертации составляет 142 страницы, включая библиографический список из 264 наименований.

**Во введении** обосновывается актуальность диссертационного исследования, представлены цели и задачи работы, научная новизна, положения, выносимые на защиту, теоретическая и практическая значимость работы, методология и методы исследования, личный вклад соискателя, степень достоверности и апробация работы.

В достаточно объемном, хорошо и полно представленном **аналитическом обзоре публикаций** проведен тщательный и всесторонний анализ состояния проблемы с привлечением литературных данных.

В **экспериментальной части** описаны используемые реагенты и материалы, экспериментальные методики и методы. В целом, содержание данной части работы позволяет судить о тщательности выполнения экспериментальных работ, надежности полученных результатов.

В **Главе 3** представлена оптимизация основных параметров процесса электроформования для получения стабильного нановолоконного слоя из хитозана.

**Глава 4** посвящена применению индустриальной установки магнетронного напыления для создания токопроводящего нанослоя титана на поверхности трековой мембраны.

**Глава 5** посвящена масштабированию технологии электроформования хитозана на установку рулонного типа и оценке влияния нановолоконного слоя из хитозана на физико-химические и эксплуатационные свойства гибридных мембран.

В **главе 6** представлено определение перспективных направлений применения гибридных мембран: в качестве мембранно-сорбционного материала для одновременной сорбции цезия в ионной и коллоидной форме, в качестве стерилизующих фильтров на основе гибридных трековых мембран, в качестве биосовместимых гибридных трековых мембран для создания раневого покрытия нового поколения.

В результате проведенного оппонентом анализа текста диссертации, автореферата и публикаций Виноградова И.И. можно заявить, что поставленные **задачи** выполнены, а **цель работы** достигнута. Представленные в работе **научные положения и выводы**, сформулированные в диссертации, являются обоснованными. Автореферат и публикации полностью отражают содержание диссертации.

При прочтении диссертации и автореферата возникли следующие замечания и вопросы:

### Замечания:

1. В диссертации имеется незначительное количество опечаток, грамматических и стилистических ошибок. Иногда нет логики в названии разделов, например:  
П. 1.4 Заключение  
П. 4. 5 Выводы по главе  
П. 5.9 Выводы из главы  
П 6.1.4 Заключение  
П. 6.3.3. Заключение
2. Разделы «Теоретическая значимость работы» и «Практическая значимость работы» могли бы быть представлены более детально, с указанием конкретных результатов (данных), полученных в диссертационной работе (стр. 8).
3. В разделе «Степень достоверности» не указано что результаты находятся в согласии с другими данными, представленными в литературе. В частности, по анализу данных и выявлению описанных зависимостей. В то время как в тексте диссертации аналогии представлены ссылками на другие работы.
4. Некоторые описания в диссертационной работе могли бы быть также представлены более детально, т.е. общие фразы заменены на более конкретные, например: «Среднюю шероховатость для ПЭТФ ТМ можно найти в другой работе [206] (стр. 62)».
5. Некорректно называть «метод краевого угла смачивания».

### Вопросы:

1. Что подразумевается под «инновационными физико-химическими и эксплуатационными свойствами» (стр. 7, Положения, выносимые на защиту, п. 1)
2. Каким методом проводилось измерение краевого угла в диссертационной работе?
3. Бактерицидные свойства мембран не были изучены при УФ излучении, однако, могут ли мембраны проявлять фотокаталитические свойства при очистке поверхности в связи с используемым в работе титаном и образующимся его оксидом в процессе нанесения?
4. В разделе 5.2. описана термическая (при температуре 120°C в течение 1 часа) и химическая (в парах глутарового альдегида и путем погружения в водный раствор глутарового альдегида) сшивка нановолоконного слоя из хитозан/ПЭО. Как подтверждалась химическая и термическая сшивка? Использование глутарового альдегида без серной кислоты, как правило, не эффективно для проведения сшивки.



Какой механизм химической и термической сшивки? Почему были выбраны такие условия проведения термической и химической сшивки?

5. На рисунке 5.8 представлены значения удельной производительности по воде ( $W$ ), но нигде не указано как был изучен и рассчитан данный параметр (в экспериментальной части представлено описание для водопроницаемости). Была изучена производительность в парах или жидкости? Это принципиально важно в связи с тем, что даже не сшитая мембрана может стабильно работать в парах, но быстро выйдет из строя при фильтрации воды через нее.
6. В диссертационной работе представлены результаты по уменьшению производительности мембраны после термической сшивки, в то время как нановолоконный слой, сшитый как в парах, так и в водном растворе глутарового альдегида, вносит незначительные изменения в проницаемость воды через гибридную мембрану благодаря отсутствию значительного набухания нановолокон из-за жесткости каркаса в процессе фильтрации. Как подтверждалось отсутствие набухания? Как долго длился данный эксперимент? И как он проводился? Это принципиальный момент при работе с водорастворимыми полимерами, которые быстро изменяют свои механические характеристики, особенно, в среде с высокой влажностью.
7. В п. 5.8. сказано, что «Исследование стабильности ГМ показало, что при термической сшивке нановолоконный слой подвергался гидролитической деструкции через 3 суток при  $37^{\circ}\text{C}$ . При химической сшивке ГА, нановолоконный слой подвергался гидролитической деструкции через 7 суток при  $37^{\circ}\text{C}$ ». Сколько раз и как выполнялся данный эксперимент? Химически сшитая мембрана не должна подвергаться такой быстрой деструкции. С чем связаны полученные результаты?

Высказанные замечания и вопросы носят дискуссионный характер, подчеркивая активный интерес к диссертационной работе Виноградова И.И., и не влияют на общую положительную оценку работы.

Указанные замечания и вопросы не снижают научной и практической ценности проведенных исследований и не влияют на общую положительную оценку работы, выполненной на высоком научном уровне. В связи с этим диссертационная работа Виноградова Ильи Игоревича, посвященная получению и функционализации гибридных мембран на основе трековых мембран и нановолоконного слоя из хитозана, полученного по технологии электроформования, безусловно, является актуальной, имеет фундаментальное и практическое значение.



Таким образом, диссертация Виноградова И.И. «Получение и функционализация гибридных мембран на основе трековых мембран и нановолоконного слоя из хитозана, полученного по технологии электроформования» обладает научной новизной, практической значимостью, является самостоятельной и завершенной научно-квалификационной работой, в которой решена задача получения и функционализации гибридных мембран на основе трековых мембран и нановолоконного слоя из хитозана, полученного по технологии электроформования.

На основании вышеизложенного считаю, что диссертационная работа Виноградова Ильи Игоревича «Получение и функционализация гибридных мембран на основе трековых мембран и нановолоконного слоя из хитозана, полученного по технологии электроформования» является законченной научно-квалификационной работой на актуальную тему, отличающейся научной новизной и практической значимостью; совокупность результатов диссертации Виноградова И.И. можно квалифицировать как решение научно и практически значимых задач химической технологии. Диссертационная работа Виноградова И.И. полностью соответствует требованиям пп. 9-14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства Российской Федерации от 24.09.2013 г. № 842 (в актуальной редакции) и пп. 2.1-2.5 «Положения о присуждении ученых степеней в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук», утвержденного Приказом директора ИОНХ РАН от 11 мая 2022 г., предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук.

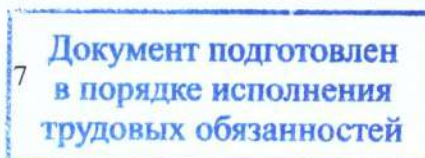
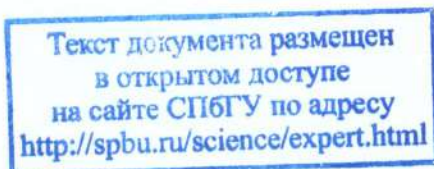
В целом, не вызывает сомнений тот факт, что по научному уровню и объему проведенных исследований, Виноградов И.И. достоин присуждения степени кандидата химических наук по специальности 2.6.13. Процессы и аппараты химических технологий.

профессор  
кафедры аналитической химии  
Института химии  
ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский  
государственный университет»,  
доктор химических наук

Пенькова Анастасия Владимировна  
09.06.23



Подпись Пеньковой Анастасии Владимировны заверяю:





### Сведения об оппоненте

по диссертационной работе Виноградова Ильи Игоревича «Получение и функционализация гибридных мембран на основе трековых мембран и нановолоконного слоя из хитозана, полученного по технологии электроформования», представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 2.6.13. Процессы и аппараты химических технологий

Фамилия Имя Отчество оппонента	Пенькова Анастасия Владимировна
Шифр и наименование специальности, по которой защищается диссертация	2.6.13. Процессы и аппараты химических технологий
Ученая степень и отрасль науки	Доктор химических наук (05.17.18 - Мембраны и мембранная технология)
Ученое звание	-
Полное наименование организации, являющейся основным местом работы оппонента	Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский государственный университет»
Подразделение	Кафедра аналитической химии Института Химии
Занимаемая должность	профессор
Почтовый индекс, адрес	198504, Санкт-Петербург, Петергоф, Университетский проспект, дом 26. Институт химии СПбГУ
Телефон	+79516646747
Адрес электронной почты	anast.chem@gmail.com

*Список публикаций официального оппонента по теме диссертации в рецензируемых научных изданиях за последние 5 лет (не более 15 публикаций):*

1. M. Dmitrenko, A. Kuzminova, A. Zolotarev, S. Ermakov, D. Roizard, A. Penkova, Enhanced pervaporation properties of PVA-based membranes modified with polyelectrolytes. application to IPA dehydration, *Polymers (Basel)*. 12 (2020).
2. Mariia Dmitrenko, Vladislav Ljamin, Anna Kuzminova, Anton Mazur, Erkki Lahderanta, Sergey Ermakov, Anastasia Penkova, Novel mixed matrix sodium alginate–fullerenol membranes: development, characterization, and study in pervaporation dehydration of isopropanol, *Polymers* (2020), V.12, 864.



3. Anastasia V. Penkova, Anna I. Kuzminova, Mariia E. Dmitrenko, Victoria A. Surkova, Vladislav P. Liamin, Denis A. Markelov, Andrei V. Komolkin, Daria Y. Poloneeva, Anastasia V. Laptenkova, Artem A. Selyutin, Anton S. Mazur, Alexei V. Emeline, Sabu Thomas, Sergey S. Ermakov. Novel pervaporation mixed matrix membranes based on polyphenylene isophthalamide modified by metal-organic framework UiO-66(NH<sub>2</sub>)-EDTA for highly efficient methanol isolation. // Separation and Purification Technology, **2021**, 118370.
4. Mariia Dmitrenko, Vladislav Liamin, Erkki Lahderanta, Sergey Ermakov, Anastasia Penkova, Mixed matrix membranes based on sodium alginate modified by fullerene derivatives with L-amino acids for pervaporation isopropanol dehydration. // Journal of Materials Science (**2021**).
5. Kuzminova A.I., Dmitrenko M.E., Poloneeva D.Y., Selyutin A.A., Mazur A.S., Emeline A.V., Mikhailovskii V.Y., Solovyev N.D., Ermakov S.S. Penkova A.V. Sustainable composite pervaporation membranes based on sodium alginate modified by metal organic frameworks for dehydration of isopropanol. // Journal of Membrane Science (**2021**), V. 626, 119194.
6. Dmitrenko M., Zolotarev A., Liamin V., Kuzminova A., Mazur A., Semenov K., Ermakov S., Penkova A., Novel Membranes Based on Hydroxyethyl Cellulose/Sodium Alginate for Pervaporation Dehydration of Isopropanol, Polymers (**2021**), 13(5), 674.
7. Dmitrenko M., Liamin V., Kuzminova A., Lahderanta E., Solovyev N., Penkova A., Modification Approaches to Enhance Dehydration Properties of Sodium Alginate-Based Pervaporation Membranes, Membranes (**2021**), 1(4), 255.
8. Kuzminova A., Dmitrenko M., Mazur A., Ermakov S., Penkova A., Novel pervaporation membranes based on biopolymer sodium alginate modified by FeBTC for isopropanol dehydration, Sustainability (**2021**), 13(11), 6092.
9. Dmitrenko M., Kuzminova A., Zolotarev A., Liamin V., Markelov D., Semenov K., Plisko T., Bildyukevich A., Penkova A. Novel pervaporation membranes based on hydroxyethyl cellulose/polyvinyl alcohol modified with fullerene derivatives for enhanced isopropanol dehydration. Journal of Material Research, V. 36 (24), p. 4986-5001 (2021).
10. Dmitrenko M., Chepeleva A., Liamin V., Mazur A., Semenov K., Solovyev N., Penkova A. Novel Mixed Matrix Membranes Based on Polyphenylene Oxide Modified with Graphene Oxide for Enhanced Pervaporation Dehydration of Ethylene Glycol, Polymers, V. 14 (4), 691 (**2022**).
11. Dmitrenko M., Atta R., Zolotarev A., Kuzminova A., Ermakov S., Penkova A.. Development of Novel Membranes Based on Polyvinyl Alcohol Modified by Pluronic F127 for Pervaporation Dehydration of Isopropanol. Sustainability. 14(6), 3561, (**2022**).

Официальный оппонент

22 мая 2023 г.



[Signature] А.В. Пенкова

Подпись А.В. Пенковой заверяю

И.о. начальника  
отдела кадров № 3  
И.И. Константинова

Копия  
22.05.2023