В Диссертационный совет 24.2.340.04
по защите диссертаций на соискание
ученой степени кандидата наук, на
соискание ученой степени доктора наук,
созданный при ФГАОУ «Национальный
исследовательский Нижегородский
государственный университет
им. Н.И. Лобачевского»

ОТЗЫВ

официального оппонента о диссертационной работе
Горюновой Полины Евгеньевны
«Термодинамические свойства сополимеров на основе хитозана»,
представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук
по специальности 1.4.4 – физическая химия

Диссертационная работа Горюновой П.Е. посвящена изучению физико-химических свойств сополимеров на основе хитозана.

Актуальность работы определяется как выбором объектов исследования, так и необходимостью совершенствования методов их изучения. В последние годы заметно ужесточаются требования к экологичности материалов, в частности, возможности биоразложения полимеров, поэтому идет активный поиск новых композиций для создания функциональных материалов с заданным набором свойств. Сферы применения таких материалов весьма разнообразны – от медицинских препаратов (т.е. продуктов тонкого органического синтеза) до производства связующих и покрытый в удобрениях (т.е. при крупнотоннажном химическом производстве).

Целью диссертационной работы являлось комплексное исследование стандартных термодинамических свойств сополимеров на основе хитозана в широком диапазоне температур; получение и анализ качественных и количественных «состав – структура – свойства» для этого класса соединений. Полученные данные могут быть использованы при выборе оптимальных составов биополимерных композиций, оптимизации условий их получения и прогнозе устойчивости при последующем применении материалов на их основе.

Анализ содержания работы. Диссертационная работа состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, обсуждения полученных результатов, выводов, списка цитируемой литературы и приложения. В списке литературы 184 ссылки на работы российских и зарубежных авторов; из них 157 – ссылки на работы, вышедшие после 2000 года, что также свиде-

тельствует об актуальности и востребованности тематики исследования.

Во введении обоснована актуальность темы диссертационного исследования, сформулированы цель и задачи работы, научная новизна и практическая значимость полученных результатов. Приведены сведения об апробации работы, публикациях, структуре и объеме диссертации.

Первая глава представляет собой обзор литературных источников; она состоит из 3-х разделов, каждый из которых посвящен одному из исследованных в работе объектов – хитозану, полилактиду и поли(2-этилгексилакрилату). В отдельных разделах рассмотрены получение, структуры и физико-химические характеристики веществ, особое внимание уделено их термодинамическим свойствам и модифицированию.

Вторая глава посвящена описанию методов и подходов, использованных при выполнении экспериментальной части работы. Приведены характеристики образцов, дано описание приборов для определения их термохимических свойств, методы обработки полученных данных. При выполнении физико-химической части диссертационной работы использован целый спектр различных термохимических методов – адиабатическая и дифференциальная сканирующая калориметрия, термогравиметрия, калориметрия сгорания. Для характеризации синтезированных образцов полимеров автор использовал спектральные методы, элементный анализ, хроматографию и РФА. Такой широкий спектр привлеченных экспериментальных методов, несомненно, свидетельствует о высоком уровне физико-химической подготовки диссертанта.

В *третьей главе* представлены основные результаты работы и их обсуждение.

В отдельных разделах главы приведены таблицы и графики с результатами измерений теплоемкости и теплот сгорания сополимеров хитозана с полилактидом и с поли(2-этилгексилакрилатом), на основании которых рассчитаны стандартные термодинамические функции изучаемых веществ. Исходные данные приведены в Приложении, поэтому вся информация доступна для анализа. Возможно, в главе 3 следовало бы привести параметры аналитических зависимостей, полученных при аппроксимации первичных значений $C_p(T)$, или хотя бы указать их число для каждого образца.

Из практически значимых результатов, приведенных в 3-ей главе, следует отметить линейные зависимости термодинамических функций блок-сополимеров от содержания ПЛА в сополимере при различных температурах, что позволяет прогнозировать значения свойств, не изученных экспериментально для образцов любого состава изученных систем. Весьма интересным является факт близости значений энтальпий образования привитого сополимера ХТЗ/ПЭГА и блок-сополимеров ХТЗ/ПЛА. При знакомстве с этими результатами возникает вопрос, можно ли на основании результатов данного

исследования прогнозировать также и остаточные (конфигурационные) энтропии полимеров?

Научная и практическая значимость. Если обобщить результаты работы, проделанной диссертантом, то следует, в первую очередь, подчеркнуть большой объем проведенных экспериментальных исследований, среди которых *наиболее значимыми и новыми* представляются

- результаты высокоточных исследований температурных зависимостей теплоемкостей блок-сополимеров хитозана с полилактидом и привитого сополимера хитозана с поли(2-этилгексилакрилатом) в интервале температур 6 – 350 K;
- результаты определения теплофизических характеристик блок-сополимеров хитозана с полилактидом и привитого сополимера хитозана с поли(2-этилгексилакрилатом) в области 350 – 500 K методом дифференциальной сканирующей калориметрии;
- оценки термической устойчивости исследуемых образцов методом термогравиметрического анализа;
- результаты определения стандартных термодинамических функций образования исследованных сополимеров при 298.15 K с использованием данных калориметрии сгорания образцов;
- установленные зависимости «термодинамическое свойство – состав», позволяющие прогнозировать свойства еще неизученных сополимеров.

Комплексный подход к проведению измерений и обработке результатов определяют *научную новизну работы, достоверность полученных результатов, обоснованность выводов*, сделанных на их основе.

Практическая значимость работы обусловлена возможностью использования полученных данных для моделирования процессов с участием сополимеров хитозана, полилактида и поли(2-этилгексилакрилата). Результаты работы могут быть также использованы в образовательном процессе по направлениям подготовки «Химия» и «Фундаментальная и прикладная химия».

Диссертация написана четко, логично, хорошо оформлена, иллюстративный материал вполне информативен.

По тексту работы возникают некоторые **вопросы и замечания**:

1. основной вопрос касается принципиальной возможности характеризовать аморфное (стеклообразное) состояние набором термодинамических свойств. Вопрос связан с тем, что обычно стекло рассматривают как неравновесное состояние, для которого термодинамические свойства не определены; отнесение этих состояний к метастабильным возможно, но требует дополнительных характеристик

(внутренних параметров), на основании которых эти состояния можно было бы идентифицировать. В этой связи интересно было бы услышать мнение диссертанта, что может быть таким внутренним параметром в изучаемых им системах.

2. согласно рис.34, 35 на ТГ-кривых сополимеров наблюдается потеря массы (от 2 до 5 %) при нагревании образцов до 350 К; в то же время это был верхний предел измерения теплоемкости методом адиабатической калориметрии. Из текста диссертации не вполне понятно, учитывалось ли и как изменение массы образца при пробоподготовке или в процессе измерений?
3. приведенные на рис.37 ДСК-кривые сополимеров имеют слабо выраженную аномалию в районе 300 К (в отличие от кривых, полученных методом адиабатической калориметрии), при этом автор работы характеризует их одинаковой погрешностью 1 К (табл.30), что требует пояснения;
4. в таблицах 3-ей главы автор приводит стандартные термодинамические характеристики расстеклования и стеклообразного состояния, в связи с чем возникает вопрос о корректности отнесения температуры стеклования к термодинамическим характеристикам (она зависит от условий съемки и предыстории образцов).

Диссертанту не удалось избежать некоторых неточностей (опечаток) в тексте диссертации, однако, их количество невелико и не осложняет восприятие текста. Приведенные замечания не отражаются на общей положительной оценке диссертации, выполненной как фундаментальное исследование, решающее актуальные задачи физической химии, в том числе прикладного характера.

Текст автореферата соответствует содержанию диссертации. Работа прошла достаточную апробацию – сделано девять докладов на российских и международных научных конференциях. По результатам работы опубликовано 4 статьи, из которых три представлены в журналах, входящих в перечень ВАК РФ и индексируемых Web of Science и Scopus.

Выполненное исследование соответствует п. 2 «Экспериментальное определение термодинамических свойств веществ, расчет термодинамических функций простых и сложных систем, в том числе на основе методов статистической термодинамики, изучение термодинамики фазовых превращений и фазовых переходов» паспорта специальности 1.4.4 – физическая химия (химические науки).

Таким образом, работа Горюновой П.Е. на тему «Термодинамические свойства сополимеров на основе хитозана» обладает необходимыми элемен-

тами - актуальностью, достоверностью, новизной, научной и практической значимостью результатов - и отвечает всем квалификационным признакам ВАК РФ для кандидатских диссертаций. Выводы и рекомендации достаточно обоснованы. Реферат и публикации полно отражают содержание диссертации. Работа соответствует требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям, изложенным в «Положении о порядке присуждения ученых степеней» (пп.9-14), утвержденном Постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24 сентября 2013 г., и ее автор, Горюнова Полина Евгеньевна, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4 – физическая химия.

Официальный оппонент –
профессор кафедры физической химии
химического факультета МГУ имени М.В.Ломоносова,
доктор химических наук, доцент

Успенская Ирина Александровна

Декан химического факультета
МГУ имени М.В.Ломоносова,
Чл.-корр. РАН, профессор

Калмыков Степан Николаевич

ФГБОУ ВО «Московский
государственный университет
имени М.В.Ломоносова»
111991, г. Москва,
Ленинские Горы, д.1, стр.3
Тел. (495)-9391205,
e-mail: ira@td.chem.msu.ru
12.10.2021