

ВІДГУК

офіційного опонента на дисертацію **Рубльової Єлизавети Дмитрівни** «Похідні полігексаметиленгуанідину – комплексні інгібітори електрохімічних і супутніх процесів на низьковуглецевій сталі в нейтральному середовищі», що подана на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 02.00.05 – електрохімія

Актуальність теми дисертації

Раціональне використання води на промислових підприємствах, перехід на безводні технологічні процеси, повторне використання виробничих і міських стічних вод, оборотне водопостачання є актуальними задачами нашого часу. Упровадження систем зворотного водопостачання дозволяє різко знизити кількість стічних вод та зменшити споживання свіжої води, що дає значний економічний і екологічний ефект.

Проте при створенні безстічних систем важко забезпечити стабільність показників води, яка використовується у зворотному циклі. Корозійні процеси, солевідкладення, пов'язане з підвищеною мінералізацією, біообростання знижують ефективність роботи обладнання. Для боротьби з такими явищами до водооборотних систем вводяться інгібітори комплексної дії. Такі речовини повинні утворювати на поверхні металу захисну плівку і гальмувати таким чином процес електрохімічної корозії; адсорбуватись на активних центрах мікрозародків солей, перешкоджаючи їх подальшому зростанню і запобігати тим самим утворенню накипу; володіти біоцидними властивостями і пригнічувати розвиток мікроорганізмів в широкому діапазоні рН середовища.

Перспективними речовинами для створення інгібіторів комплексної дії є синтетичні водорозчинні полімери, зокрема полігексаметиленгуанідин гідрохлорид та його солі, відомі як ефективні антисептики. Модифікація полігексаметиленгуанідину карбоксильними і фосфатними групами може посилити його комплексоутворюючу здібність, а введення іонів d-металів, зокрема цинку, в розчини поліелектролітів може посилити їх інгібуючу дію при корозії і солевідкладенні.

Тому комплекс питань, піднятих в дисертації Рубльової Є.Д., а саме: встановлення впливу модифікації полігексаметиленгуанідину гідрохлориду на адсорбційну поведінку в багатофазній системі; встановлення впливу адсорбції похідних полігексаметиленгуанідину на перебіг електрохімічної корозії і фазоутворення; визначення біоцидних властивостей полігексаметиленгуанідину в результаті прищеплення різних функціональних груп і комплексоутворення; вибір оптимального складу інгібітора комплексної дії для низьковуглецевої сталі в нейтральному середовищі представляють, безумовно актуальне наукове і практичне завдання.

Додатковим показником актуальності є включення роботи до планів держбюджетних науково-дослідних робіт Міністерства освіти і науки України «Наноструктурні поліелектролітні комплекси – нові ефективні деемульгатори, інгібітори солевідкладення і корозії металів та стабілізатори емульсійного

біопалива» (№ держреєстрації 0113U000016; 2013–2014 рр.), «Фізико-хімічні методи одержання функціональних матеріалів» (№ держреєстрації 0114U002802; 2014–2015 рр.).

Наукова новизна та практичне значення результатів роботи

Наукова новизна полягає в проведенні комплексу досліджень структури і фізико-хімічних властивостей модифікованих похідних полігексаметиленгуанідину, які дозволили встановити закономірності адсорбції модифікованих похідних полігексаметиленгуанідину і показати, що прищеплення карбоксильних і фосфонових груп, а також формування металокомплексів приводить до зростання його адсорбційної здатності на різних межах поділу фаз;

Показано, що введення в молекулу полігексаметиленгуанідину карбоксильних і фосфонових груп та формування їх цинкових комплексів приводить до збільшення інгібуючого ефекту при корозії сталі. Цей ефект пов'язаний з високими адсорбційними параметрами досліджених поліелектролітів.

Новими є дані, що похідні полігексаметиленгуанідину здатні запобігати солевідкладенню за рахунок зв'язування іонів кальцію і магнію в розчинні форми комплексу та їх адсорбції на кристалах осаду, що приводить до блокування центрів кристалізації і змінення фазового складу осадів.

Вперше показано, що біоцидні властивості полігексаметиленгуанідину посилюються в результаті прищеплення до нього карбоксильних і фосфонових груп, а також при формуванні цинкових комплексів.

Практичне значення роботи пов'язане з тим, що розроблений інгібітор КІКС-Б може бути використано в системах зворотного водопостачання.

Ступінь обґрунтованості і достовірності наукових положень та висновків

Дисертація Рубльової Є.Д. складається з вступу, 7 розділів, списку літератури і додатків. В якості комплексних інгібіторів в роботі використовувалися полігексаметиленгуанідин гідрохлорид і його похідні, що містять карбоксильні і фосфонові групи. Робота містить великий об'єм експериментального матеріалу, отриманого з використанням різноманітних методів дослідження. Це гравіметричний і вольтамперометричний методи (дослідження впливу похідних полігексаметиленгуанідину на швидкість корозії сталі); кулоностатичний метод (дослідження адсорбції похідних полігексаметиленгуанідину і кінетики анодного розчинення заліза); метод Вільгельмі (вимірювання поверхневого натягу на межі розчин / повітря); титриметричний метод (визначення вмісту солей жорсткості в розчині); дисково-дифузійний метод (дослідження бактерицидних властивостей похідних полігексаметиленгуанідину та їх комплексів); УФ-, ІЧ- спектроскопія (підтвердження утворення металокомплексів модифікованих полігексаметиленгуанідинів); рентгенофазовий аналіз (дослідження впливу похідних полігексаметиленгуанідину на фазовий склад осаду кальцій

карбонату); растрова електронна мікроскопія (визначення форми і розмірів кристалів кальцій карбонату); метод електрофорезу (визначення заряду і електрокінетичного потенціалу поверхні); метод екстракції (визначення коефіцієнта гідрофобності похідних полігексаметиленгуанідину).

Всі без виключення висновки дисертації сформульовано на підставі експериментальних даних, отриманих здобувачем особисто з урахуванням аналізу відповідних літературних джерел. Враховуючи надійність використаних методів та методик дослідження, отримані результати цілком можна вважати достовірними та підтвердженими і обґрунтованими експериментально.

Зауваження до змісту і оформлення дисертації

1. Визначення фазового складу та морфології карбонатного осаду і дослідження адсорбції поліелектролітів на його поверхні проведені тільки для одного катіону Ca^{2+} . Але в реальних середовищах систем зворотнього водопостачання можуть бути присутні і інші іони, насамперед, катіони Mg^{2+} . Але модельний розчин, що містив катіони Ca^{2+} та Mg^{2+} було використано тільки для визначення ефективності інгібування солевідкладень.
2. На с.7–8 автореферата аналізуються адсорбційні параметри похідних полігексаметиленгуанідину на поверхні кальцій карбонату. При комплексоутворенні досліджених поліелектролітів з іонами цинку (II) константа адсорбція зростає і цей ефект пояснюється зміною гідрофільно–ліпофільного балансу макромолекул. Далі ця теза в майже такому ж вигляді повторюється ще двічі, в чому немає потреби.
3. На рис.7 автореферату наведені площі ураження мікроорганізмів під дією поліелектролітів та їх цинкових комплексів. Було б доцільно для порівняння навести також результати, отримані за умов відсутності бактерициду.
4. У висновку 5 стверджується, що «Застосування КІКС-Б в теплоенергетиці, металургійній, нафтогазовидобувній та переробній промисловостях дозволить істотно знизити корозію обладнання, а також зменшити процеси його солевідкладення і біообростання». Вважаю, що досліджень, проведених в одному модельному середовищі (3% розчин натрій хлориду) недостатньо для такого широкого узагальнення.
5. В таблиці 5.1 (с.93), таблиці 5.2 (с.95) і поясненнях до них не вказані концентрації застосованих поліелектролітів. Є посилання на методичку, викладену в розділі 2.6, але й там ці данні відсутні.
6. Не пояснено, чому частина досліджень проводились при температурі 290 К, а частина – при 293 К. Не вказано, як були реалізовані ці температури.
7. Застосовано невдалі масштаби на вольтамперограмах (рис.4.1) – величина потенціалу сталюого електрода наведена в вольтах, а густина струму, що виникає в системі – в мкА/см^2 .
8. Зустрічаються деякі огріхи в оформленні матеріалу дисертації та її автореферату. Наприклад, переплутані посилання на додатки, літературні джерела 174 та 180 однакові; є похибки в переносах; невірним шрифтом

поставлено частину апострофів, використані однакові умовні позначення для густини струму корозії та інтенсивності ліній кальцита в рентгенограмах; електронні мікрофотографії кристалів кальцій карбонату (рис.5.7) замалі і занадто темні.

Висловлені зауваження не впливають, однак на позитивну оцінку дисертаційної роботи в цілому. Робота виглядає цілісною та логічною, має досить високу наукову та практичну цінність, оскільки отримані нові обґрунтовані наукові результати, які дозволили розробити і здійснити лабораторні дослідження нового комплексного інгібітора корозії і солевідкладення з біоцидними властивостями.

В сукупності результати роботи є суттєвими для вивчення електрохімічних та супутніх процесів на низьковуглецевій сталі в нейтральному середовищі.

Основні результати дисертації Рубльової Є.Д. достатньо повно відбиті в опублікованих за її участю наукових роботах в провідних фахових виданнях. Зміст автореферату є ідентичним основним положенням дисертаційної роботи.

На підставі оцінки змісту дисертації, аналізу опублікованих робіт здобувача вважаю, що дисертаційна робота «Похідні полігексаметиленгуанідину – комплексні інгібітори електрохімічних і супутніх процесів на низьковуглецевій сталі в нейтральному середовищі», є завершеною науковою працею, яка задовольняє вимогам пп. 9, 11 «Порядку присудження наукових ступенів і присвоєння вченого звання старшого наукового співробітника», затвердженого постановою Кабінету Міністрів України від 24 липня 2013 р. № 567, та всім вимогам МОН України до кандидатських дисертацій. Автор роботи – Рубльова Єлизавета Дмитрівна заслуговує присудження наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 02.00.05 – електрохімія.

Офіційний опонент, кандидат хімічних наук
(спеціальність 02.00.05 – електрохімія), доцент,
доцент кафедри фізичної та неорганічної хімії
Дніпропетровського національного університету
імені О.Гончара



В.А.Полонський

Підпис доцента кафедри фізичної та
неорганічної хімії ДНУ Полоцького В.А.
засвідчую:
Вчений секретар ДНУ,
професор




В.В. Лобода

*Відрук надійшов до спеціалізованої вченої ради
28 січня 2016 року. Вчений секретар ради [Signature]*