

## ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу

*Ульябаевой Гульназ Ринатовны*

*на тему «Получение и свойства криогелей поливинилового спирта,  
содержащих хитозан»,*

представленной 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., посвященная решению практически значимой и интересной с научной точки зрения проблеме, произвела на меня положительное впечатление.

Несомненна **актуальность** разработки, базирующаяся на использовании не химических, а, в основном, физических методов получения и модификации экологически безопасных прекурсоров — поливинилового спирта (ПВС) и биodeградируемого природного полимера хитозана.

**Новыми и практически** оригинальными следует признать и методы получения конечных продуктов — сорбционноактивных гель-композитов, наполненных частицами (дисперсиями) хитозана и/или его производных.

Остается только сожалеть, что автор диссертационной работы — Ульябаева Гульназ Ринатовна — не оформила патент на способ получения композитного криогеля путем формирования дисперсий хитозана в объеме ПВС-матрицы. Следует отметить, что полученные этим методом материалы проявляют бóльшую и даже значительно бóльшую сорбционную активность по отношению к ионам меди и молекулам некоторых красителей, чем композитные гели, получаемые путем введения (замешивания) дисперсий хитозана в растворе ПВС.

Для достижения конечной цели — разработки процессов (технологии) получения пористых гелей состава ПВС/хитозан без использования сшивающих реагентов, то есть только за счет физических воздействий, обеспечивающих криотропное гелеобразование высокопористых сорбентов, — автором исследованы свойства водных растворов ПВС и смесей растворов ПВС с растворами хлорида хитозана, а также свойства коллоидных систем ПВС/хитозан и ПВС/щелочные формы хитозана. Выявленные закономерности составляют и обосновывают **научную новизну** рассматриваемой диссертации.

**Практическая значимость** исследований базируется на изучении сорбционных свойств новых композитных гелей.

## **Структура и объем работы.**

По своему объему и структуре диссертация соответствует общепринятым требованиям, она включает в себя введение, обзор литературы, экспериментальную часть, результаты и их обсуждение, выводы и список цитируемой литературы из 197 наименований. Работа изложена на 169 страницах машинописного текста и содержит 20 таблиц и 50 рисунков.

Диссертация написана хорошим языком. Следует отметить грамотность в плане орфографии, построения предложений и использования научных терминов.

В качестве общих замечаний следует указать на некорректное оформление (не в соответствии с ГОСТами) отдельных рисунков, таблиц и подписей к ним.

Во введении сформулированы актуальность темы работы, научная и практическая значимость, выбор объектов и методов исследования, цели и задачи.

В литературном обзоре (глава 1) всесторонне отражены общие принципы получения криогелей, факторов, влияющих на их прочность и пористость. Особое внимание автор уделил получению и свойствам криогелей именно из поливинилового спирта (ПВС), а также его композитов в сочетании с различными наполнителями. Описаны факторы, влияющие на свойства конечных продуктов: температура замораживания, используемые растворители, «чистота» полимера. Значительную часть литературного обзора занимает и описание сорбентов на основе хитозана, в том числе и в композициях с ПВС, в процессах сорбции ионов тяжелых металлов, радионуклеидов и красителей. Литературные источники в целом подобраны удачно. К сожалению, аналитический обзор завершается банальным заключением, а не постановкой цели и задач работы.

В главе 2 «Методической части» описаны характеристики объектов исследования, вспомогательных материалов, методы получения и исследования свойств растворов, криогелей ПВС и хитозана, коллоидных систем.

Глава 3 «Результаты и их обсуждение» занимает основную часть работы и посвящена обсуждению экспериментальных данных, полученных автором. Обсуждение результатов сопровождается ссылками на литературные источники, что свидетельствует об обоснованности выводов, которые делает автор. Экспериментальная часть логично построена и разделена на 3 части, выводы каждого раздела разумно подводят читателя к следующей части работы.

Раздел 3.1 посвящен изучению структурообразования и фазовых состояний в системах ПВС–дисперсный хитозан с разной степенью протонирования аминогрупп. В зависимости от фазового состояния хитозана в водном растворе

ПВС криотропное гелеобразование может приводить либо к формированию композитного криогеля, наполненного частицами хитозана, либо комплексного криогеля, который формируется из смешанных растворов ПВС и хитозана. По результатам исследований автор логично делает вывод о том, что увеличение степени протонирования приводит к росту числа коагуляционных контактов в растворе ПВС. Дальнейшая криогенная обработка таких систем ПВС и хитозана с разной степенью протонирования аминогрупп приводит к формированию композитных криогелей ПВС, в которых содержатся как нерастворимые частицы хитозана, так и уксуснокислые соли хитозана, количество которых увеличивается с ростом степени протонирования. Изучение микроструктуры полученных криогелей показало, что с ростом степени протонирования аминогрупп хитозана ведет к образованию более равномерных и бездефектных структур, но при этом возникает необходимость «фиксации» уксуснокислых солей хитозана в структуре криогеля. Чтобы исключить диффузию из криогеля водорастворимой формы хитозана, необходимо перевести ее в нерастворимую основную форму хитозана (ХТО). Для этого автор предложил щелочную обработку криогелей, после их формирования. В результате такой обработки в системе образуется новая нерастворимая фаза, определяющая свойства композитных пористых сорбентов.

В разделе 3.2 приведены результаты изучения фазовых состояний в системах ПВС–хлоргидрат хитозана (ХГХ) и формирования из них криогелей. Хлоргидрат хитозана представляет собой полностью протонированную солянокислую соль хитозана, которая хорошо растворима в воде. Благодаря этому, ХГХ легко совмещался с раствором ПВС в широком диапазоне концентраций, при этом раствор оставался однофазным. Сродство двух описанных полимеров настолько высоко, что разделение фаз удалось получить только после введения в раствор сильного электролита — NaCl.

Содержание в растворе негелеобразующего ХГХ оказывает влияние и на пористую структуру комплексных криогелей ПВС. Этот факт подробно изучен методами атомно-силовой и оптической микроскопии тонких пленок криогелей. При введении даже небольшого количества ХГХ в криогелях ПВС образуются бóльшие поры, чем в исходных ненаполненных криогелях ПВС. С увеличением содержания ХГХ в криогелях наблюдается рост размера пор в структуре.

В разделе 3.3 изучаются свойства композитных криогелей ПВС–ХТО (хитозан-основание), которые формировали по новому разработанному автором методу переосаждения водорастворимого ХГХ в нерастворимый в воде ХТО

путем щелочной обработки. При этом ХТО оказывался включенным в непрерывную гелевую фазу в качестве дисперсного наполнителя. Такая трансформация логично сказалась на физико-механических свойствах криогелей: для композитных криогелей ПВС-ХТО наблюдалось резкое возрастание модуля упругости и температуры плавления, которые в свою очередь зависели от количества, введенного ХГХ в исходный раствор. При изучении тонких срезов таких композитных криогелей методом оптической микроскопии отчетливо видны изменения, произошедшие в микроструктуре: комплексный криогель имеет равномерную структуру чередующихся полос темных и светлых участков (ПВС и ХГХ соответственно), в случае композитного криогеля отчетливо видны дисперсные частицы ХТО размерами 2–5 мкм, количество которых закономерно увеличивается с ростом концентрации ХГХ в исходном растворе.

С целью модификации структуры криогелей, как описано в литературном обзоре, автор для своих композитных криогелей проводил многократное замораживание-оттаивание. Однако, вопреки известному факту роста физико-механических свойств для других систем, изучаемые композитные криогели ПВС-ХТО не проявляли значительного роста механических свойств при циклическом замораживании-оттаивании. Такое «аномальное» поведение и возможные факторы, влияющие на него, так же описаны в работе соискателя, однако, как отмечает сам автор, требуют более детального изучения вопроса.

Раздел 3.4 автор посвятил изучению возможностей использования хитозансодержащих криогелей ПВС. Выбор возможных областей применения криогелей ПВС-ХТО автор обосновывал исходя из свойств наполнителя. Биологическая активность хитозансодержащего криогеля оценивалась изучением цитотоксичности экстрагируемых из матрикса веществ на жизнеспособность клеток мышинных фибробластов L929. Несомненно, изучение сорбционных свойств криогелей ПВС-ХТО является целью и задачей работы. Сорбционную способность композитных криогелей ПВС-ХТО автор в своей работе оценивал на водных растворах  $\text{CuSO}_4$  и текстильных кислотных красителей. Получение криогелей ПВС-ХТО без использования сшивающих реагентов позволяет увеличить максимальную сорбционную емкость сорбента. Это явно показано при сорбции ионов меди ( $\text{Cu}^{2+}$ ), когда максимальная сорбционная емкость криогелей достигает ~5,8 ммоль/г ХТО, близкой к теоретически возможной. При этом автор выбрал композиты с разным соотношением полимеров в системе: ПВС:ХТО=120:112 г/л и ПВС:ХТО=120:56 г/л. Отмечено, что практически полная

степень извлечения ионов меди достигается даже при сорбции из растворов на 2 порядка выше ПДК, а равновесная сорбция достигается уже через 30 минут. Несмотря на высокую сорбционную емкость криогелей ПВС-ХТО, в процессах сорбции ионов меди они являются сорбентами однократного использования, так как их регенерация не возможна без сшивки и десорбции загрязнителя кислотами.

В случае сорбции текстильных красителей, наилучшую сорбционную емкость показали криогели в которых соотношение полимеров ниже: при соотношении полимеров ПВС:ХТО=120:56 г/л достигается максимум сорбционной емкости, однако для достижения равновесной сорбции требуется больше 2-х часов. Подобранные концентрации сорбатов на порядок выше концентраций в красильных ваннах и сточных водах красильного производства, и более чем на 3 порядка выше ПДК, но тем не менее разработанный сорбент способен обеспечить степень извлечения красителей 86–91 %, а при концентрации красителя на порядок превышающий ПДК 1 г биосорбента способен очистить 1000 л воды. Важной задачей работы автора является возможность регенерации сорбента. В отличие от ионов меди, при сорбции красителей регенерация сорбента возможна. Для этого проводят десорбцию красителя в растворе NaCl, в процессе которого достигается 98–100% извлечение загрязнителя из сорбента. Более подробное исследование сорбционных свойств криогелей ПВС-ХТО показало, что сорбционная емкость остается неизменной даже после 5 циклов сорбции-десорбции красителя.

Таким образом, можно заключить, что в соответствии с целью и задачами исследования автор проделал большую работу, которая позволила обосновать теоретически и освоить практически процесс получения крупнопористых криогелей на основе хитозана и ПВС без использования сшивающих реагентов, перспективных для применения в качестве сорбентов, биосорбентов и материалов биомедицинского назначения.

#### **Замечания и вопросы по работе.**

Несмотря на общее положительное впечатление от диссертации, которое сформировалось при оценке большого объема выполненных исследований с использованием разнообразных современных методов и методик, при прочтении работы Ульябаевой Гульназ Ринатовны возник ряд замечаний и вопросов:

1. Автор работы ни в тексте диссертации, ни в тексте автореферата не приводит оценки погрешности опытов/экспериментов, что не позволяет правильно оценить ход кривых и, соответственно, различия в

приводимых зависимостях, например на рисунках 5 и 6 автореферата или на рисунках 23 (стр. 77) и 25 (стр. 82) диссертации.

2. Отсутствие указаний о погрешностях и то, что кривые проведены по точкам заставляет автора рисовать зависимости с перегибами и максимумами, которые необходимо объяснять, хотя на самом деле, по-видимому, зависимости не являются столь сложными (рисунки 16 и 17, стр. 65 и 66 диссертации).

3. В тоже время кривые, характеризующие потенциометрию, проведены сплошными линиями, хотя очевидно, что они должны быть построены по точкам (рис. 10 и 22 диссертации).

4. На приведенных в работе фотографиях, сделанных на микроскопах различного вида, практически не видны реперные риски, что не позволяет правильно оценивать размеры объектов.

Кроме вышеназванных и не имеющих существенной значимости, необходимо сделать еще ряд замечаний:

5. В автореферате на стр. 4 диссертант утверждает, что «Хитозан в результате депротонирования аминогрупп становится полиоснованием». Считаю, что эта фраза неверно отражает сущность ионообменных свойств хитозана, который, не зависимо от того протонированы или нет аминогруппы в его структуре, является полимерным основанием.

6. Представленная диссертационная работа имеет выраженную практическую значимость. К сожалению, автор нигде не приводит технологических схем получения гель-сорбентов.

7. Гульназ Ринатовной, к сожалению, не удалось показать как, на каком основании проводилась оптимизация параметров получения тех или иных форм разработанных материалов.

По ходу знакомства с представленной диссертационной работой возникли следующие вопросы:

1. Автор довольно часто оперирует понятием «фазовое состояние». Прошу пояснить, что в конечном итоге имеется ввиду? Агрегатное состояние, термодинамическое состояние или одно из физических состояний, характерных для аморфно-кристаллических полимеров. Особенно четко и однозначно следует пояснить в каких состояниях находятся (могут находиться) системы ПВС-хлоргидрат хитозана-вода.

2. В работе утверждается, что «увеличение содержания уксусной кислоты в системе приводит к выпадению кристаллов соли». О каких кристаллах, какой соли идет речь? Как известно, уксуснокислый натрий — соль хорошо растворимая в воде. Тогда что выпадает в осадок?
3. Что такое «хлоргидрат хитозана»? Какова его химическая формула и структура? Понятно, что гидратные оболочки или гидратированные комплексные ионы металлов. Также понятно, что при обработке хитозана соляной кислотой происходит её взаимодействие с аминогруппами хитозана, и при этом образуется соль — хлорид, так же как и при взаимодействии аммиака с раствором соляной кислоты.
4. Кривые потенциметрического титрования хитозана имеют два перегиба при рН 3,5 и при рН 9,1. Какие функциональные группы при этом оттитровываются, если учесть, что хитозан имеет только один тип ионогенных групп — аминогруппы?
5. В таблице 5 диссертации приведены значения рК (почему-то рК<sub>а</sub>), это означает, что половина функциональных групп хитозана ионизирована при рН 6,2–6,3. Что это за группы, какова их химическая структура?
6. Как рассчитывалась теоретически возможная сорбционная емкость ХТО (или самого хитозана)?
7. Как определяли и доказывали параметры пористой структуры криогелей, их удельную поверхность? Какими методами?
8. Каковы механизмы сорбции ионов меди (которые заряжены положительно) на N/Cl и на OH-формах хитозана, в которых аминогруппы сорбента так же заряжены положительно?

**Заключение.** Несмотря на замечания и вопросы, которые адресованы автору, по результату рассмотрения и анализа представленной к защите работы Ульябаевой Гульназ Ринатовны можно сделать следующее заключение — диссертация является законченной научно-квалификационной работой, в которой решена задача разработки новых материалов на основе растворов хитозана и поливинилового спирта, имеющая значение для развития физико-химических основ переработки биополимеров.

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 (пункты 9-14 «Положение о присуждении ученых степеней», утвержденным постановлением Правительства Российской Федерации № 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».

Заведующий кафедрой Наноструктурных,  
волоконистых и композиционных  
материалов Санкт-Петербургского  
государственного университета  
промышленных технологий и дизайна,  
доктор технических наук,  
профессор



Лысенко Александр Александрович  
11 февраля 2022 г.

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна»  
191186 г. Санкт-Петербург, ул. Большая Морская, дом 18,  
тел. 8 (812) 315-75-25; 315-02-56,  
Email: rector@sutd.ru; thvikm@yandex.ru