

ОТЗЫВ

официального оппонента Некрасова Александра Александровича на диссертационную работу Садыкова Тимура Тагировича на тему «Физико-химические свойства новых композитов на основе полианилинов и серы, хитозана, углеродных нанотрубок», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по научной специальности

1.4.4. Физическая химия

Актуальность темы диссертации

Проблема очистки сточных вод от органических и неорганических загрязнителей в последние годы приобретает все возрастающее значение в связи с увеличением объемов производства в высокотехнологичных областях промышленности, таких как микроэлектроника, автомобильная (включая производство метал-ионных аккумуляторов), атомная промышленность и др. Кроме того бурно развивается промышленность вторичной переработки отслуживших свой срок электронных компонентов и аккумуляторов. В результате образуется огромные объемы сточных вод, требующих очистки от экологически-опасных веществ различной природы перед сливом их в окружающую среду. Одним из перспективных методов очистки таких технологических растворов является сорбция и адсорбция.

Среди органических веществ, способных к адсорбции широкого круга органических и неорганических загрязнителей, полианилин (ПАНИ) выделяется доступностью мономера, простотой синтеза, и высокой стабильностью в условиях окружающей среды. Кроме того, ПАНИ обладает уникальным набором физико-химических свойств и широким спектром функциональных фрагментов его макромолекулы, способных реагировать с различными типами загрязнителей по различным механизмам. Вместе с тем, модификация структуры макромолекулы ПАНИ, путем введения заместителей, а также создание композитов на основе ПАНИ и его производных является перспективным направлением для улучшения адсорбционных свойств. Решению этой задачи и посвящена эта актуальная работа.

Краткая характеристика основного содержания работы

Работа имеет классическое построение и состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, обсуждения результатов, заключения, выводов, списка литературы и приложения.

В литературном обзоре рассмотрены методы синтеза ПАНИ, его физико-химические свойства, производные и существующие композиты на его основе. Далее обсуждаются процессы адсорбции, факторы, влияющие на этот процесс, и адсорбенты различных типов: неорганические, органические, полимерные композитные и нанокompозитные адсорбенты. Отдельный раздел обзора посвящен свойствам адсорбентов на основе ПАНИ, его производных, нанокompозитов на основе ПАНИ, включая биополимеры. В последнем подразделе обсуждается механизм адсорбции ПАНИ на примере различных типов загрязнителей. В заключении сделаны выводы о нерешенных вопросах в области адсорбционных свойств ПАНИ.

В экспериментальной части описаны использованные материалы, физико-химические методы исследования, методики синтеза ПАНИ, его производных и композитов на их основе. В работе использован широкий круг современных методов исследования таких как спектроскопия электронного поглощения в УФ и видимой областях спектра, ИК-спектроскопия с Фурье-преобразованием, рентгеновская дифрактометрия, элементный анализ, лазерно-дифракционный анализ размера частиц в суспензиях, термогравиметрия и др. Грамотный анализ данных вышеперечисленных исследований свидетельствует о высокой надежности результатов, полученных в настоящей работе. В данной главе также обсуждаются теоретические модели (Ленгмюра и Фрейндлиха) для описания процессов адсорбции.

Глава *Обсуждение результатов* начинается с исследования процессов синтеза полианилина, его производных (поли[2-метиланилина], поли[2-метоксианилина], поли[2-{1-метил-2-бутен-1-ил}анилина], поли[2-{циклогексен-2-ил}анилина]) и композитов на их основе с серой, хитозаном и углеродными нанотрубками. Ход полимеризации анилина и его производных контролировали с помощью измерения электрохимического потенциала разомкнутой цепи. Были рассчитаны выходы процесса полимеризации.

Полученные продукты были всесторонне охарактеризованы физико-химическими методами, перечисленными в экспериментальной части, а их химический состав – элементным анализом.

Далее представлены результаты тестирования всех полученных полимеров и композитов в процессах адсорбции из водных растворов модельных загрязнителей – органических красителей и анионов Cr (VI). Полученные результаты были обработаны по уравнениям теоретических моделей адсорбции Ленгмюра и Фрейндлиха и показано, что первая из них более адекватно описывает наблюдаемые зависимости. В результате для каждого из типов модельных загрязнителей были выбраны оптимальные адсорбенты.

Степень обоснованности научных положений и выводов

На основе проведенных исследований были сделаны обоснованные выводы, которые полностью соответствуют задачам исследования и подтверждают заявленные автором защищаемые положения.

Научная новизна

Научная новизна работы заключается в установлении взаимосвязи химической структуры полианилина и его производных, а также состава их композитов, с адсорбционной способностью по отношению к модельным органическим и неорганическим загрязнителям водных сред.

Теоретическая и практическая значимость работы

Теоретическая значимость заключается в определении структурных факторов, помогающих оптимизировать состав и эффективность адсорбентов на основе полианилина. Практическая значимость работы раскрыта ранее в разделе «Актуальность темы диссертации» данного отзыва.

Полнота изложения основных результатов диссертации в опубликованных трудах

Материалы диссертации опубликованы в 5-ти статьях в международных и российских научных журналах из списка, рекомендованного ВАК. Публикации полностью соответствуют содержанию диссертации. Материалы диссертации неоднократно докладывались на всероссийских и международных научных конференциях по профилю исследований, что свидетельствует о всесторонней апробации работы.

Замечания по диссертации

1) По литературному обзору: в целом он обширный и интересный, и даже, на мой взгляд, заслуживает отдельной публикации по теме "адсорбционные свойства полианилина, его производных и композитов на их основе", но многочисленные грамматические, стилистические и логические ошибки в изложении и трактовке некоторых явлений значительно затрудняют восприятие материала.

Вот только несколько, наиболее ярких примеров: а) «происходит необратимая переокисленность» – происходит необратимое переокисление; б) «сурфуламинная кислота» – сульфаминовая кислота, калька из Google-переводчика + опечатка; в) «предложен механизм электростатической адсорбции, который включал восстановление Cr(VI) до Cr(III)» – если происходит химическая реакция, то это уже не электростатическая адсорбция; г) «с использованием УФ-лампы в качестве источника энергии окисления» – очевидно, имелось в виду использование УФ-лампы в качестве генератора катион-радикалов для инициации полимеризации.

Также, начало раздела «3.5. Механизм адсорбции» следовало бы посвятить классификации межмолекулярных взаимодействий полианилина с молекулами (или ионами) загрязнителей различных типов. Они упоминаются, но разрозненно в подразделах данного раздела обзора.

2) Раздел "Адсорбционные модели" из экспериментальной части лучше было бы переместить в литературный обзор. В том числе и потому, что изотерма Ленгмюра упоминается в других разделах обзора.

3) По ИК-спектрам композитов полианилин-сера (рис.14) и полианилин-хитозан (Рис.15), а также спектры этих композитов в приложениях. – Вызывает удивление отсутствие обсуждения интенсивной полосы в области 1380-1400 см^{-1} , которая присутствует практически с одинаковой интенсивностью в спектрах обоих композитов, хотя их химическая природа абсолютно разная. В спектрах композита с хитозаном полоса при 1383 см^{-1} приписывается колебаниям С-ОН спиртовых групп, причем в спектре чистого хитозана полосы такой интенсивности нет. Вместе с тем, в спектрах композитов с серой спиртовых групп нет, а точно такая же полоса присутствует.

4) Присутствует фраза «Допирование ионами Cl^- может изменять элементный состав и приводить к отклонению соотношения C/N от стандартных значений для чистого полианилина.» - Каким образом? Углерод и азот имеют слишком близкие атомные веса, чтобы добавление дополнительных компонентов в систему сильно изменяло их весовое процентное соотношение.

5) Неудачный термин «коэффициент корреляции». Правильнее это коэффициент регрессии.

6) К сожалению, в диссертации не изучено влияние химического состава и молекулярной структуры полимеров и композитов на морфологию их поверхности. А ведь морфология определяет эффективную площадь поверхности контакта адсорбента со средой, из которой он поглощает адсорбат. Кроме того, в композитах возможно дополнительное образование пор, которые также могут увеличивать эффективную площадь контакта. Это тем более непонятно, поскольку в литературном обзоре влияние морфологии и пористости на эффективность адсорбции упоминается.

7) По выводу 5: не указано, какая емкость имеется ввиду: теоретическая (рассчитанная по модели Ленгмюра) или практически измеренная в эксперименте. Например, значение 625.0 мг/г для адсорбции ионов Cr(VI) композитом P1C2 взято из Таблицы 18, т.е. является теоретическим. При этом практически измеренное значение (Рис. 52) для композита P1C2 составляет менее 550 мг/г и, кроме того, оно ниже, чем у чистого полимера P1.

Заключение

Большинство из сделанных замечаний имеют целью исключительно поощрение диссертанта к развитию исследований в выбранном им направлении. Несмотря на их значительное число, следует подчеркнуть, что автором проведен обширный объем систематизированной экспериментальной работы и решена фундаментальная задача по установлению влияния химической структуры производных полианилина и состава композитов на их основе на адсорбционные свойства по отношению к органическим и неорганическим загрязнителям в водных средах. Содержание автореферата и опубликованных работ полностью соответствует содержанию диссертации. Таким образом, диссертация представляет собой законченное научное исследование, отвечающее

требованиям п.9 «Положения о порядке присуждения учёных степеней» (Постановление Правительства РФ №842 от 24.09.2013), предъявляемым к диссертациям на соискание учёной степени кандидата химических наук, а ее автор, Садыков Тимур Тагирович, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия.

Официальный оппонент:

Заведующий лабораторией электронных
и фотонных процессов в полимерных
наноматериалах ФГБУН «Институт
физической химии и электрохимии им.

А.Н. Фрумкина» РАН,

доктор химических наук

(02.00.05 – Электрохимия)

119071, г. Москва, Ленинский проспект,

31 корп.4, тел. +7 (495) 952-24-28,

email: alexander.nek@gmail.com



(подпись)

Некрасов

Александр Александрович

«21» ноября 2024 г.

Я, Некрасов Александр Александрович, даю согласие на включение своих персональных данных в документы, связанные с защитой Садыкова Тимура Тагировича, и их дальнейшую обработку.



Некрасов А.А.

Подпись Некрасова А.А. заверяю:

Зам. Директора ИФХЭ РАН по научной
работе, д.ф.-м.н.



Батищев О.В.

119071, г. Москва, Ленинский проспект, корп.4, Федеральное
государственное бюджетное учреждение науки «Институт физической химии и
электрохимии им. А.Н. Фрумкина» Российской академии наук, тел. +7 (495) 955
44 87, dir@phyche.ac.ru