

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу

Ощепкова Максима Сергеевича,

выполненную на тему «Разработка технологии получения и исследование новых флуоресцирующих ингибиторов солеотложения для водооборотных систем и установок обратного осмоса», представленную на соискание ученой степени доктора химических наук по специальности 1.4.8 – Химия элементоорганических соединений.

Микрофлюидные технологии имеют существенные преимущества в отношении широкого спектра химических процессов, в особенности для реакций, которые лимитируются скоростью теплопередачи или массопереноса; использование малого количества реагентов особенно актуально для соединений с высокой токсичностью и опасностью взрыва, а масштабировать процессы синтеза в микрофлюидике возможно просто путем создания параллельной сети однотипных процессов. Актуальность научных исследований по разработке и применению микрофлюидных технологий в области органического синтеза, а также их прикладная значимость подтверждаются ежегодно растущим числом научных публикаций и патентов, что убедительно продемонстрировано в анализе публикационной активности последних лет в этой предметной области, выполненном Максимом Сергеевичем Ощепковым.

Важной и перспективной областью применения микрофлюидных технологий является производство ингибиторов солеотложений, в том числе, полимерных ингибиторов. Наиболее перспективным решением проблемы аналитического контроля содержания ингибиторов на различных объектах теплоэнергетики представляется флуоресцентный метод контроля, который предполагает «встраивание» флуоресцентной метки непосредственно в структуру полимерного ингибитора и его мониторинг в режиме реального

времени. Кроме того, визуализация локализации флуоресцирующего соединения открывает новые возможности для детализации механизмов действия ингибиторов солеотложения, а также представляет интерес для медицинской диагностики. Таким образом очевидными являются **актуальность и практическая значимость** диссертационной работы Ощепкова Максима Сергеевича, в которой разработана технология получения, проведена идентификация и исследование новых флуоресцирующих ингибиторов солеотложения для водооборотных систем и установок обратного осмоса.

Диссертация построена по традиционному принципу, изложена на 276 страницах, состоит из введения, пяти глав, выводов, списка использованных источников, включающего 363 наименование, и двух приложений с актами о внедрении и проведении промышленных испытаний. Работа содержит 26 таблиц, 131 рисунок.

Во введении обоснована актуальность работы, сформулированы цель и задачи исследования, отражены научная новизна, теоретическая и практическая значимость работы, представлены основные положения, выносимые на защиту, аргументирована достоверность результатов работы, приведены данные об апробации работы и информация о публикациях по теме диссертации, описан личный вклад автора в работу. Анализ литературы в области перспектив микрофлюидных технологий в области препаративной органической химии, в том числе для синтеза флуоресцентных полимерных ингибиторов солеотложения позволил автору сформулировать задачи и обосновать методологию исследования.

Во второй, третьей и четвертой главах обсуждаются результаты собственных исследований, которые содержат необходимые для диссертационной работы сведения, **соответствующие критериям научной новизны и практической значимости**. Пятая глава содержит описание методов синтеза и разработанных автором оригинальных методик, все

сведения о структуре синтезированных соединений подтверждены данными спектров ЯМР ^1H и другими современными методами исследования.

В трех главах с обсуждением результатов диссертационной работы проведено сравнение синтетических методик для новых флуоресцирующих маркеров на оптической платформе 1,8-нафталимида в микрополюсе и в классических условиях. Синтезирован ряд новых, не описанных в литературе флуоресцентных фосфорсодержащих и полимерных ингибиторов на оптической системе 1,8-нафталимида, изучено влияние длины спейсера между фосфонатными и флуорофорными группами на оптические и комплексообразующие свойства соединений, установлено оптимальное для визуализации содержание флуорофора в составе полимерного ингибитора солеотложения. Полученные результаты использованы для визуализации процессов формирования неорганических отложений на мембранах в установках обратного осмоса при опреснении и деминерализации воды. Все это создало новые возможности для дальнейшего развития автором теории ингибирования процесса солеотложения.

Для использования в качестве ингибитора солеотложения полимер акриловой кислоты должен иметь молярную массу от 2000 до 4000. Полимеризация в диссертационной работе осуществлялась в микрополюсе и автором было уделено много внимания оптимизации процесса полимеризации акриловой кислоты в микрофлюидном реакторе. В качестве сополимеров акриловой кислоты использовались алкилсульфонат и синтезированное N-алкилзамещенное производное нафталимида. Инициатором процесса полимеризации служил персульфат аммония, а регулятором молекулярной массы гипофосфит. Было убедительно продемонстрировано, что полимер, полученный по микрофлюидной технологии, имеет улучшенные характеристики в сравнении со стандартными образцами, полученными в объемном реакторе. Благодаря увеличению вероятности обрыва цепей на стенках микрореактора удалось

значительно снизить долю гипохлорита, присутствие которого в сточных водах должно быть минимальным. Следует отметить грамотный подход к использованию микрофлюидной технологии для синтеза полимеров, который, во-первых, предложен для получения именно олигомерных продуктов, растворы которых обладают низкой вязкостью и минимальным влиянием на гидродинамику процесса, а во-вторых, продемонстрированы возможности микрофлюидики для регулирования ММ олигомерных сополимеров акриловой кислоты, что вызывает сложности при иных способах организации процесса полимеризации.

Следует отметить, что Максим Сергеевич справился со сложной методической задачей определения ММ олигомерной полиакриловой кислоты в присутствии солей. Определение коэффициентов K и α в уравнении Марка-Куна-Хаувинка-Сакурады для высокомолекулярных соединений является рутинным экспериментом и для полиакриловой кислоты такие коэффициенты известны, однако крайне сложно построить концентрационные зависимости для низковязких растворов и в этом смысле данные, приведенные в Таблице 2.2 и на рис. 2.18 являются уникальными.

Полученная в диссертационной работе полиакриловая кислота с включенной флуоресцентной меткой была использована для визуализации процессов солеотложения. Проведенные наблюдения позволяют более целенаправленно подбирать составы и концентрации ингибиторов солеотложения.

Разработанный Ощепковым Максимом Сергеевичем подход, основанный на прямой визуализации ингибитора в процессе формирования осадка позволил обосновать новые аспекты теории ингибирования солеотложения. Высокая ингибирующая эффективность и оптическая стабильность синтезированных флуоресцентных ингибиторов солеотложения подтверждена актами испытаний в промышленных условиях на узле водоподготовки АО «ЭКОС-1» (г. Старая Купавна).

Хочу особо отметить логику изложения основных положений диссертации, прекрасное обоснование и четкое формулирование целей и задач диссертации, наличие выводов по литературному обзору, из которых становится очевидной актуальность разработки новых методов получения флуоресцентных ингибиторов солеотложения с применением микрофлюидных технологий и проблемы, которые требуют решения. И эти решения последовательно предлагаются автором в процессе изложения результатов в трех главах основной части диссертационного исследования и находят блестящее завершение в Заключение по результатам диссертации в котором обоснована разработанная технология производства полимерных ингибиторов солеотложения с флуоресцентной меткой и предложен новый подход для их визуализации в процессе выделения малорастворимых солей, что внесло определяющий вклад в понимание механизмов формирования отложений и в разработку стратегий борьбы с ними.

Характеристика научной новизны. Среди принципиально новых результатов можно отметить следующие:

- Впервые в мировой практике в условиях микропотока получены флуоресцентные полимерные ингибиторы солеотложения, что позволило достичь узкого диапазона распределения молекулярных масс флуоресцентно-меченого полиакрилата при уменьшенном содержании гипофосфита натрия.
- Предложен принципиально новый подход для контроля концентрации фосфорсодержащих ингибиторов солеотложения, основанный на новых флуоресцентных сенсорных материалах.
- Выявлено, что вопреки существующим представлениям, доминирующим при формировании зародышей кристаллов солеотложений, является не механизм спонтанной гомогенной ассоциации ионов кальция/бария и сульфата, а гетерогенный механизм сорбции этих ионов на частицах «нанопыли». Предложен новый механизм ингибирования процесса:

ингибитор блокирует не зародыш кристалла гипса/барита, а поверхность посторонних нано- и микрочастиц.

Обоснованность и достоверность научных выводов и положений, сформулированных автором, подтверждается адекватностью выбора методов исследования, достаточным объемом экспериментальных данных, полученных с использованием широкого набора современного аналитического оборудования, и их анализом. **Достоверность полученных результатов не вызывает сомнений**. Теоретические и практические выводы диссертационной работы не противоречат основным представлениям органической, полимерной химии и химии элементоорганических соединений.

По моему мнению диссертационная работа Ощепкова М.С. лишена существенных недостатков. Можно лишь сформулировать некоторые уточняющие вопросы.

Впервые на оптической платформе 1,8-нафталимида со свободной концевой аминок группой получены маркеры, флуоресцирующие в синей и зеленой областях спектра, что закладывает основы для решения целого ряда современных задач биовизуализации. Аспекты медицинского использования синтезируемых соединений частично рассмотрены в четвертой главе диссертации, однако для биомедицинской диагностики маркеры должны обладать флуоресценцией в красной области спектра, однако такие соединения в работе не описаны. Кроме того, не была исследована устойчивость флуоресцентных соединений в условиях, моделирующих их использование в среде живого организма (под действием биокатализаторов).

Не все соединения были получены с использованием микрофлюидных технологий. Можно ли в микропотоке осуществить синтез флуоресцентных бисфосфонатов? Была ли проведена такая работа?

В работе практически нет опечаток или фраз, требующих корректировки, имеется повтор ссылок (144, 133) и неточности в ссылках на формулы в тексте диссертации.

Рукопись и автореферат диссертации оформлены в соответствии с требованиями ВАК РФ. Автореферат соответствует содержанию диссертации и раскрывает ее основные положения. Практическая значимость диссертационной работы выходит за рамки, обозначенные автором. Диссертация обладает внутренним единством, содержит новые научные результаты и положения, выдвигаемые для публичной защиты, и **свидетельствует о личном вкладе автора диссертации в науку.**

Следует особо отметить высокий уровень публикаций, включающих 3 главы в монографиях известных международных издательств и 14 статей в журналах первого и второго библиометрических квартилей.

Заключение

Диссертационная работа Ощепкова Максима Сергеевича «Разработка технологии получения и исследование новых флуоресцирующих ингибиторов солеотложения для водооборотных систем и установок обратного осмоса» является завершенной научно-квалификационной работой, в которой осуществлено решение крупной научной проблемы направленного синтеза нового поколения флуоресцентных ингибиторов солеотложения, имеющей важное теоретическое и хозяйственное значение, и разработана технология их получения.

По актуальности и научной новизне, теоретической и практической значимости, уровню опубликованности, достоверности полученных результатов и обоснованности выводов диссертационная работа Ощепкова Максима Сергеевича соответствует критериям, установленным «Положением о присуждении ученых степеней» (пункты 9 - 14), утвержденном постановлением правительства РФ № 842 от 24.09.2013 г. (в редакции от 01.10.2018 г.), паспорту специальности 1.4.8 – Химия элементоорганических соединений и всем требованиям, предъявляемым к диссертациям на

соискание ученой степени доктора наук, а ее автор заслуживает присуждения ему ученой степени доктора химических наук по специальности 1.4.8 Химия элементоорганических соединений.

заведующая кафедрой химии и технологии полимерных материалов и
нанокомпозитов Федерального государственного бюджетного
образовательного учреждения высшего образования «Российский
государственный университет им. А.Н. Косыгина (Технологии. Дизайн.
Искусство)», 117997, Российская Федерация, г. Москва, ул. Садовническая, д.
33, стр. 1, тел. +7 (495) 955-33-05, e-mail: kildeeva@mail.ru

доктор химических наук (05.17.06 – Технология и переработка
полимеров и композитов),
профессор

 Кильдеева Н.Р.

Подпись д.х.н., проф. Кильдеевой Н.Р. удостоверяю,
Ученый секретарь РГУ имени А.Н. Косыгина



В.А. Парахин

Ученый секретарь РГУ имени А.Н. Косыгина

