

«УТВЕРЖДАЮ»
Ректор федерального государственного
бюджетного образовательного
учреждения высшего образования
«Санкт-Петербургский государственный
технологический институт
(технический университет)» (СПбГТИ(ТУ)),



ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

на диссертационную работу Нгуена Хоанга Тханя на тему: «Разработка
волокнистых материалов на основе полигидроксibuтирата с
использованием метода электроформования в качестве фильтрующих
элементов», представленную на соискание ученой степени кандидата
технических наук по специальности 2.6.11. – Технология и переработка
синтетических и природных полимеров и композитов.

Актуальность работы

Создание новых полимерных композиционных материалов с
улучшенными эксплуатационными характеристиками и
усовершенствование свойств уже существующих изделий является
одним из приоритетных направлений развития науки и техники
Российской Федерации. Особое внимание при этом уделяется вопросам
получения и эксплуатации экологически безопасных материалов и
технологий. Одной из важнейших мировых задач является вопрос
очистки воды, загрязненной в результате антропогенной деятельности,
поскольку в настоящее время расход воды огромен, и постоянно растет,
что связано, прежде всего, с ростом численности населения, и
расширением сельскохозяйственных земель и деятельностью
предприятий. При этом и расширяется перечень загрязняющих
компонентов, которые становятся все более многочисленными и
разнообразными. Наиболее широко используемыми методами очистки

сточных и промышленных вод являются механические, физико-химические, биологические и химические.

Мембранным процессам и технологиям уделяется особое внимание. Стоит заметить, что для очищения различных видов вод, на используемую мембрану, накладываются определенные требования, она должна обладать достаточной механической прочностью, высокой проницаемостью и способностью разделять вещества, а также постоянством характеристик в процессе использования и т.д. Именно поэтому наиболее часто для получения мембран используют синтетические полимеры.

С учетом тенденций устойчивого развития на используемые в настоящее время полимерные материалы, применяемые в системе водоочистки, накладываются дополнительные требования, в частности, такие композиты должны быть с регулируемым сроком жизни, легко перерабатываемыми и нетоксичными.

Именно поэтому разработка 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, является актуальной задачей. Этим вопросам автор представленной диссертации Нгуен Хоанг Тхань, и уделил особое внимание.

Структура и содержание диссертационной работы.

Диссертация состоит из введения, 3 глав, заключения и 12 Приложений. Полный объем диссертации составляет 170 страниц, включая 60 рисунков и 30 таблиц. Список литературы содержит 226 наименований.

Во введении показана актуальность выбранной тематики исследования и степень её разработанности, сформулированы цель и задачи работы, научная новизна, теоретическая и практическая значимость проведенных исследований, представлены основные положения, выносимые на защиту.

В литературном обзоре проведен анализ литературы по теме диссертации. Рассмотрены основные свойства полигидроксикапролатов и материалов на их основе, показаны преимущества их использования при решении экологических задач. Представлены методы получения нановолокнистых нетканых материалов на основе

полигидроксиалканоатов, их достоинства и недостатки. Наиболее перспективным и технологичным способом получения не тканых волокнистых материалов является метод электроформования. Показано влияние различных технологических и рецептурных факторов на закономерности протекания процесса электроформования, а также оценена возможность применения материалов на основе полигидроксибутирата (ПГБ) для решения задач по фильтрации различных жидкостей.

Вторая глава диссертационной работы Нгуена Хоанга Тхана включает в себя характеристики исходных компонентов, объектов исследования и методики получения прядильных растворов и условий проведения электроспиннинга, а также представлены методы исследования полученных полимерных материалов. Для исследования свойств прядильных полимерных растворов были использованы следующие методы: измерение динамической вязкости на реометре MCR 502 (Anton Paar, Австрия) с геометрией цилиндр-цилиндр; определение электропроводности растворов кондуктометром S213 SevenCompact (Mettler Toledo, Швейцария). Для изучения морфологии и характеристик волокнистых материалов, полученных методом электроформования, были использованы: оптическая микроскопия (STM6, Olympus, Япония) и сканирующая электронная микроскопия (Supra 40 SEM-FEG, Zeiss, Германия).

Получение волокнистых полимерных материалов на основе ПГБ проводилось на установке NANON-01A (MECC CO., LTD., Япония) с плоским и барабанным коллектором. Исследование физико-механических свойств полученных материалов — на испытательной машине Instron 5943 (Instron, США). ИК-спектры полученных волокон снимали на ИК-Фурье спектрометре Tensor 37 (Bruker, Германия), а термические свойства были изучены методами ДСК и ТГА на DSC 204 F1 Phoenix и TG 209 F1 Libra (NETZSCH, Германия), соответственно. Для оценки эффективности процесса фильтрации использовался спектрофотометр UV-1800 (Shimadzu, Япония). В диссертационной работе были использованы компьютерные программы для статистической обработки полученных результатов: OriginPro, ImageJ, Photoshop.

В третьей главе диссертации представлены полученные экспериментальные данные и проведено обсуждение результатов. На первом этапе исследования (гл. 3.1) рассчитаны параметры растворимости используемых в работе полимеров: ПГБ и ПЭГ, в растворителях – ДМФА и хлороформе, а также совместимость полимеров. В работе были выбраны соотношения растворителей в бинарной системе хлороформ - ДМФА, равные 9/1, 8/2, 7/3 поскольку увеличение доли ДМФА более 30% приводит к образованию обратимого органогеля ПГБ при комнатной температуре, что способствует засорению иглы и прекращению процесса электроформования волокон.

Вторая часть третьей главы (п. 3.2) посвящена получению волокнистых нетканых материалов на основе ПГБ с ММ 400 и 500 кДа, в зависимости от рецептурных и технологических параметров процесса электроформования. Показано, что все изученные прядильные растворы на основе ПГБ и хлороформа в диапазоне 4÷12 масс.% введут себя как ньютоновские жидкости. Было установлено, что для стабильного протекания процесса электроформования и получения бездефектных волокон ПГБ с наименьшим диаметром из органического растворителя необходимо соблюдение следующих технологических параметров прядения: напряжение между иглой и коллектором – 30 кВ, скорость подачи раствора – 0,3 мл/ч, расстояние от иглы (инжектора) до коллектора – 15 см и концентрации полимера 8 масс.% для ПГБ с ММ 500 кДа и 10 масс.% для ПГБ с ММ 400 кДа. Показано, что введение и увеличение доли ДМФА в состав бинарного растворителя приводит к уменьшению диаметра ПГБ волокон, полученных методом электроформования, в 1,5 – 3 раза при варьировании соотношения хлороформ: ДМФА в диапазоне 90÷10 – 70÷30. Однако, при применении ДМФА при всех изученных соотношениях растворителей и технологических параметрах формируются дефектные волокна, т.е. структура, называемая «бусины на ниточке», и капли раствора. Таким образом, для дальнейшего исследования в качестве растворителя использовали только хлороформ.

В главе 3.3 описан процесс получения и исследования свойств ПГБ/ПЭГ волоконных материалов. Было рассмотрено влияние молекулярной массы и концентрации ПЭГ на свойства ПГБ/ПЭГ

волоконистых матов. Показано, что увеличение среднего диаметра полимерного волокна прямо пропорционально вязкости раствора и обратно пропорционально его электропроводности: увеличение молекулярной массы ПЭГ с 4 до 35 кДа приводит к росту среднего диаметра ПГБ/ПЭГ волокон на 5 – 10% с 1,1 до 1,2 мкм. С другой стороны, введение ПЭГ в состав прядильного раствора способствует получению бездефектных волокон, поскольку отсутствуют капли, бусины на ниточке и поверхностные дефекты. Наиболее узкое и равномерное распределение диаметров по размеру наблюдается для ПГБ/ПЭГ волокон при ММ ПЭГ 8 кДа, именно эта ММ полимера и явилась оптимальной. Было продемонстрировано, что при увеличении содержания ПЭГ с 0 до 4 масс.% в волоконистых материалах на основе ПГБ и ПЭГ температура плавления ПЭГ в полимерных волоконистых материалах увеличивается с 60 до 64 °С при первом нагреве, что объясняется образованием областей ламеллярных кристаллитов, не связанных с образованием Н-комплексов между ПЭГ и ПГБ, при концентрации ПЭГ более 2 масс.%. Однако, введение ПЭГ оказывает пластифицирующее действие на полимерные волоконистые материалы, что сказывается на повышении значений его относительного удлинения. Уменьшение относительного удлинения при увеличении концентрации ПЭГ до 4 масс.% объясняется образованием отдельной кристаллической фазы полиэтиленгликоля.

Оценку эффективности фильтрации волоконистых нетканых материалов на основе ПГБ и ПЭГ проводили используя суспензию твердых взвешенных частиц (гидроксид алюминия) и органических молекул с различной молекулярной массой (триптофан, метионин, бычий и яичный альбумин). При сравнении данных по распределению частиц $Al(OH)_3$ видно, что из исходной дисперсности частиц гидроксида алюминия, находящихся в диапазоне от 0,2 мкм до 51 мкм, после процесса фильтрации на волоконистом материале задерживаются почти все частицы размером более 6 мкм. Показано, что эффективность фильтрации $Al(OH)_3$ волоконистыми ПГБ/ПЭГ материалами составляет более 90%. Это может свидетельствовать о применимости разработанного полимерного материала для микрофильтрующих элементов. При этом стоит заметить, что изменение пористости материала, не оказывает существенного влияния на эффективность

волоконистых матов. Показано, что увеличение среднего диаметра полимерного волокна прямо пропорционально вязкости раствора и обратно пропорционально его электропроводности: увеличение молекулярной массы ПЭГ с 4 до 35 кДа приводит к росту среднего диаметра ПГБ/ПЭГ волокон на 5 – 10% с 1,1 до 1,2 мкм. С другой стороны, введение ПЭГ в состав прядильного раствора способствует получению бездефектных волокон, поскольку отсутствуют капли, бусины на ниточке и поверхностные дефекты. Наиболее узкое и равномерное распределение диаметров по размеру наблюдается для ПГБ/ПЭГ волокон при ММ ПЭГ 8 кДа, именно эта ММ полимера и явилась оптимальной. Было продемонстрировано, что при увеличении содержания ПЭГ с 0 до 4 масс.% в волокнистых материалах на основе ПГБ и ПЭГ температура плавления ПЭГ в полимерных волокнистых материалах увеличивается с 60 до 64 °С при первом нагреве, что объясняется образованием областей ламеллярных кристаллитов, не связанных с образованием Н-комплексов между ПЭГ и ПГБ, при концентрации ПЭГ более 2 масс.%. Однако, введение ПЭГ оказывает пластифицирующее действие на полимерные волокнистые материалы, что сказывается на повышении значений его относительного удлинения. Уменьшение относительного удлинения при увеличении концентрации ПЭГ до 4 масс.% объясняется образованием отдельной кристаллической фазы полиэтиленгликоля.

Оценку эффективности фильтрации волокнистых нетканых материалов на основе ПГБ и ПЭГ проводили используя суспензию твердых взвешенных частиц (гидроксид алюминия) и органических молекул с различной молекулярной массой (триптофан, метионин, бычий и яичный альбумин). При сравнении данных по распределению частиц $Al(OH)_3$ видно, что из исходной дисперсности частиц гидроксида алюминия, находящихся в диапазоне от 0,2 мкм до 51 мкм, после процесса фильтрации на волокнистом материале задерживаются почти все частицы размером более 6 мкм. Показано, что эффективность фильтрации $Al(OH)_3$ волокнистыми ПГБ/ПЭГ материалами составляет более 90%. Это может свидетельствовать о применимости разработанного полимерного материала для микрофильтрующих элементов. При этом стоит заметить, что изменение пористости материала, не оказывает существенного влияния на эффективность

фильтрации, однако, влияет на скорость фильтрации, ускоряя ее в 1,5 – 3 раза.

В заключении диссертации сформулированы основные выводы, обобщающие результаты проведенного исследования.

Научная новизна работы заключается в следующем:

1. Научно обосновано получение мало дефектных волокнистых материалов на основе полигидроксидутирата методом электроформования.

2. Показано, что при увеличении доли ДМФА более 30% при использовании бинарной системы растворителей хлороформ:ДМФА, он выполняет роль осадителя, что приводит к образованию обратимого органогеля, сильно влияющего на получение волокнистых материалов на основе ПГБ методом электроформования.

3. Изучена кристаллизация ПБГ и ПЭГ в волокнистых материалах, полученных методом электроформования. Показано, что в зависимости от концентрации ПЭГ может образовываться несколько областей кристаллизации ПЭГ (кристаллической и/или аморфной) в зависимости от того, связаны или нет эти области с макромолекулами ПГБ.

4. Продemonстрировано, что выдерживание волокнистых материалов на основе ПГБ в воде приводит к вымыванию из волокон ПЭГ и, как следствие, к увеличению степени кристалличности ПГБ на 2 – 20%, что связано с выделением полукристаллической фазы из аморфных областей.

С практической точки зрения представленные в работе результаты исследований демонстрируют возможность получения волокнистых материалов с регулируемой структурой на основе ПГБ методом электроформования, что дает представление о новых направлениях применения полимерных композиционных материалов в качестве фильтрующих элементов. Использование биodeградируемого гидрофобного полимера, такого как ПГБ, в качестве основного компонента полимерной матрицы, демонстрирует возможность создания фильтров для применения в многоступенчатых системах фильтрации воды с высокой эффективностью, обладающих малым углеродным следом и оказывающих минимальную экологическую нагрузку на окружающую среду, чем стандартные фильтры на основе

синтетических полимеров.

Результаты диссертационной работы были представлены на научно-практических конференциях, в том числе международных. По материалам диссертации опубликованы 2 статьи в рецензируемых изданиях, рекомендованных ВАК, 2 статьи в журналах, индексируемых в базе цитирования SCOPUS, 7 тезисов докладов конференций.

Автореферат и научные публикации отражают основное содержание диссертационной работы.

В тоже время по работе имеется ряд вопросов и замечаний:

1. 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?
2. Данные, представленные в таблице 19 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?
3. На основании проведенных экспериментов, какие рецептурные и технологические параметры являются наиболее критическими при получении волокнистых материалов на основе ПГБ?
4. Какие шаги необходимо принять для дальнейшего внедрения разработанных материалов?
5. Работа не лишена грамматических и лексических ошибок и опечаток, так «...возможность работать как к синтетическими...», стр. 5, «...приложенныи напряжением....», стр. 24, «....для доставки лекарств и других областях...», стр. 30 и т.д.

Заключение по диссертации

Указанные замечания не снижают общего положительного впечатления о работе, в которой изложены новые научно обоснованные решения в области получения и исследования нетканых волокнистых материалов с регулируемыми свойствами. Тема, содержание и полученные результаты работы соответствуют паспорту специальности

2.6.11. – «Технология и переработка синтетических и природных полимеров и композитов»:

а) по пункту 2. Полимерные материалы и изделия: пластмассы, волокна, каучуки, резины, пленки, покрытия, нетканые материалы, натуральные, искусственные и синтетические кожи, клеи, компаунды, композиты, бумага, картон, целлюлозные и прочие композиционные материалы, включая наноматериалы; свойства синтетических и природных полимеров, фазовые взаимодействия; исследования в направлении прогнозирования состав-свойства, технологии изготовления изделий и процессы, протекающие при этом; последующая обработка с целью придания специальных свойств; процессы и технологии модификации; вулканизация каучуков; сшивание пластмасс; фазовое разделение растворов; отверждение олигомеров.

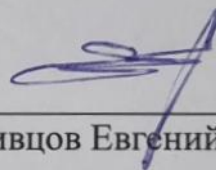
б) по пункту 6. Полимерное материаловедение; методы прогнозирования и прототипирования; разработка принципов и условий направленного и контролируемого регулирования состава и структуры синтетических и природных полимерных материалов для обеспечения заданных технологических и эксплуатационных свойств; разработка и совершенствование методов исследования и контроля структуры; испытание и определение физико-механических и эксплуатационных характеристик синтетических и природных полимерных материалов и изделий; теоретические и прикладные проблемы стандартизации новых синтетических и природных полимерных материалов и технологических процессов их производства, обработки и переработки.

Таким образом, диссертационная работа Нгуен Хоанг Тханя «Разработка волоконистых материалов на основе полигидроксibuтирата с использованием метода электроформования в качестве фильтрующих элементов», в которой разработаны научно обоснованные решения по созданию нетканых волоконистых материалов методом электроформования с регулируемыми свойствами для применения в качестве фильтрующих материалов, по своей актуальности, научной новизне, уровню выполнения, научной и практической значимости полученных результатов и личному вкладу

автора соответствует критериям, установленным п. 9-14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842 (в ред. постановлений Правительства РФ от 21.04.16 № 335, от 02.08.2016 № 748), а ее автор Нгуен Хоанг Тхань заслуживает присуждения ему степени кандидата технических наук по специальностям 2.6.11. – «Технология и переработка синтетических и природных полимеров и композитов».

Диссертация и отзыв обсуждены на заседании кафедры физической химии федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)» (СПбГТИ(ТУ)) протокол № 5 от «5» декабря 2024 г.

Доктор химических наук по специальности, 02.00.06 –
Высокомолекулярные соединения,
доцент, профессор кафедры
физической химии
ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)»



Сивцов Евгений Викторович

«5» декабря 2024 г.

федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)» (СПбГТИ(ТУ))

Московский пр., д.24-26/49 лит. А, г. Санкт-Петербург, 190013,
телеграф: Санкт-Петербург, Л-13, Технолог,
факс: ректор (812) 710-6285,
общий отдел (812) 712-7791, телефон: (812) 710-1356,
Электронная почта office@spbti.ru

Подпись *Сивцов Евгений Викторович*
Начальник *В. И. Миреев*

