

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА 24.2.340.04,  
СОЗДАННОГО НА БАЗЕ ФЕДЕРАЛЬНОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО  
АВТОНОМНОГО ОБРАЗОВАТЕЛЬНОГО УЧРЕЖДЕНИЯ ВЫСШЕГО  
ОБРАЗОВАНИЯ «НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ  
НИЖЕГОРОДСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ  
им. Н.И. ЛОБАЧЕВСКОГО» МИНОБРНАУКИ РФ, ПО ДИССЕРТАЦИИ НА  
СОИСКАНИЕ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ КАНДИДАТА НАУК

Аттестационное дело № \_\_\_\_\_

Решение диссертационного совета от 11.11.2021 г., протокол заседания № 24

О присуждении Горюновой Полине Евгеньевне, гражданке РФ, ученой степени кандидата химических наук.

**Диссертация** «Термодинамические свойства сополимеров на основе хитозана», в виде рукописи, по специальности 1.4.4 – физическая химия (химические науки) принята к защите 30 августа 2021 года, протокол № 17, диссертационным советом 24.2.340.04, созданным на базе Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского» Министерства науки и высшего образования РФ (603022, г. Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23, приказ Министерства науки и высшего образования Российской Федерации № 561/нк от 03.06.2021).

**Соискатель** Горюнова Полина Евгеньевна, 1993 года рождения. В 2014 г. окончила бакалавриат по направлению подготовки 04.03.01 «Химия», в 2016 г. с отличием окончила магистратуру по направлению подготовки 04.04.01 «Химия» ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского». В период с 2016 по 2020 гг. освоила программу подготовки научно-педагогических кадров в аспирантуре очной формы обучения ФГАОУ ВО

«Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского».

**Диссертация** выполнена на кафедре физической химии химического факультета ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского».

**Научный руководитель** - доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой физической химии химического факультета ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского» Маркин Алексей Владимирович.

**Официальные оппоненты:**

**Успенская Ирина Александровна**, доктор химических наук, доцент, профессор кафедры физической химии химического факультета Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова» (г. Москва).

**Варфоломеев Михаил Алексеевич**, кандидат химических наук, доцент, заведующий кафедрой разработки и эксплуатации месторождений трудноизвлекаемых углеводородов Института геологии и нефтегазовых технологий Казанского федерального университета (г. Казань)

дали **положительные отзывы на диссертацию.**

**Ведущая организация** Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук (ИНЭОС РАН) (г. Москва) в своем положительном отзыве, составленном и подписанном руководителем отдела высокомолекулярных соединений Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН (ИНЭОС РАН), доктором химических наук Серенко Ольгой Анатольевной, **указала**, что диссертация Горюновой П.Е. «Термодинамические свойства сополимеров на основе хитозана» полностью соответствует требованиям п. 9–14 Положения ВАК «О порядке присуждения

ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24 сентября 2013 г. и Приказа Минобрнауки России от 10 ноября 2017 г. №1093, предъявляемым к диссертационным работам на соискание ученой степени кандидата химических наук, а ее автор, Горюнова Полина Евгеньевна, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. – физическая химия.

Соискатель имеет 13 научных работ, в том числе 4 статьи, 3 из которых – в научных журналах, входящих в перечень ВАК при Минобрнауки России и индексируемых международными реферативно-библиографическими базами научного цитирования, и 9 тезисов докладов международных, всероссийских и региональных конференций. В работах представлены результаты термодинамического исследования блок-сополимеров хитозана с полилактидом и привитого сополимера хитозана с поли(2-этилгексилакрилатом). **Недостовверные сведения о списке трудов, опубликованных соискателем ученой степени, в которых изложены основные научные результаты диссертации, в диссертации Горюновой П.Е. отсутствуют.**

Наиболее значимые научные работы по теме диссертации:

1. Goryunova P.E., Markin A.V., Sologubov S.S., Smirnova N.N., Mochalova A.E., Zaitsev S.D., Smirnova L.A. Calorimetric study of chitosan-graft-poly(2-ethylhexyl acrylate) copolymer // *Thermochimica Acta.* – 2018. – V. 670. – P. 136–141.
2. Goryunova P.E., Sologubov S.S., Markin A.V., Smirnova N.N., Zaitsev S.D., Smirnova L.A., Silina N.E. Thermodynamic properties of block copolymers of chitosan with poly(D,L-lactide) // *Thermochimica Acta.* – 2018. – V. 659. – P. 19–26.
3. Горюнова П.Е., Ларина В.Н., Смирнова Н.Н., Смирнова Л.А., Цверова Н.Е. Термохимические свойства сополимеров хитозана с полилактидом // *Журнал физической химии.* – 2016. – Т. 90 – № 5. – С. 659–662.

### **На диссертацию и автореферат поступили отзывы:**

1. Отзыв доктора химических наук, профессора кафедры физической химии химического факультета Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова» **Успенской Ирины Александровны**. Отзыв на диссертацию положительный.

### **В качестве замечаний указано:**

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).

2. Отзыв кандидата химических наук, заведующего кафедрой разработки и эксплуатации месторождений трудноизвлекаемых углеводородов Института геологии и нефтегазовых технологий Казанского федерального университета **Варфоломеева Михаила Алексеевича**. Отзыв на диссертацию положительный.

**В качестве замечаний указано:**

1. Для двух из изученных сополимеров в работе приведены ТГ-кривые, на основании которых оценена температура начала термической деструкции. Было бы более корректно привести dТГ-кривые. Также не совсем ясно, почему не приведены ТГ-кривые для остальных исследованных сополимеров.
2. В работе приводятся зависимости термодинамических свойств изученных сополимеров от их состава, позволяющие прогнозировать свойства еще не изученных экспериментально сополимеров. Было бы убедительнее подтвердить линейный характер зависимостей независимыми характеристиками состава и структуры соединений.
3. В работе следовало бы более подробно обсудить численные значения энергий сгорания сополимеров.
4. В экспериментальной части диссертации приводятся характеристики исследованных образцов. Какие могли бы быть примеси и каково их влияние на значение термодинамических функций?
5. Как диссертант оценивает относительную термодинамическую стабильность исследованных полимеров? Насколько воспроизводимы достигнутые в работе результаты экспериментальных калориметрических исследований?

3. Отзыв доктора химических наук, заведующего лабораторией термического анализа и калориметрии Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Институт общей и неорганической химии

им. Н.С. Курнакова РАН» Гавричева Константина Сергеевича. Отзыв положительный.

**В качестве замечаний указано:**

- 1) На рис.1 видно, что потеря массы происходит в 2 стадии. Автор описывает процесс, начинающийся при 490 К как разложение, а возможная природа первого, меньшего скачка массы (выше 300 К) не указана.
- 2) При описании использованных методов и оборудования сказано, что ДСК был использован для определения термического поведения (что продемонстрировано на рис.4 и 5), однако в табл.1 приводятся сведения по теплоемкости, полученные как методом адиабатической калориметрии, так и ДСК.
- 3) На рис.5 приведены графики зависимости теплоемкости для трех блок-сополимеров от состава в интервале 0 – 100%. Было бы желательно объяснить, почему при 200 К зависимость имеет отрицательный ход, а при 298 К – положительный.
- 4) Второй вопрос по этому рисунку – автор приводит величины теплоемкости при 298 К, т.е. в области, где уже начинается переход в стеклообразное состояние (см. рис.2). Если были приведены значения для «нормальной теплоемкости», это следовало указать.
- 5) В работе есть слишком общие выражения. Например, «... хитозан обладает многими функциональными свойствами ...».
- 6) Автор использовал в автореферате не очень удачный термины «энергия Гиббса нагревания» и «энтропия нагревания». Понятно, что имелось в виду, однако можно было обойтись и общеупотребительными терминами.

4. Отзыв доктора химических наук, профессора кафедры физической химии химического факультета Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова» Коробова Михаила Валерьевича. Отзыв на автореферат положительный.

**В качестве замечаний указано:**

- 1) На рис. 3 и 5 приведены, соответственно, температурная зависимость теплоемкости и ДСК кривая сополимера ХТЗ/ПЭГА. Судя по данным таблицы 1, скачок теплоемкости при температуре около 300 К, связанный с расстеклованием двумя методами определен с одинаковой точностью. Однако, на кривой ДСК практически не видно этой аномалии (пика). Кривая теплоемкости (рис.3) позволяет непосредственно определить скачок. Неужели из кривой ДСК можно определить скачок с той же точностью? Как оценивалась точность ДСК измерений?
- 2) Что означает термин « $\beta$ -переход» (стр.13)?

5. Отзыв доктора химических наук, профессора, заведующего кафедрой физической химии Белорусского государственного университета **Блохина Андрея Викторовича**. Отзыв на автореферат положительный.

**В качестве замечаний указано:**

- 1) Представляется, исходя из данных рисунков 4 и 5 таблицы 1, что исследование теплофизических свойств сополимеров методом ДСК было выполнено в интервале 250 – 550 К (вместо заявленного интервала 350 – 500 К на стр. 4,8 и 17)
- 2) В тексте автореферата отсутствуют пояснения к рисункам 2 и 3 в части обозначения отдельных участков кривой температурной зависимости теплоемкости образцов (AB, BE, CD и тому подобное)
- 3) В тексте автореферата отсутствуют сведения о процедуре измерения теплоемкости и неопределенности ее определения методом ДСК. Поэтому непонятно, каким образом были получены представленные в таблице 1 изменения теплоемкости при расстекловании образцов этим методом. Представляется маловероятным, что неопределенности изменений теплоемкости, найденные по данным адиабатической калориметрии и ДСК, имеют одинаковую величину, так как погрешности измерения теплоемкости этими методами обычно отличаются в несколько раз (от 0.2 до 0.5% и в лучшем случае от 1 до 2% соответственно для интервала 250 – 500 К)

4) На стр. 8 и 9 представлены два отличающихся ряда с данными о погрешности измерения теплоемкости методом адиабатической калориметрии. Какой из этих рядов правильный?

6. Отзыв доктора химических наук, профессора, профессора кафедры химической термодинамики и кинетики Института химии Санкт-Петербургского государственного университета **Зверевой Ирины Алексеевны**. Отзыв на автореферат положительный, замечаний и вопросов не содержит.

Поступившие отзывы положительные, их авторы отмечают, что диссертационная работа в полной мере соответствует требованиям положения «О порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24.09.2013 № 842 (в действующей редакции).

**Выбор официальных оппонентов и ведущей организации обосновывается** их высоким профессионализмом и компетентностью в соответствующих отраслях науки, наличием у оппонентов и сотрудников ведущей организации современных публикаций в рецензируемых журналах.

**Диссертационный совет отмечает**, что на основании выполненных соискателем исследований:

**разработана** экспериментальная методика определения температурных зависимостей теплоемкостей сополимеров на основе хитозана;

**предложены** качественные и полуколичественные зависимости термодинамических свойств сополимеров на основе хитозана от их состава;

**доказана** перспективность использования полученных термодинамических величин и зависимостей для прогнозирования свойств сополимеров на основе хитозана других составов и оптимизации технологических процессов с их участием;

новых понятий и терминов не **введено**.

**Теоретическая значимость исследования** обоснована тем, что:

**доказана** применимость классических методов химической

термодинамики к исследованию сополимеров на основе хитозана;

**применительно к проблематике диссертации результативно (эффективно, то есть с получением обладающих новизной результатов) использован комплекс современных прецизионных калориметрических методов исследования, таких как адиабатическая вакуумная и дифференциальная сканирующая калориметрия, термогравиметрия и калориметрия сгорания;**

**изложены** положения, раскрывающие причины закономерного изменения термодинамических свойств сополимеров на основе хитозана в зависимости от их состава;

**раскрыты** причины характера поведения температурных зависимостей теплоемкостей для изученного ряда соединений;

**изучены** факторы, определяющие зависимость термодинамических свойств сополимеров на основе хитозана от их состава;

**проведена модернизация** существующих математических моделей обработки экспериментальных данных о теплоемкости в области низких температур.

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

**разработаны** экспериментальные калориметрические методики определения термодинамических характеристик сополимеров на основе хитозана;

**внедрены** результаты исследований в курсы лекций для студентов, специализирующихся по кафедре физической химии Нижегородского государственного университета им. Н.И. Лобачевского;

**определены** перспективы использования значений термодинамических функций и их зависимостей от состава изученных соединений;

**создана** надежная база данных по термодинамическим и термохимическим свойствам сополимеров на основе хитозана в широком интервале температур;

**представлены** рекомендации и предложения по использованию комплекса

термодинамических данных для технологических расчетов, при планировании и проведении научных разработок синтеза, при исследовании свойств перспективных материалов на основе хитозана и его сополимеров.

**Оценка достоверности результатов исследования выявила:**

**для экспериментальных работ** использованы современные физико-химические методы исследования состава, структуры и свойств соединений;

**теория** построена на достоверных, проверяемых экспериментальных фактах и не противоречит тенденциям развития современной физико-химии полимеров;

**идея базируется** на анализе и обобщении литературных данных и на накопленном к настоящему времени в Нижегородском государственном университете им. Н.И. Лобачевского опыте работы в области химической термодинамики полимеров;

**использован** научно-обоснованный подбор объектов исследования, позволивший установить практически важные зависимости типа «свойство – состав»;

**установлено**, что полученные автором результаты систематизируют, дополняют и расширяют сведения, имеющиеся в научной литературе.

**использованы** современные калориметрические методы определения термодинамических характеристик исследованных веществ и проведена обработка результатов с учетом состава соединений.

**Личный вклад соискателя состоит** в постановке задач, подготовке литературного обзора по обозначенной проблеме, непосредственном участии и личном проведении экспериментов, физико-химическом анализе полученных результатов, их обобщении и формулировке выводов; также автор принимал личное участие в апробации результатов на конференциях различного уровня и подготовке публикаций по итогам выполненной работы.

**Диссертация охватывает основные вопросы поставленной научной задачи (проблемы) и соответствует критерию внутреннего единства, что подтверждается** наличием обоснованного и целенаправленного плана

