

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу
Ульябаевой Гульназ Ринатовны
**«Получение и свойства криогелей поливинилового спирта,
содержащих хитозан»,**

представленную на соискание ученой степени кандидата технических наук по
специальностям 05.17.06 – «Технология и переработка полимеров и композитов» и
02.00.06 – «Высокомолекулярные соединения»

Диссертационная работа Ульябаевой Г.Р. выполнена в важнейшей области высокомолекулярных соединений, связанной с исследованием основных закономерностей гелеобразования смесей поливинилового спирта и хитозана в криоусловиях, а также посвящена решению материаловедческих задач по созданию на их основе сорбционных материалов с заданным комплексом свойств, улучшенными эксплуатационными и технологическими характеристиками.

Актуальность работы. Традиционно при получении гидрогелей хитозана используют химическое сшивание функциональных групп макроцепей бифункциональными реагентами. Однако возможное присутствие в составе образующихся гидрогелей токсичных продуктов побочных реакций ограничивает использование таких систем в биотехнологических и биомедицинских приложениях, пищевой промышленности, в процессах очистки питьевых и природных вод. Одним из возможных путей получения экологически безопасных хитозансодержащих гидрогелевых систем рассматривается технология криотропного гелеобразования в криогелерующей среде, в частности, в водном растворе поливинилового спирта. Криогели поливинилового спирта, сформированные в таких условиях, как правило, термообратимы, плавятся при температуре выше температуры структурирования исходного раствора, характеризуются стабильной высокопористой структурой, нетоксичны и обладают рядом других полезных свойств. Учитывая назревшую необходимость применения накопленных экспериментальных данных в данной области для установления взаимосвязи условий криоструктурирования растворов и дисперсий хитозана в среде поливинилового спирта со структурно-функциональными особенностями формирующихся при этом гидрогелевых систем, а также морфологией и свойствами получаемых на их основе сорбционных материалов является актуальной задачей.

Таким образом, выбранное диссертантом направление исследования актуально как с научной, так и практической точек зрения, что говорит о важности выполненной диссертации.

Научная новизна полученных результатов. Впервые исследованы закономерности криотропного гелеобразования в водных смесях поливинилового спирта и солевой формы хитозана (ацетат, гидрохлорид) при варьировании степени протонирования аминогрупп (поверхностного заряда частиц дисперсной фазы), соотношения компонентов и изучены фазовые равновесия в данной системе. Определено, что жидкофазное разделение в смешанных водных растворах поливинилового спирта и гидрохлорида хитозана, вызванное термодинамической несовместимостью высокомолекулярных компонентов с растворяющей средой, наблюдается при высокой ионной силы среды (по многим критериям механизм фазового расслоения близок к «эффекту высаливания»). Построен фрагмент фазовой диаграммы псевдодвойной системы поливиниловый спирт + хитозан в водно-солевой среде ($H_2O + NaCl$). Определены составы сосуществующих фаз, соответствующие критическим точкам растворимости при различных соотношениях высокомолекулярных компонентов. Установлены оптимальные условия формирования комплексных криогелей поливиниловый спирт – гидрохлорид хитозана и получаемых из них в результате щелочной обработки композитных криогелей с развитой надмолекулярной структурой и высокой сорбционной способностью. Выявлена корреляция состав – свойство исходных смесевых композиций с физико-химическими

свойствами, физико-механическими параметрами и морфологическими особенностями комплексных и композитных криогелей поливинилового спирта – хитозана.

Рецензируемая диссертация построена по классической схеме: содержит «введение», «литературный обзор», «методическую часть», «результаты и обсуждение» из 4-х разделов, «основные выводы по работе», «список литературы» из 197 источников, причем, большая половина из них – из зарубежных источников. Работа изложена на 169 стр., включает 50 рисунков и 20 таблиц.

Рассмотрим **основные научные положения, выводы и рекомендации**, сформулированные в работе Ульябаевой Г.Р., **степень их обоснованности и достоверности.**

Во введении автор представляет обоснование актуальности проблемы, краткую характеристику объектов, предмета и методов исследования, постановку цели и конкретных задач исследования, формулирует новизну, теоретическую и практическую значимость работы, а также защищаемые положения.

Литературный обзор (первая глава диссертации) состоит из трех подразделов. В первом подразделе приводятся общие закономерности получения криогелей в условиях отрицательных температур. Во втором – описываются фундаментальные аспекты криоструктурирования растворов поливинилового спирта, а также влияние физико-химических параметров и концентрации полимера, природы растворителя и условий криообработки на пористую структуру, физико-механические и другие свойства криогелей данного синтетического полимера. В третьем подразделе рассматриваются получение и свойства смесевых криогелей поливинилового спирта с другими полисахаридами и, в частности, хитозаном. Обсужден широкий прикладной потенциал применения последних в заместительной хирургии, адресной доставки лекарственных веществ, а также в сорбционных процессах очистки природных, сточных и других вод от ионов тяжелых металлов и радионуклеидов, красителей. В заключении обзора литературы обосновываются поставленные в работе цель и задачи исследования и необходимость разработки подходов для создания новых высокоэффективных хитозансодержащих сорбентов без использования сшивающих реагентов. Литературный обзор написан достаточно интересно и характеризует диссертанта как вдумчивого исследователя, детально анализирующего литературные источники. Тем не менее, в тексте встречается информация, не имеющая прямое отношение к теме исследования.

Во второй главе диссертации даны основные характеристики используемых в работе образцов поливинилового спирта, хитозана, гидрохлорида хитозана и вспомогательных веществ, описаны методы получения и исследования свойств растворов и криогелей, построения фазовой диаграммы.

Результаты исследований Ульябаевой Г.Р. и их обсуждение представлены в третьей главе. В разделе 3.1 анализируется фазовое состояние водной системы поливинилового спирта – водонерастворимый хитозан при варьировании степени протонирования последнего. Это **важная задача**, поскольку степень протонирования аминогрупп хитозана влияет и на фазовое состояние полисахарида в водной среде, и на характер его межмолекулярных взаимодействий с поливиниловым спиртом. Автор подробно изучил данную систему и показал, что степень протонирования хитозана существенно влияет на физико-химические свойства исследуемых смесей и формируемых на их основе криогелей. Как и следовало ожидать, увеличение степени протонирования снижает «дефектность» образующихся в криоусловиях структур, при малой степени протонирования частично растворенные макромолекулы хитозана выполняют функцию дисперсного наполнителя. Для устранения диффузии растворенных и/или частично растворенных макромолекул хитозана автором предложена двухэтапная методика перевода солевого хитозана в криогеле в форму основания: 24-х часовая обработка в парах аммиака с последующим 3-х часовым выдерживанием в 0.01N NaOH. Показано, что в результате такой обработки значительно возрастают физико-механические свойства криогелей.

Полученные результаты логично подводят к разделу 3.2, посвященному изучению фазовых состояний системы поливиниловый спирт + гидрохлорид хитозана + H_2O . Поскольку гидрохлорид хитозана, как и поливиниловый спирт, хорошо растворяется в воде, водные смеси этих полимеров, в том числе и достаточно концентрированные, являются однофазными в широком диапазоне концентраций. При введении соли-электролита $NaCl$ и достижении высокой ионной силы растворяющей среды наблюдается фазовое расслоение с образованием двух жидких фаз, одна из которых обогащена синтетическим полимером, другая – полисахаридом. Однако, и это достаточно **интересный результат** работы, присутствие соли практически не оказывает влияние на физико-механические характеристики комплексных криогелей. Значительная часть исследований данного раздела посвящена оценке реологических свойств смешанных растворов, физико-химических (температура плавления) и физико-механических показателей (модуль упругости), морфологии поверхности и структурных особенностей данных криогелей в зависимости от соотношения полимеров в исходной системе.

В разделе 3.3 рассматриваются композитные криогели поливиниловый спирт – хитозан, полученные переводом гидрохлорида хитозана в материале в форму основания. После переосаждения хитозан в составе криогеля выполняет функцию дисперсного наполнителя, что согласуется с физико-механическими характеристиками материала и микроструктурой тонких срезов и сколов криогелей. С повышением концентрации хитозана доля дисперсной составляющей криогеля увеличивается. На продольных срезах обнаруживается ориентационное надмолекулярное упорядочение дисперсной фазы. Автор объясняет данный эффект однонаправленной фронтальной кристаллизацией водной среды при замерзании системы, что бесспорно, является одним из **достоинств** диссертационного исследования. Необходимо также отметить результаты изучения структуры криогелей с применением ИК-спектроскопии, а также оценки влияния многократных циклов замораживание–оттаивание на их свойства.

Завершающий раздел 3.4 экспериментальной части автор посвятил практическому применению созданных криогелей поливиниловый спирт – хитозан. Приведены данные по изучению цитотоксичности и возможности использования криогелей в качестве сорбентов, что являлось одной из главных задач работы. Поскольку криоструктурирование смесевой композиции происходит из общего раствора и без использования сшивающего реагента, подавляющее большинство функционально-активных аминокрупп хитозана оказываются доступными для образования координационных связей, что и подтверждают эксперименты по сорбции ионов меди (Cu^{2+}) и текстильных красителей (кислотный желтый К, кислотный красный 2Ж). Так, сорбционная способность криогелей по отношению к Cu^{2+} составила ~ 5.8 ммоль/г (по отношению к основному хитозану) и оказалась значимо выше в сравнении с гидрогелями хитозана, полученными с использованием сшивающих реагентов (глутаровый альдегид, глиоксаль). Степень извлечения кислотного желтого К и кислотного красного 2Ж оказалась равной 86-91%. При этом, практически полное извлечение красителей достигается даже при их концентрации более, чем на 3 порядка превышающей ПДК. Показано также, что полученный сорбент способен очистить до 1000 л воды, загрязненной данными красителями. **Важнейшим результатом** является и тот факт, что сорбент можно регенерировать путем десорбции загрязнителя в растворе сильного электролита без потери сорбционной емкости материала.

В разделе «Основные выводы по работе» автор анализирует и суммирует полученные результаты. Выводы и рекомендации, сформулированные в диссертации, представляются научно-обоснованными и соответствуют поставленным в работе задачам. **Новизна** полученных соискателем данных и **степень обоснованности выводов** не вызывают сомнения. Результаты работы опубликованы в 4-х журналах, рекомендованных ВАК, и обсуждались на Всероссийских и Международных научных конференциях и форумах.

Достоверность результатов подтверждается воспроизводимостью и взаимной дополняемостью экспериментальных данных, полученных с использованием современных методов исследования: потенциометрии, нефелометрии, реологии, оптической, сканирующей электронной и атомно-силовой микроскопии, физико-механических испытаний и сорбционно-диффузионных измерений и др., а также тестов на цитотоксичность.

Значимость результатов для науки и производства. Проведенные исследования позволили Ульябаевой Г.Р. разработать способ получения высококопористых криогелей на основе поливинилового спирта и хитозана без использования сшивающих реагентов. Полученные материалы показывают потенциал для их применения в качестве сорбентов для очистки природных и сточных вод, а также материалов биомедицинского назначения. Результаты диссертационного исследования обладают высокой степенью общности. Предложенные подходы могут быть использованы для направленного криоструктурирования других смесевых полисахаридсодержащих композиций. Это открывает большие перспективы для продолжения исследований в данном направлении.

Автореферат диссертации полностью отражает основное содержание работы.

Приведенные в диссертации результаты довольно хорошо систематизированы, их интерпретация убедительна и логична. Однако, работа не лишена недостатков. При рассмотрении материалов диссертации возникли вопросы и замечания.

1. Насколько корректно рассуждать о подвижности частиц хитозана, диспергированных в растворе поливинилового спирта, при интерпретации результатов табл. 6? Ведь известный вклад в электропроводность водно-кислотного раствора хитозана вносят не макро клубки, а свободные противоионы, частично ассоциированные с поликатионами хитозана, а также избыточные ионы гидроксония.

2. В методической части отсутствует описание методики определения электрокинетического потенциала и электропроводности. Также не указана концентрация систем, которые использовались для определения данных характеристик, что затрудняет анализ полученных результатов.

3. Вероятно, что за начальную эффективную динамическую вязкость принималась вязкость, полученная при $I\gamma = 0$, а не при $\gamma = 0$ (стр. 61)? Расшифровка, что такое γ , в тесте диссертации приведена только на стр. 73, а не при первом упоминании в методической части на стр. 46.

4. При описании реологических свойств дисперсных и молекулярных растворов смесей поливинилового спирта с хитозаном следовало бы указать суммарную концентрацию высокомолекулярного вещества в анализируемой системе: рис. 15 (рис. 3 автореферата) и рис. 19.

5. Как известно, процесс «высаливания» заряженных полимеров в солевом градиенте сопровождается формированием жидкой и твердой фаз. Почему для системы поливиниловый спирт + хитозан + H_2O при введении $NaCl$ наблюдается образование двух жидких фаз? И что происходит с полимерными компонентами системы при таком фазовом разделении на молекулярном и конформационном уровне?

6. При анализе фазовой диаграммы автор постулирует, что фазовое разделение вызвано термодинамической несовместимостью высокомолекулярных компонентов при введении сильного электролита ($NaCl$). Однако, в случае растворов полимеров первопричиной их фазового распада является изменение термодинамического качества растворителя по отношению к растворенному веществу. Связано ли фазовое разделение исследуемой в работе системы с ухудшением термодинамического качества растворяющей среды?

7. Замечания по оформлению. В тексте диссертации встречаются орфографические ошибки и грамматические неточности, повтор одной и той же информации. Отсутствует единство обозначения параметров. Концентрация выражается то в г/л, то в г/дл или вообще не приводится, добавка хитозана приводится то в мас.%, то просто в % и др. Нет единства и в оформлении графического материала, для экспериментов с параллельными

опытами не приводится доверительный интервал значений измеряемых величин. Количество значащих цифр некоторых значений не соответствует погрешности измерений (см., например, табл. 5, 6, 15, 16, 18). Наблюдается «запоздалая» расшифровка некоторых обозначений. В частности, расшифровка, что L 929 – это мышинные фибробласты появляется лишь на стр.122, а не на стр.52. В списке литературы встречается не корректное оформление некоторых источников и повтор публикаций (например, ссылки 178 и 180, и др.)

Сделанные замечания не сказываются на общей оценке диссертации Ульябаевой Г.Р. и не умаляют достоинств работы как планомерного, детального исследования, которое производит большое впечатление высоким уровнем проведенных экспериментов, оригинальностью разработанных подходов к направленному криоструктурированию смесевой полимерной системы для формирования криогелей и србционных материалов на их основе с заданным комплексом свойств.

Заключение. Диссертация Ульябаевой Гульназ Ринатовны является законченной научно-квалификационной работой, в которой на основании проведенных автором исследований получены результаты, совокупность которых можно квалифицировать как решение научной задачи разработки новых гидрогелевых материалов, имеющей значение для развития научных основ переработки полимеров.

Рассмотренные в диссертации вопросы соответствуют областям исследований, включенных в паспорт специальностей 05.17.06 – «Технология и переработка полимеров и композитов», а именно п.2 «Физико-химические основы технологии получения и переработки полимеров, композитов и изделий на их основе, включающие стадии синтеза полимеров и связующих, смешение и гомогенизацию композиций, изготовление заготовок или изделий, их последующей обработки с целью придания специфических свойств и формы», и 02.00.06 – «Высокомолекулярные соединения», а именно п.9 «Целенаправленная разработка полимерных материалов с новыми функциями и интеллектуальных структур с их применением, обладающих характеристиками, определяющими области их использования в заинтересованных отраслях науки и техники».

По актуальности, новизне, уровню выполнения, объему, научной и практической ценности полученных результатов диссертационная работа отвечает требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям, определенным в пунктах 9-11, 13, 14 «Положения о присуждении учёных степеней», утвержденного Постановлением Правительства РФ № 842 от 24 сентября 2013 г.

Соискатель Ульябаева Гульназ Ринатовна заслуживает присуждения ученой степени кандидата технических наук по специальностям 05.17.06 – «Технология и переработка полимеров и композитов» и 02.00.06 – «Высокомолекулярные соединения».

Официальный оппонент:
заведующий кафедрой полимеров
на базе ООО «Акрипол»,
доктор химических наук
(02.00.04 – Физическая химия),
профессор

Шиповская Анна Борисовна

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Саратовский национальный исследовательский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского», 410012, г. Саратов, ул. Астраханская 83, корп. 1, e-mail: rector@sgu.ru
Тел.: +7(8452)516957, e-mail: shipovskayaab@yandex.ru

