

«УТВЕРЖДАЮ»

И.о. ректора

РХТУ имени Д.И. Менделеева,

доктор технических наук, профессор

И.В. Воротынцев



«02» _____ 2023 г.

ОТЗЫВ

ведущей организации 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.

Актуальность темы диссертации

В последние десятилетия достигнут значительный прогресс в реализации и изучении новых органических и неорганических мембран с контролируемой структурой. Развитие методов контроля архитектуры этих мембран на наноразмерном уровне позволяет существенно расширить области практического применения мембранных процессов. Наиболее перспективными среди мембран с контролируемой архитектурой (структурой) являются трековые мембраны (ТМ). Коммерческие трековые мембраны на основе полиэфирных плёнок представляют собой наукоёмкий продукт межотраслевого применения. Они используются при получении вакцин, сывороток, очистки воды и газовых сред от микрочастиц, в системах анализа (контроля) окружающей среды, медицине, инфузионных и трансфузионных фильтрах, микро- и нанофлюидных устройствах анализа биологических субстанций, биореакторах, в качестве кожных протезов и т.д.

Использование трековых мембран в перспективных и наиболее интенсивно развивающихся областях биотехнологии, медицины и очистки воды сдерживается рядом факторов, таких как невысокая производительность мембран с диаметром пор менее 0.4 мкм, блокировка пор и высокие адсорбционные потери биологически активных веществ, что, зачастую, приводит к замещению их другими типами мембран. Таким образом, основная задача исследований заключается в улучшении эксплуатационных параметров, функционализации ТМ из полиэфиров для расширения области их применения. Основным подходом к решению этой задачи является использование методов химического и физического модифицирования поверхности готовой полимерной мембраны. Методы, которые используются для модифицирования ТМ, могут быть разделены на две группы. К первой группе относятся методы, направленные на изменение порового пространства мембран. Это могут быть методы адсорбции и комплексообразования, включая технологию «Layer by layer». Методы второй группы – это группа методов вакуумного напыления, направленная на создание на поверхности мембраны тонкого селективного слоя с заданными

свойствами. Анализ литературных данных показал, что электроформование, как метод получения нановолоконных материалов, и его возможности для модифицирования ТМ из полиэфиров не исследованы, а создание гибридных трековых мембран, сочетающих в себе функции и эксплуатационные свойства двух различных типов мембран/фильтров с различными функциональными свойствами, является актуальным для получения новых типов мембран. Сочетание ТМ и нановолоконного слоя, полученного методом электроформования, представляется эффективным способом получения новых гибридных материалов, который расширит область применения трековых мембран из полиэфиров и позволит эффективно диверсифицировать (использовать) имеющиеся в РФ ускорители тяжёлых ионов. Это является актуальной задачей в фундаментальном, практическом и экономическом аспектах.

Цели и задачи работы

Цели работы заключались:

– в разработке способов модифицирования трековых мембран методом электроформования на примере разработки/создания мембранно-сорбционного материала; в создании прототипа гибридной мембраны на основе полиэтилентерефталатной микрофильтрационной трековой мембраны с нановолоконным слоем из хитозана, полученного по технологии электроформования; в определении перспективных областей применения получаемых гибридных мембран.

Для достижения поставленной цели, отвечающей формуле «состав-структура-свойства», решались следующие задачи:

– оптимизация параметров формовочного раствора и процесса электроформования нановолоконного слоя из хитозана на поверхности трековой мембраны;

– создание металлизированной трековой мембраны, обеспечивающей адгезию нановолоконного слоя из хитозана к поверхности;

– разработка способов сшивки нановолокон из хитозана (термическим, химическим методом) и оценка устойчивости структуры в водных средах;

– исследование влияния нановолоконного слоя из хитозана на физико-химические (структурные, кристалличность, заряд поверхности) и эксплуатационные свойства (производительность, прочностные характеристики) гибридной мембраны.

В рамках определения перспективных направлений применения полученных гибридных ТМ:

– создание методики функционализации гибридных мембран ферроцианидным комплексом, направленной на увеличение её сорбционной емкости по отношению к ионам цезия.

– функционализация нановолоконного слоя из хитозана коллагеном первого типа на поверхности гибридной мембраны для оценки поверхностной биосовместимости гибридной мембраны по отношению к модельным фибробластам человека.

– разработка способа получения стерилизующих мембран на основе гибридных мембран, отвечающих требованиям стерильного фильтрата при воздействии различных уровней заражения бактериями и гидравлических нагрузках.

Методологический подход и экспериментальные методы исследования

Для решения задач и достижения поставленной цели использован ряд современных

методов исследования, такие как: протяжной магнетронный распылитель УМН-180 с планарным катодом (ООО «Ивтехномаш», Россия); установка для электроформования NANON-01A (MECC Co. LDT Япония); рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (K-Alpha «Thermo Scientific», США); растровая электронная микроскопия (Hitachi S-3400N, Япония); просвечивающая электронная микроскопия (Thermo Scientific Talos F200i S/TEM, США), атомно-силовая микроскопия Ntegra (NT-MDT, Россия); малоугловое рентгеновское рассеяние Xeuss 3.0 (Xenocs, Гренобль, Франция), инфракрасная спектроскопия с преобразованием Фурье Nicolet iS20 (Thermo Fisher Scientific, США), рентгеноструктурный анализ EMPYREAN (PANalytical, Нидерланды); атомно-эмиссионная спектроскопия PlasmaQuant PQ 9000 Elite (Analytik Jena, Германия), водопроницаемость, газожидкостная порометрия, определение краевого угла смачивания, разрывные методы.

Научная новизна

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 микрофильтрационными свойствами очистки воды от продуктов радиационного распада, находящихся в ионной форме и адсорбированных на неорганических частицах, коллоидах и биообъектах.

Практическая значимость

Результаты диссертационной работы являются основой для разработки и оптимизации существующих технологий по созданию гибридных мембранных материалов на основе полиэтилентерефталатных (ПЭТФ) трековых мембран с нановолокнами из полимеров, включая биodeградируемые. В свою очередь, гибридные мембраны могут стать основой для получения: новых 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.

Способ получения гибридных мембран включает в себя масштабируемые процессы, а именно: производство трековых мембран и модифицирование их поверхности нановолоконным слоем из хитозана. Практическая реализация результатов диссертационной работы может быть осуществлена в рамках рулонной технологии изготовления трековых

мембран.

Положения, выносимые на защиту

1. Метод получения и рецептуры нановолоконного слоя из хитозана, устойчивого в водных средах, на поверхности металлизированной трековой мембраны. Физико-химические и эксплуатационные свойства гибридных мембран.

2. Рулонный способ получения металлизированной трековой мембраны – коллектора с использованием метода магнетронного напыления титана.

3. Метод функционализации трековой мембраны ферроцианидным комплексом за счет нановолоконного слоя из хитозана для одновременной селективной сорбции цезия в ионной форме и на коллоидах. Экспериментальное подтверждение получения ферроцианидных комплексов на нановолокнах из хитозана с подтверждением их кристаллографической структуры.

4. Способ получения биосовместимых гибридных трековых мембран для создания раневого покрытия нового поколения. Экспериментальное подтверждение интенсивности биодеструкции, гемосовместимости, цитотоксичности и пролиферативной активности клеточной популяции на гибридных мембранах с нановолоконным слоем из хитозана, функционализированным коллагеном первого типа.

Личный вклад автора.

Диссертантом созданы способы и методики модифицирования трековых мембран, проведена экспериментальная работа по получению и исследованию нановолоконного слоя из хитозана, созданы гибридные мембраны, функционализирован нановолоконный слой из хитозана с последующим исследованием образцов, обработаны и обобщены полученные результаты и литературные данные, сформулированы положения и выводы, выносимые на защиту.

Апробация работы

Основные результаты исследований были представлены на: Всероссийской научно-практической конференции «Природа. Общество. Человек» секция естественные и инженерные науки, подсекция «Химия и новые материалы» (Дубна, 2020); Всероссийской конференции с международным участием «Физическая и аналитическая химия природных и техногенных систем» на базе Государственного университета «Дубна» (Дубна, 2021); XXVII международной научной конференции «НАУКА РОССИИ: ЦЕЛИ И ЗАДАЧИ» (Екатеринбург, 2021); Международный конгресс: «Биотехнология: состояние и перспективы развития» (Москва, 2021); «Всероссийские конкурсы научно-исследовательских работ среди граждан Российской Федерации в интересах Вооруженных Сил Российской Федерации» (Москва, 2021); МЕМБРАНЫ-2022 XV Юбилейная всероссийская научная конференция (с международным участием) (Тула, 2022); X Российская конференция с международным участием «Радиохимия-2022».

Публикации

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.

Объем и структура работы

Диссертация содержит 142 страницу машинописного текста, 55 рисунков и 11 таблиц. Работа состоит из введения, шести глав, заключения и списка цитируемой литературы. Список литературы содержит 264 ссылки.

Первая глава содержит аналитический обзор публикаций о трековых мембранах, способах их изготовления и методах модифицирования. Рассмотрены основы электроформования нановолоконных фильтров, возможность использования различных полимерных материалов и добавок в формовочный раствор, а также варьирование процесса электроформования для получения нановолокон широкого спектра применения. Также рассмотрены основные возможности модифицирования нановолокон, полученных методом электроформования, среди которых можно выделить две основные группы: модифицирование формовочного раствора с последующим электроформованием нановолокон и модифицирование нановолокон функциональными группами после их получения. В представленном аналитическом обзоре публикаций детально рассмотрен хитозан и нановолокна из хитозана, а также способы модифицирования нановолокон функциональными группами. В выводах к главе обоснован выбор исследуемых объектов, сформулированы подходы к созданию гибридных мембран на основе ТМ и нановолоконного слоя из хитозана и поставлены задачи для их решения, включая методы модифицирования поверхности трековых мембран титаном.

Во **второй главе** описаны используемые реагенты и материалы, экспериментальные методики и методы исследований структурных, селективных, поверхностных, мембранных и физико-химических свойств исходных и модифицированных мембран.

В работе были использованы трековые мембраны из полиэтилентерефталата (ПЭТФ) торговой марки Hostaphan RNK производства фирмы "Mitsubishi polyester film" (Германия). Номинальная толщина пленки составляла 23 мкм, плотность материала 1.38 г/см^3 , флюенс $(2.7 \pm 0.3) \cdot 10^8$, диаметр пор 0.3 мкм. Для облучения использовали ионы K^+_{18} с энергией 240-250 МэВ, угол облучения составлял $90 \pm 30^\circ$.

Напыление слоя титана на ПЭТФ ТМ осуществлялось на протяжном магнетронном распылителе УМН-180 с планарным катодом (ООО "Ивтехномаш"). Промышленная установка УМН-180 с объёмом вакуумированной камеры 15 м^3 , оснащённой двумя блоками магнетронного распылителя длиной 2088 мм, которые позволяют наносить покрытия одинаковой толщины с точностью $\pm 10\%$ на ткани шириной до 180 см. Протяжка материала через зону плазменной обработки и нанесения покрытий производилась со скоростью 20 м/мин, рабочим давлением аргона 3×10^3 мм рт. ст. и током магнетрона 20 А. Предварительно поверхность ПЭТФ ТМ подвергалась плазмохимической обработке, после которой на поверхность ТМ распыляли тонкую плёнку титана (Ti). Для обеспечения полного покрытия поверхности ТМ, было решено распылить 80 нм ($\pm 10\%$) Ti.

Нановолоконный слой из хитозана получали методом электроформования на установке Nanop – 01A (MECC Co. LTD Япония). В качестве электрода был выбран барабанный коллектор Ф90ХШ200 (размер 29.7*21 см).

В **третьей главе** найдены и оптимизированы режимы электроформования для получения стабильного нановолоконного слоя из хитозана, рецептура раствора хитозан/ПЭО

с высоким содержанием уксусной кислоты, массовое соотношение компонентов хитозана и ПЭО в формовочном растворе для электроформования нановолоконного слоя из хитозана. Определены основные режимы, недостатки и проблемы лабораторной установки при электроформовании нановолоконного слоя из хитозана и ПЭО.

Четвертая глава посвящена исследованию применения индустриальной установки магнетронного напыления для создания токопроводящего нанослоя титана на поверхности трековой мембраны (далее - ПЭТФ ТМ+Ti или ТМ – коллектора). Для этого исследования в качестве целевого, напыляемого на трековую мембрану материала, был выбран Ti. С одной стороны, Ti является инертным металлом с хорошей электропроводностью, исключительным химическим сопротивлением, термостабильностью, высокой твердостью, высокой температурой плавления и небольшим количеством кристаллографических дефектов, буферных или адгезивных слоев. Таким образом, цель данного исследования заключается в том, чтобы предложить подходы и технические решения модифицирования трековой мембраны путем разработки крупномасштабного процесса магнетронного распыления для будущих применений в качестве эффективного метода функционализации поверхности.

Пятая глава посвящена масштабированию процесса электроформования хитозана на установке рулонного типа Nanon-01 и влиянию нановолоконного слоя из хитозана на физико-химические и эксплуатационные свойства гибридных мембран. Созданы условия электроформования нановолоконного слоя из хитозана, из растворов с низкой концентрацией уксусной кислоты для дальнейшего применения в комбустологии и регенеративной медицине. Даны оценки влияния трековой мембраны на процессы электроформования, изучено влияние термической и химической сшивки нановолоконного слоя из хитозана на физико-химические и эксплуатационные характеристики.

Шестая глава посвящена определению перспективных направлений применения гибридных трековых мембран и анализу концепций.

Общая оценка

Диссертационная работа Виноградова И.И. удовлетворяет критериям новизны и практической значимости. Интерпретация результатов, полученных автором и сформулированные им выводы не противоречат друг другу. Исследования выполнены на высоком научно-техническом уровне. Соискатель грамотно комбинирует методы кондуктометрического и физико-химического анализа, а также экспериментальных исследований. Части диссертации логически связаны между собой и образуют единое целое. Выводы научно обоснованы, четко сформулированы и адекватно отражают содержание работы. Все намеченные цели достигнуты, а поставленные задачи решены.

Вопросы и замечания

1. В выводах к главе 3 говорится, что проводящий слой на поверхности ТМ позволит получить однородный нановолоконный слой на этой поверхности. В аннотации к главе 4 обоснован выбор титана в качестве напыляемого на трековую мембрану материала для усиления адгезии нановолоконного слоя из хитозана к ТМ. Титан обладает высокой электропроводностью и химической стойкостью, термостабильностью, высокой твердостью,

и температурой плавления, а также малым количеством кристаллографических дефектов, буферных или адгезивных слоев. Вопрос. - Какие еще металлы, кроме титана, могут представлять интерес для формирования промежуточного слоя и каков механизм адгезии нановолокон хитозана к металлизированной поверхности трековой мембраны?

2. В главе 5.2 для определения влияния растворителя и типа сшивки нановолокон диссертант использует метод растровой электронной микроскопии (РЭМ) и малоуглового рентгеновского рассеяния (МУРР). Согласно данным, РЭМ, диаметр свежесформованного волокна составляет 84 ± 1 нм, а по данным МУРР 104.2 нм. Вопрос. - С чем связана разница в значениях?

3. На рис.6.2 представлена микрофотография среза гибридной мембраны, на которой видно отслоение нановолоконного слоя от поверхности. Вопрос. - С чем связано это отслоение и каким методом оценивалась адгезия нановолокна к поверхности ТМ?

4. На рис.6.7 представлена схема формирования ферроцианидного комплекса на нановолокнах из хитозана, на примере $K_2Cu_3[Fe(CN)_6]_2$. В той же главе описано создание гибридной мембраны, обладающей возможностью селективной сорбции цезия в ионной и коллоидной форме. Вопрос. - Каков механизм сорбции цезия ферроцианидным комплексом и какие побочные продукты попадают в фильтрат?

Имеющиеся вопросы не снижают научной ценности и практической значимости представленной диссертации и не влияют на общее впечатление и положительную оценку работы.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В представленной диссертационной работе Виноградова Ильи Игоревича решена важная научно-практическая задача по созданию функционализированных мембран на основе трековых мембран с тонким слоем из нановолокон хитозана на рабочей поверхности. Полученные образцы гибридных мембран являются основой для получения новых мембранно-сорбционных материалов для низконапорных устройств индивидуальной очистки воды от продуктов радиационного распада; гибридных раневых покрытий с дальнейшим применением в комбустологии и регенеративной медицине; стерилизующих мембран с возможностью полного удаления бактерий, дрожжей и плесневых организмов из обрабатываемой жидкости.

Таким образом, диссертация И.И. Виноградова полностью соответствует требованиям п.п. 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 учреждении науки Институте общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук (ИОНХ РАН)», утвержденного приказом директора ИОНХ РАН от 11 мая 2022 г, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук, а также паспорту научной специальности 2.6.13. Процессы и аппараты химических технологий, в пунктах: 1. Фундаментальные исследования явлений переноса энергии, массы и импульса в химико-технологических процессах и аппаратах. Разработка физико-химических основ химико-технологических процессов. 9. Методы и способы интенсификации химико-технологических процессов, в том числе, с помощью физико-химических воздействий на перерабатываемые материалы. В целом, не вызывает сомнений тот факт, что по научному уровню, объему и практической значимости проведенных

исследований Виноградов И.И. достоин присуждения ученой степени кандидата химических наук по научной специальности 2.6.13. Процессы и аппараты химических технологий.

Доклад соискателя заслушан и отзыв утвержден на заседании кафедры мембранной технологии «29» мая 2023 г., Протокол №9.

Отзыв ведущей организации подготовил зав. кафедрой мембранной технологии РХТУ им. Д.И. Менделеева, доктор технических наук, профессор Каграманов Георгий Гайкович:

 /Каграманов Г.Г./

Подпись Г.Г. Каграманова заверяю
125047, г. Москва, Миусская площадь, д.9, ФГБОУ ВО «РХТУ им. Д.И. Менделеева»
E-mail: kagramanov.g.g@muctr.ru
Контактный телефон +7 (499) 978-82-60. www.muctr.ru

Подпись *Г.Г. Каграманов*
УДОСТОВЕРЯЮ
УЧЕНЫЙ СЕКРЕТАРЬ
РХТУ им. Д.И. МЕНДЕЛЕЕВА



(Г.Г. Каграманов)

Сведения о ведущей организации

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

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева»

Краткое наименование: РХТУ им. Д.И. Менделеева

Ведомственная принадлежность: Министерство науки и высшего образования Российской Федерации

Место нахождения: г. Москва

Почтовый адрес: 125047, г. Москва, Миусская площадь, д. 9

Список публикаций сотрудников Российского химико-технологического университета имени Д.И. Менделеева по теме диссертации за последние 5 лет:

1. Каграманов Г. Г., Шибанов И. В., Бланко-Педрехон А. М. Очистка сточных вод нефтедобывающих, нефтеперерабатывающих и нефтехимических производств от серосодержащих соединений // ИнфоТЭК. — 2018. — № 1. — С. 36–37.
2. Федотов А. В., Григорьев В. С., Свитцов А. А. Технология мембранной очистки сточных вод с применением адсорбентов // Химия и технология воды. — 2018. — Т. 40, № 5. — С. 564–572.
3. Dibrov G., Kagramanov G., Sudin V. [et al.] Influence of Sodium Hypochlorite Treatment on Pore Size Distribution of Polysulfone/Polyvinylpyrrolidone Membranes // Membranes. – 2020. – V. 10. – № 356.
4. Бланко-Педрехон А.М., Каграманов Г.Г., Шибанов И.В. Экстракционно-мембранная технология переработки буровых растворов на углеводородной основе // Химическая промышленность сегодня. – 2020. – №6. – С. 32-35.
5. Лойко А.В., Шибанов И.В., Каграманов Г.Г., Бланко-Педрехон А.М. Опыт внедрения мембранной технологии очистки артезианских вод с высоким содержанием железа и марганца // Водоочистка, водоподготовка, водоснабжение. – 2018. – № 4. – С. 58-62.

6. Каграманов Г.Г., Фарносова Е.Н., Лин Маунг Маунг, Бланко-Педрехон А.М. Удаление тяжелых металлов из шахтных сточных вод // Химическая промышленность сегодня. – 2018. – № 1. – С. 44.
7. Гуркин В.Н., Каграманов Г.Г., Лойко А.В. и др. Разработка портативного мембранного концентратора кислорода // Мембраны и мембранные технологии. – 2021. – Т 11. – № 3. – С. 211-217.
8. Пензин Р.А., Милютин В.В., Свитцов А.А. Перспективные технологии обращения с жидкими радиоактивными отходами в атомной промышленности // Атомная энергия. – 2022. – Т.132. – №1. – С. 23-25.
9. Свитцов А.А., Зидан О.Д., Тхурейн Со. Мембранно-реагентное умягчение воды // Modern Science. – 2020. – Т. 5. – №12. С. 25-30.

Телефон: +7 (499) 978-86-60

E-mail: pochta@muctr.ru

Официальный сайт: <https://muctr.ru>

Зав. кафедрой
мембранной технологии,
д.т.н, профессор



Каграманов Г.Г.

«24» мая 2023 г.