

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА 24.2.287.03,
СОЗДАННОГО НА БАЗЕ ФЕДЕРАЛЬНОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОГО УЧРЕЖДЕНИЯ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«ВОРОНЕЖСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИНЖЕНЕРНЫХ
ТЕХНОЛОГИЙ»,
МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ
ФЕДЕРАЦИИ ПО ДИССЕРТАЦИИ НА СОИСКАНИЕ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ
КАНДИДАТА НАУК

аттестационное дело № _____

решение диссертационного совета от 28 декабря 2024 г. № 10

О присуждении **Нгуену Хоангу Тханю**, гражданину Вьетнама, ученой степени кандидата технических наук.

Диссертация «Разработка волокнистых материалов на основе полигидроксibuтирата с использованием метода электроформования в качестве фильтрующих элементов» по специальности 2.6.11. «Технология и переработка синтетических и природных полимеров и композитов» принята к защите 28 октября 2024 г., протокол № 8, диссертационным советом 24.2.287.03, созданным на базе федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Воронежский государственный университет инженерных технологий», 394036, г. Воронеж, проспект Революции, 19, приказ №76/нк от 26.01.2023 г.

Соискатель Нгуен Хоанг Тхань 1991 года рождения. В 2015 г. окончил бакалавриат в Национальном исследовательском технологическом университете МИСИС по направлению подготовки «Металлургия». В 2017 г. окончил магистратуру в Национальном исследовательском технологическом университете МИСИС по направлению подготовки «Материаловедение и технологии материалов». С 2018 – по 2021 гг. работал исследователем во Вьетнамско – Российском тропическом центре. В 2024 г. закончил программу подготовки научных и научно-педагогических кадров в аспирантуре Центра

химической инженерии ФГБОУ ВО «Национальный исследовательский университет ИТМО», направление подготовки «Технология и переработка синтетических и природных полимеров и композитов».

Диссертация выполнена в Центре химической инженерии ФГБОУ ВО «Национальный исследовательский университет ИТМО», направление подготовки «Технология и переработка синтетических и природных полимеров и композитов».

Научный руководитель – кандидат технических наук, доцент **Олехнович Роман Олегович**, федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский университет ИТМО», факультет систем управления и робототехники, Санкт-Петербург.

Официальные оппоненты:

Данилова-Волковская Галина Михайловна доктор технических наук, профессор, Северо-Кавказский институт-филиал федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российская академия народного хозяйства и государственной службы при Президенте Российской Федерации», кафедра экономики и финансового права, профессор;

Михалева Наталья Александровна кандидат технических наук, ООО Производственно-сервисная компания «БИОСИНТЕЗ», начальник центра технического сервиса клиентов

Ведущая организация – федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)» (СПбГТИ(ТУ)), в своем положительном отзыве, подписанном Сивцовым Евгением Викторовичем, доктором химических наук, доцентом, заместителем заведующего кафедрой физической химии, указала, что диссертационная работа Нгуена Хоанга Тханя представляет собой завершённое научное исследование, направленное на разработку новых

материалов, которые, с одной стороны, должны иметь высокую эффективность при очистке воды, с другой, уменьшать экологическую нагрузку на окружающую среду, обладая способностью к биodeградации.

Соискателем опубликовано 11 работ по теме диссертации, из них в рецензируемых научных изданиях ВАК РФ опубликовано 2 статьи, 2 — в периодических научных журналах, индексируемых Web of Science и Scopus, 7 — в тезисах докладов.

Наиболее значимые работы по теме диссертации:

1. Nguyen Hong T., PHB/PEG Nanofiber Mat Obtained by Electrospinning and Their Performances / Nguyen Hong T., Olekhnovich R., Sitnikova V., Kremleva A., Snetkov P., Uspenskaya M // Technologies - 2023, Vol. 11, No. 2, pp. 48 (Q1).
2. Нгуен Х., Получение нановолокон на основе поли-3-гидроксibuтирата методом электроформования / Нгуен Х., Олехнович Р.О., Успенская М.В // Известия высших учебных заведений. Технология текстильной промышленности - 2022. - № 4(400). - С. 122-127 (Q3).
3. Nguyen Hong T., Effect of polymer ratio on thermal properties of polyhydroxybutyrate/polyhydroxyhexanoate / Nguyen Hong T., Olekhnovich R.O., Uspenskaya M.V., Sitnikova V.E., Elangwe C. // Известия Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета) - 2023, No. 66(92), с. 27-30.

На диссертацию и автореферат поступили 9 отзывов, все отзывы положительные:

- 1) **Зыбина О.А.** — д.т.н., доцент, Санкт-Петербургский университет ГПС МЧС России;
- 2) **Политаева Н.А.** — д.т.н., профессор, Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого;
- 3) **Смирнова Л.А.** — д.х.н., профессор, Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского;
- 4) **Редина Л.В.** — д.т.н., профессор, «Российский государственный университет им. А.Н. Косыгина (Технологии. Дизайн. Искусство)»;

- 5) **Шишацкая Е.И.** – д.б.н., профессор, Сибирский федеральный университет;
- 6) **Ваганов Г.В.** – к.т.н., Филиал федерального государственного бюджетного учреждения «Петербургский институт ядерной физики им. Б.П. Константинова Национального исследовательского центра «КУРЧАТОВСКИЙ ИНСТИТУТ» - Институт высокомолекулярных соединений;
- 7) **Твердохлебов С.И.** – к.ф.-м.н., доцент, Томский политехнический университет;
- 8) **Буринская А.А.** – к.т.н., доцент, Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна;
- 9) **Игуменова Т.И.** – к.т.н., директор, Воронежский филиал ФГУП «Ордена Ленина и Ордена Трудового Красного знамени Научно-исследовательский институт синтетического каучука им. академика С.В. Лебедева».

Содержание критических замечаний, содержащихся в отзывах, сводится к следующему : Хорошо известно, что полигидроксibuтират является биополимером, который подвергается деструкции в окружающей среде. Будет ли деградировать в воде разработанный материал? Что происходит с материалом при длительном выдерживании в воде и многократном использовании? Данные, представленные в таблице 19 диссертации, показывают, что, для применяемых в работе методов исследования, степень кристалличности волокнистых материалов на основе ПГБ/ПЭГ различна. Чем вы можете объяснить такое различие в значениях? На основании проведенных экспериментов, какие рецептурные и технологические параметры являются наиболее критическими при получении волокнистых материалов на основе ПГБ? Хорошо известно, что в большинстве случаев при увеличении напряжения, приложенного между иглой и коллектором, средний диаметр волокон, полученных методом электроформования, уменьшается. Почему в вашем случае средний диаметр волокна остается практически неизменным (см. рисунок 23). Чем обусловлен выбор

гидроксида алюминия ($\text{Al}(\text{OH})_3$) при моделировании эффективности процесса фильтрации? В диссертации указывается, что при введении ПЭГ происходит образование ламеллярных кристаллитов и наблюдается несовместимость между ПГБ и ПЭГ. Чем тогда можно объяснить, что при содержании ПЭГ равным 3% удлинение ПГБ/ПЭГ волокнистых материалов максимально? Какие технологические параметры производства нетканых волокнистых материалов будут играть существенную роль при переходе от лабораторной технологии к промышленной? По данным таблицы 27 диссертации, после вымывания кристалличность ПГБ увеличивается с ростом содержания ПЭГ. Происходит ли при этом перестройка кристаллических и аморфных областей ПГБ? В работе получены полимерные материалы, обладающие микронными размерами, возможно ли и при каких условиях можно получить волокна меньшим диаметром? Для определения пористости систем наиболее часто используют метод БЭТ. Почему в работе не использовали его? В автореферате однозначно не обосновано, почему в качестве основных полимеров были выбраны ПГБ и ПЭГ? Есть ли экономическое обоснование целесообразности применения ПГБ, стоимость которого достаточно высока. Из автореферата не следует, проводились ли исследования биodeградации полученных полимерных материалов. И если да, то какие стандарты при этом использовались? Считал ли автор экономическую составляющую получения таких материалов? Какие шаги можно предпринять для уменьшения себестоимости материала? Из автореферата не понятно, сколько циклов могут работать подобные системы? Проводилось ли исследование влияния влажности воздуха на процесс электроформования? Если да, то в каком диапазоне значений влажности воздуха и как влажность влияет на процесс? Каким методом определяли пористость волокнистых нетканых материалов на основе ПГБ и ПЭГ? На с. 6 написано: «заменить фильтры из искусственных полимеров нефтяного происхождения». Какие, например? Получены волокнистые мембраны с заданным сроком службы, от каких параметров этот срок зависит? Как Вы

считаете, можно такие мембраны использовать в мембранных биореакторах? Из автореферата не понятно, проводились ли исследования биodeградируемости разработанного полимерного материала? И если да, то каким методом? Проводилась ли оценка долговечности полученного материала? Насколько долго он может прослужить при работе в водных средах? Показано, что при использовании смеси растворителей хлороформ /ДМФА при увеличении концентрации ДМФА до 30% средний диаметр волокон уменьшается. Далее процесс ограничивается формированием органогеля. Можно ли модифицировать технологию так, и если, да, то как, для использования бинарной смеси растворителей с большей долей ДМФА? С чем связана, по мнению автора, экстремальная зависимость относительного удлинения волокна при увеличении концентрации полиэтиленгликоля (58 — 0 масс.%, 121 — с) масс.%, 69 — 4 масс.%). «Оценку эффективности фильтрации волокнистых нетканых материалов на основе ПГБ и ПЭГ проводили на гидроксиде алюминия, используемого в качестве твердых взвешенных частиц при приготовлении суспензии, и органических молекул различной молекулярной массы (триптофан, метионин, бычий и яичный альбумин)» (стр. 14 автореферата). Вопрос — работает ли материал на удаление органических соединений, в частности альбумина? В автореферате нет оценки зависимости плотности «упаковки» волокон в материале фильтра от толщины волокон. Этот параметр также имеет прямую корреляцию со скоростью и эффективностью процесса фильтрования, как и набухание волокон. Чем обусловлено использование сополимеров полигидроксипутирата с полигидроксигексаноатом, а не гомополимера полигидроксипутирата? Почему не исследовали нановолокна с содержанием ПЭГ более 4 масс.%? В автореферате указано, что при молекулярной массе ПЭГ 8 кДа наблюдается наиболее узкое и равномерное распределение диаметров волокон по размеру. Проводились ли исследования волокон ПГБ/ПЭГ с молекулярной массой ПЭГ в диапазоне от 8 кДа до 35 кДа?

Выбор официальных оппонентов и ведущей организации обосновывается их многолетним опытом, профессионализмом и компетентностью в научно-исследовательских направлениях, смежных с тематикой диссертации по защищаемой специальности, что подтверждается наличием публикаций в данной отрасли науки, способностью оценить научную новизну, теоретическую ценность и практическую значимость диссертации.

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:

Разработана методика получения волокнистых материалов на основе полигидроксипропиридата методом электроформования с возможностью управления эксплуатационными характеристиками материала;

предложен и обоснован способ получения мало или бездефектных волокон на основе ПГБ с применением метода электроформования;

доказана перспективность использования разработанного материала на основе ПГБ и ПЭГ в качестве фильтрующего материала для очистки водных суспензий от твердых частиц с эффективностью более 90 %;

Новые понятия не вводились.

Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что:

доказан механизм взаимодействия ПБГ и ПЭГ, обеспечивающий управление надмолекулярной структурой материала, что связано с водородными связями при концентрации ПЭГ 1-2 масс.% и возникновением кристаллических областей при концентрации – 3-4 масс.%.

применительно к проблематике диссертации результативно (эффективно, то есть с получением обладающих новизной результатов) использован комплекс существующих базовых методов исследования, обеспечивающий результаты, позволяющие обосновать условия получения волокнистых материалов на основе ПГБ и ПЭГ, а также влияние рецептурных и технологических параметров на структуру и свойства волокнистых материалов;

изложены доказательства физико-химического взаимодействия на разделение фаз в зависимости от природы полимера и растворителей;

раскрыты диапазоны концентрации ПГБ и ПГБ/ПЭГ в растворах, при которых они обладают свойствами ньютоновских жидкостей, а также критерии получения бездефектных или мало дефектных волокнистых материалов;

изучены критерии, оказывающие влияние на стабильность прядильных растворов, обеспечивающие устойчивый процесс электроформования волокнистых материалов на основе ПГБ;

проведена модернизация составов прядильных растворов и показана возможность получения бездефектных или мало дефектных волокнистых материалов на основе ПГБ путем варьирования соотношения «полимер : пластификатор : бинарный растворитель».

Значение полученных соискателем результатов исследования для практики подтверждается тем, что:

разработаны и внедрены рецептуры и параметры процесса электроформования, которые расширяют представления о способах создания и структурообразования волокнистых нетканых материалов на основе биodeградируемых (природных) полимеров. Разработанные волокнистые материалы прошли апробацию в ООО «СмартМатериалы» и Smart Eco Water;

определены перспективы практического применения разработанных волокнистых материалов на основе ПГБ/ПЭГ в качестве фильтрующих материалов;

создан комплекс практических рекомендаций по прогнозированию свойств волокнистых материалов на основе ПГБ/ПЭГ и бинарной системы растворителей, с учетом условий их эксплуатации;

представлены предложения по дальнейшему совершенствованию технологии получения биodeградируемых волокнистых материалов на основе ПГБ/ПЭГ в качестве фильтрующих элементов, обеспечивающие

увеличение степени очистки воды от твердых частиц и срока службы материала.

Оценка достоверности результатов исследования выявила, что экспериментальные **результаты получены** на сертифицированном оборудовании с использованием современного комплекса методов исследования волокнистых материалов на основе ПГБ: использованы современные инструментальные методы исследований: инфракрасная (Tensor 37) и УФ (Unico 2804) спектроскопия, реометрия (MCR 502), оптическая (STM-6) и электронная (Supra 40 SEM-FEG) микроскопия, термогравиметрия (TG 209 F1 Libra) и дифференциальная сканирующая калориметрия (DSC 204 F1 Phoenix), рентгеноструктурный анализ (Дрон-8), стандартные физико-химические и механические методы анализа технических и эксплуатационных свойств материалов;

теория построена на известных, воспроизводимых данных, согласуется с опубликованными экспериментальными результатами по теме диссертации;

идея базируется на анализе практики, известных литературных и собственных экспериментальных данных; обобщении передового опыта в области получения нетканых волокнистых материалов с использованием метода электроформования;

использовано сравнение результатов эксперимента, полученных с применением авторских способов, с данными других авторов по исследуемой тематике;

установлено качественное соответствие авторских результатов и результатов, представленных в независимых источниках по исследуемой тематике;

использованы современные методы анализа, обработки информации и прогнозирования свойств полимерных материалов.

Личный вклад соискателя состоит в непосредственном участии на всех этапах диссертационного исследования: анализе и обобщении научной литературы и данных последних лет, вошедших в обзор; обосновании выбора объектов исследования; постановке цели и задач исследования; проведении

научных экспериментов; обработке полученных экспериментальных данных; проведении расчетов; анализе и обсуждении полученных результатов и выводов; представлении полученных результатов на конференциях и подготовке публикаций по выполненной работе.

В ходе защиты диссертации высказаны следующие критические замечания:

Что понимаете под композитами?

Согласно литературным данным, полимеры, которые использовали в работе ПГБ и ПЭГ растворимы в хлороформе и ДМФА. С какой целью рассчитывали растворимость?

И почему использовали именно теорию Гильдебранта?

Для чего нужно уменьшать средний диаметр волокна в материалах?

Применяли растворы ПГБ в диапазоне 4-12 % и ПЭГ 1-4 %. Чем обусловлен выбор таких концентраций?

В положении 2 говорите о влиянии на специальные свойства волокнистых материалов. Что вы понимаете под этим? Какие специальные свойства?

Как влияет температура водной среды с учётом показателя pH на набухаемость волокон на основе ПГБ?

Какие температурные режимы вы рекомендуете для микрофильтрации с помощью ваших материалов?

В каком температурном диапазоне возможна работа полученных материалов на основе ПГБ?

Определялось ли доля остаточного растворителя в материале? Оценивали ли это? Возможно, осуществлялась отгонка растворителя, если он присутствует там в достаточных количествах?

Где рекомендуется использовать фильтры на основе полученных материалов?

Будет ли происходить вторичная эмиссия полимеров из разработанного материала?

Соискатель Нгуен Х.Т. ответил на задаваемые ему в ходе заседания вопросы и привел собственную аргументацию.

Под композитом понимается смесь полимеров полигидроксibuтирата с полиэтиленгликолем с добавками.

Нас интересовал вопрос не только растворимости полимеров, но и совместимость полимеров друг с другом. Мы проводили эксперименты для определения совместимости полимеров друг в друге.

Наиболее важный базовый метод для расчета растворимости – это теория Гильдебранта.

Было показано, что уменьшение среднего диаметра волокна приводит к улучшению механических свойств волокна, поэтому необходимо исследовать размеры получаемого волокна.

В процессе электроформования максимальная концентрация, которая может раствориться в хлороформе – 12 %, а оптимальная концентрация ПГБ для электроформования – 8 %. Поэтому мы считаем, что общая концентрация не превышает 12 %. Поэтому концентрация у ПЭГ будет не выше 4 %.

Специальные характеристики материалов – это фильтрационные характеристики.

Полигидроксibuтират является гидрофобным материалом, поэтому он не набухает в воде. Температура так же не будет влиять на набухаемость.

Термические свойства показали, что температура плавления у ПГБ 137 °С, значит если температура среды будет не выше 100 °С, то материалы можно использовать.

Согласно ДТА, материал должен хорошо работать от 0 до 100 °С.

По термогравиметрическим результатам показано, что в диапазоне от 25 до 100 °С отсутствуют пики испарения растворителей, поэтому мы считаем, что в материале нет остаточного растворителя.

Планируется использовать разработанные материалы в промышленности.

Исследование по вторичной эмиссии полимеров из волокнистого материала будет проводиться в дальнейшем.

На заседании 28 декабря 2024 г. диссертационный совет принял решение за научно-обоснованные технические и технологические решения по разработке волокнистых материалов на основе полигидроксibuтирата с использованием метода электроформования в качестве фильтрующих элементов, имеющие существенное значение для производства фильтрующих элементов и сохранения окружающей среды присудить Нгуену Хоангу Тханю ученую степень кандидата технических наук по специальности 2.6.11. «Технология и переработка синтетических и природных полимеров и композитов».

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 14 человек, из них 6 докторов наук по специальности 2.6.11, участвовавших в заседании, из 18 человек, входящих в состав совета, проголосовали: за – 14, против – 0, недействительных бюллетеней – 0.

Председатель совета по защите
диссертаций на соискание ученой
степени кандидата наук, на соискание
ученой степени доктора наук
д.х.н., проф.



Суханов Павел Тихонович

Ученый секретарь совета по защите
диссертаций на соискание ученой
степени кандидата наук, на соискание
ученой степени доктора наук
24.2.287.03, к.т.н.

Власова Лариса Анатольевна

Заключение подписано 28 декабря 2024 г.