

## ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

на диссертационную работу Акберовой Эльмары Маликовны  
"Структурно-обусловленные эффекты термохимической  
модификации гетерогенных ионообменных мембран",  
представленную на соискание ученой степени кандидата  
химических наук по специальности 02.00.05 – электрохимия

Дальнейшее совершенствование электродиализных методов очистки и разделения растворов в последние десятилетия связано с их интенсификацией за счет повышения плотностей электрического тока и повышенных температур обрабатываемых растворов. Эти приемы позволяют увеличить удельную производительность электродиализных аппаратов, снизить удельные энергозатраты, а также упростить технологические процессы. Осложняющими явлениями, которые возникают в интенсивных токовых режимах электродиализа, является повышение температуры на межфазной границе мембрана – раствор из-за выделения джоулева тепла, а также значительные изменения рН раствора в результате реакции диссоциации молекул воды.

Несмотря на то, что основные закономерности изменения свойств ионообменников при термохимическом воздействии известны, процессы термической и химической деструкции ионообменных мембран имеют свои особенности. Так, особую роль играет химический состав и морфология поверхностного слоя мембраны, которые могут существенно меняться в условиях высокоинтенсивного электродиализа и во многом определяют электрохимические характеристики мембраны.

В связи с этим выявление структурно-обусловленных эффектов термохимического воздействия на гетерогенные ионообменные мембраны является актуальным и своевременным.

Достоверность экспериментальных результатов, полученных в работе Акберовой Э.М., обеспечивается обоснованным применением современных и хорошо апробированных в отечественной и в зарубежной науке средств и методов исследования. К ним относятся контактно-разностный метод измерения электропроводности, диффузионной проницаемости мембран, измерения контактных углов смачивания поверхности ионообменных мембран, потенциометрического определения чисел переноса через ионообменные мембраны, метод растровой электронной и атомно-силовой микроскопии, ИК спектроскопии ионообменных мембран, метод рентгеноспектрального микроанализа химического состава поверхности и объема мембран. Для визуализации развития электроконвективной неустойчивости на границе мембрана – раствор использовался метод лазерной интерферометрии, защищенный патентом. Особо следует отметить глубокую проработку метода анализа микроскопических изображений поверхности мембран с применением компьютерной обработки, защищенного свидетельствами о государственной регистрации программ.

Высокая степень обоснованности научных положений, выводов и рекомендаций в диссертации обеспечивается применением комплекса методов исследования, а также использованием современных теоретических представлений о структуре ионообменных мембран и механизме процессов переноса в мембранах. Так для оценки транспортно-структурных параметров, которые используются для характеристики ионообменных мембран, был применен развитый в работах Н.П. Гнусина модельный подход, согласно которому ток через набухшую ионообменную мембрану протекает по трем каналам: последовательно через гель и раствор, только через гель и только через раствор.

Можно констатировать, что выбор методов решения поставленных в диссертации задач является удачным, так как он привел к новым научным результатам и выводам, что позволяет рассматривать диссертацию Акберовой Э.М., в целом, обладающей научной новизной и значимостью.

В данной диссертационной работе впервые:

а) экспериментально доказано, что длительное воздействие на гетерогенные мембраны повышенных температур приводит к значительному увеличению их электропроводности и диффузионной проницаемости на фоне потери обменной емкости и роста влагосодержания вследствие необратимых изменений микроструктуры мембран, связанных с частичной деструкцией ионопроводящего полимера, инертного связующего (полиэтилена) и армирующей ткани (капрона);

б) микроскопическими методами анализа показано, что термохимическое воздействие на гетерогенные ионообменные мембраны приводит к увеличению макропористости, росту доли и линейных размеров ионообменных участков, увеличению доли проводящей фазы, развитию микро рельефа и увеличению фактора шероховатости поверхности;

в) расчетом в рамках объединенной модели проводимости транспортно-структурных параметров установлено, что термохимическая модификация приводит к изменению механизма протекания тока в мембране вследствие реорганизации структуры транспортных каналов, при этом независимо от природы и температуры среды с увеличением объемной доли раствора в мембране возрастает доля параллельного соединения проводящих фаз из-за появления в структуре мембраны канала прохождения электрического тока только по раствору;

г) методом лазерной интерферометрии получены прямые доказательства более интенсивного электроконвективного перемешивания раствора на границе мембрана – раствор после термохимической обработки вследствие уменьшения электрической и увеличения геометрической неоднородности их поверхности;

д) установлено, что уменьшение вклада процесса деградации в термодеструкцию фиксированных групп сильноосновных анионообменных мембран способствует возникновению и развитию электроконвективной

нестабильности на межфазной границе при интенсивных токовых режимах.

Практическую значимость представляет полученная автором информация о связи структуры и транспортных свойств ионообменных материалов, а также о методах воздействия на структуру, которая необходима для разработки новых принципов синтеза и модификации мембран, а также совершенствования процесса электродиализа при высокоинтенсивных токовых режимах. Результаты работы использованы при разработке электро-мембранных технологий получения деионизованной воды в Инновационном предприятии «Мембранная технология» (г. Краснодар).

По мнению официального оппонента наиболее интересные результаты получены в данной работе методом лазерной интерферометрии, который был разработан на кафедре аналитической химии Воронежского государственного университета в предыдущие годы. Без преувеличения можно сказать, что в настоящее время этот метод является уникальным методом изучения строения диффузионного слоя.

Несомненной удачей диссертанта является оправданное применение объединенной модели проводимости транспортно-структурных параметров, разработанной Н.П.Гнусиным в предыдущие годы, для исследования реорганизации структуры транспортных каналов и обнаружение сквозного пути протекания электрического тока в мембране только по раствору.

Заслугой диссертанта является и то, что основные положения и результаты работы отражены в семи статьях в реферируемых журналах из перечня ВАК, что случается не так часто.

Диссертация написана ясным и понятным языком, грамотно оформлена. Тем не менее, следует сделать некоторые замечания, возникшие при чтении работы:

1. С чем может быть связано различное поведение мембран МА-41 и МА-41П (с. 180, рис. 5.18): термообработка в случае мембраны МА-41 практически не усиливает диссоциацию молекул воды, в

то время как в случае мембраны МА-41П скорость диссоциации резко возрастает?

2. На с. 103-105 обсуждаются более низкие значения энергии активации процесса термодеструкции в мембране МА-41 по сравнению с гранульным анионообменником АВ-17 и делается заключение о том, что «кинетика процесса отщепления функциональных групп может лимитироваться ... внешней и внутренней диффузией», однако, более детально эта проблема не обсуждается и лимитирующая стадия не исследуется. В то же время такая информация могла бы быть полезной для снижения скорости термодеструкции в мембране МА-41.
3. На с. 113 указывается, что доля макропор, а также их средневзвешенные размеры в объеме мембраны больше, чем на поверхности мембраны. Не связано ли это с частичным изменением структуры мембраны при её скалывании в процессе подготовки к электронно-микроскопическому исследованию? Несмотря на то, что в тексте диссертации упоминаются электронно-микроскопические исследования срезов мембран, изображения этих срезов, за исключением с. 188, не приводятся.
4. Не ясно, как удалось провести измерения характеристик мембран в контакте с раствором хлорида натрия, концентрация которого  $10^{-7}$  моль/л.

Отмеченные недостатки не умаляют значимости полученных научных результатов. Считаю, что диссертация Акберовой Эльмары Маликовны "Структурно-обусловленные эффекты термохимической модификации гетерогенных ионообменных мембран", является законченным научным исследованием, посвященным решению важной задачи электрохимии мембран: развитию учения о взаимосвязи влияния длительного воздействия повышенных температур на структуру мембран и их электрохимические характеристики.

Диссертация оформлена в соответствии с требованиями, предъявляемыми к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук, автореферат полностью соответствует содержанию диссертации. Основные результаты опубликованы в семи статьях в рецензируемых журналах из Перечня ВАК Минобрнауки и апробированы на многочисленных региональных, всероссийских и международных конференциях. Считаю, что форма и содержание работы соответствует требованиям пунктов 9–14 «Положения о присуждении ученых степеней» ВАК Минобрнауки России, предъявляемым к кандидатской диссертации, а её автор Акберова Эльмара Маликовна, безусловно, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.05 – электрохимия.

Официальный оппонент,  
доктор химических наук,  
профессор кафедры физической химии  
Кубанского государственного университета  
18 мая 2015 г.

Н.В.Шельдешов



Подпись *Менюгина Г.В.*  
ЗАВЕРЯЮ  
Место: *Г.В. Менюгина*  
И.И. Миронова

350040 Краснодар, ул. Ставропольская, 149, Кубанский государственный университет, факультет химии и высоких технологий  
e-mail: [sheld\\_nv@mail.ru](mailto:sheld_nv@mail.ru) тел.: 89612199573