

«УТВЕРЖДАЮ»

Директор
Федерального государственного
бюджетного учреждения науки
Институт элементоорганических
соединений им. А.Н. Несмейнова
Российской академии наук,
член-корреспондент РАН



Грифонов А.А.

2021 г.

«10»

О Т З Ы В
ведущей организации

на диссертационную работу Горюновой Полины Евгеньевны на тему
«ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СОПОЛИМЕРОВ НА ОСНОВЕ ХИТОЗАНА», представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. – физическая химия.

Одно из перспективных направлений в современной науке о полимерах последних лет - это разработка методов получения, переработки и изучение свойств биосовместимых и биоразлагаемых полимеров. Интерес к этим объектам обусловлен необходимостью решения ряда проблем. С одной стороны, это экологические задачи по охране окружающей среды, решение которых направлено на разработку и использование полимерных материалов, подвергающихся микробиологической трансформации в безвредные для природы компоненты после завершения цикла их эксплуатации. С другой стороны, развитие биомедицинской промышленности диктует необходимость разработки методов получения и изучение свойств биосовместимых и биоразлагаемых полимеров для изготовления пленкообразующих, перевязочных, ранозаживляющих материалов, имплантов и носителей лекарственных препаратов пролонгированного действия. В связи с этим исследования, связанные с получением и изучением свойств сополимеров на основе хитозана как биосовместимого и биоразлагаемого полиаминосахарида, обладающего широким спектром биологический активности и нашедшем широкое применение в пищевой, медицинской и парфюмерной промышленности, а также термопластичного полилактида и химически, микробиологически устойчивых поликарилатов являются научно значимыми и востребованными при создании новых биокомпозитных продуктов целевого назначения. Особую ценность этим исследованиям придает то, что Россия обладает одними из крупнейших в мире источниками исходного вторичного сырья для производства хитозана из отходов

переработки морских членистоногих (крабы, креветки, криль). Однако грамотная переработка природного сырья невозможна без знания фундаментальных термохимических характеристик и температур физических переходов. В этом отношении диссертационная работа Горюновой П.Е., направленная на комплексное исследование стандартных термодинамических свойств сополимеров на основе хитозана в широком диапазоне температур, получение и анализ качественных и количественных зависимостей изменения свойств от состава и структуры этих соединений является, несомненно, актуальной.

В качестве объектов исследования были выбраны блок-сополимеры хитозана с полилактидом с содержанием полилактида 18.1, 22.5, 33.2 мол.% и привитой сополимер хитозана с поли(2-этилгексилакрилатом).

Автором четко определены основные направления исследований для достижения поставленной цели:

- экспериментальное изучение температурных зависимостей теплоёмкостей сополимеров хитозана с полилактидом и поли(2-этилгексилакрилатом) в интервале температур 6 – 350 К методом адиабатической вакуумной калориметрии и их теплофизических характеристик в области 350 – 500 К методом дифференциальной сканирующей калориметрии;

- выявление в указанной области температур возможных фазовых и физических переходов, определение и физико-химическая интерпретация их термодинамических характеристик;

- расчёт стандартных термодинамических функций: теплоёмкости, энタルпии, энтропии и функции Гиббса в области температур от $T \rightarrow 0$ до 350 К;

- определение энергии сгорания сополимеров хитозана в стеклообразном состоянии методом калориметрии сгорания при температуре $T = 298.15$ К;

- расчёт стандартных энталпий сгорания и термохимических параметров образования сополимеров на основе хитозана при $T = 298.15$ К;

- сравнительный анализ термодинамических характеристик; получение их качественных и количественных зависимостей от состава и структуры сополимера.

Диссертационная работа состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, главы с описанием полученных результатов и их обсуждением, выводов и списка цитируемой литературы. Объем диссертации составляет 152 страницы машинописного текста и включает 41 рисунок, 38 таблиц в основном тексте, а также 8 таблиц в приложении. Библиографический список содержит 184 ссылки на цитируемую литературу.

В **введении** обоснована актуальность работы, сформулированы цель, задачи исследования, научная новизна и практическая значимость работы, сформулированы положения, выносимые на защиту.

В **первой главе** диссертационной работы обобщены сведения о свойствах хитозана, композиций на его основе, блок-сополимеров хитозана, а также полилактида и его производных, нанокомпозитов на его основе, поли(2-этилгексилакрилата) и композиций на основе акриловых мономеров; приведены данные о методах синтеза и способах модификации хитозана, полилактида.

Особое внимание уделено термодинамическим и теплофизическим свойствам перечисленных выше полимеров.

В целом, литературный обзор представляется законченным разделом, который дает адекватное представление о современном состоянии проблемы и демонстрирует перспективность выбранного в диссертационной работе направления исследований.

Вторая глава включает описание применяющейся калориметрической аппаратуры (прецизионная адиабатическая вакуумная калориметрия, дифференциальная сканирующая калориметрия, калориметрия сгорания и термогравиметрический анализ), методик измерений и методов обработки полученных экспериментальных данных. В ней также приведены методики синтеза образцов, основные методы анализа их структуры и свойств, описаны полученные структурные, физико-механические и антибактериальные характеристики выбранных объектов исследования.

В третьей главе представлены результаты калориметрического изучения сополимеров: термическая стабильность, температурные зависимости теплоемкости, термодинамические характеристики выявленных физических превращений, стандартные термодинамические функции и термохимические характеристики образования. Проанализированы и обобщены зависимости термодинамических свойств сополимеров от их состава и структуры.

В ходе выполнения работы автором использован широкий ассортимент современных методов анализа, что позволило получить достаточно полную информацию о структуре и свойствах изучаемых объектов. Диссертантом выполнен большой объем экспериментальных работ, получены **новые научные результаты**:

- определен комплекс стандартных термодинамических функций, включающий энталпии, энтропии и энергии Гиббса нагревания, в области температур от $T \rightarrow 0$ до 350 К для различных физических состояний блок-сополимеров хитозана с полилактидом разного состава, сополимера хитозана с поли(2-этилгексилакрилатом);

- методом калориметрии сгорания определены энергии сгорания блок-сополимеров хитозана с полилактидом и привитого сополимера хитозана с поли(2-этилгексилакрилатом); рассчитаны стандартные термохимические характеристики их образования при $T = 298.15$ К.

- установлены практически важные зависимости «термодинамическое свойство – состав», позволяющие прогнозировать свойства еще неизученных сополимеров.

Достоверность полученных в работе научных положений и выводов подтверждается широкой их апробацией в научной литературе и выступлениях на научных и научно-практических конференциях.

Диссертация хорошо оформлена и иллюстрирована. Основные результаты работы опубликованы в 4 статьях, 3 из которых – в журналах, входящих в перечень ВАК РФ и индексируемых международными реферативно-библиографическими базами научного цитирования Web of Science и Scopus. Автореферат и публикации правильно и полно отражают основные положения и

выводы диссертационной работы. Содержание диссертации характеризуется стройностью и четкостью изложения и позволяет сделать вывод, что соискатель владеет существом исследуемой проблемы.

Несмотря на достоинства диссертационной работы Горюновой П.Е., можно сделать следующие **замечания и рекомендации**:

1. В литературном обзоре следовало бы привести известные результаты исследований теплоемкости блок-сополимеров, указав как общие закономерности изменения теплоемкости этих систем в зависимости от состава, а именно, аддитивность теплоемкости сополимеров, так и причины отклонения теплоемкости сополимеров от аддитивной схемы, в которой используются теплоемкости гомополимеров.

2. Диссертант не обосновывает выбор составов сополимеров хитозана с полилактидом.

3. Сделанное в диссертационной работе предположение (стр. 102) о том, что изменение теплоемкости блок-сополимеров хитозана и полилактида с разным содержанием последнего в интервале температур от 280 до 310 К обусловлено расстеклованием блока полилактида и β -переходом блока хитозана было бы более доказательным, если бы диссертант провела анализ зависимости первой производной теплоемкости (dC_p/dT) блок-сополимеров в этом интервале температур и использовала функцию Гаусса для разложения полученного суммарного пика на составляющие.

Сделанные замечания и рекомендации носят частный характер и не умаляют научную значимость выполненной работы.

Практическая значимость диссертационной работы определяется тем, что её основные результаты представляют собой справочные величины, которые могут быть использованы для расчета технологических и теплофизических процессов получения и переработки сополимеров хитозана, обладающих потенциалом практического применения. Полученный массив количественных экспериментальных и расчетных данных может быть использован в практике работы научных лабораторий ИВС РАН, ИСПМ РАН, ИНЭОС РАН, профильных кафедр химического и физического факультетов МГУ им. М.В.Ломоносова, РХТУ им. Д.И. Менделеева, а также в качестве иллюстраций в соответствующих разделах курса физической химии.

Представленная на рассмотрение диссертация Горюновой П.Е. является законченной квалификационной работой, выполненной с учётом современного уровня развития технических и программных средств. В ней изложены результаты экспериментального определения термодинамических свойств веществ, расчет термодинамических функций сложных систем, изучения термодинамики фазовых превращений и фазовых переходов. Диссертация охватывает основные вопросы поставленной научной задачи и соответствует критерию внутреннего единства, что подтверждается наличием основной идеиной линии, концептуальности и взаимосвязи выводов.

Представленная диссертация полностью соответствует требованиям п. 9-14 Положения ВАК «О порядке присуждения ученых степеней», утвержденного

постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. № 842, и приказа Минобрнауки России от 10 ноября 2017 г. № 1093, предъявляемым к диссертационным работам на соискание ученой степени кандидата химических наук, полностью соответствует паспорту специальности ВАК 1.4.4. – физическая химия, а ее автор, Горюнова Полина Евгеньевна, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. – физическая химия.

Диссертация Горюновой П.Е. представлена и обсуждена на объединенном семинаре лабораторий полимерных материалов и физики полимеров ФГБУН Института элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова (протокол (б/н) от 08.09.2021). Работа получила положительную оценку.

Доктор химических наук,
профессор, руководитель отдела
высокомолекулярных соединений
Федерального государственного
бюджетного учреждения науки
Институт элементоорганических
соединений им. А.Н. Несмеянова РАН (ИНЭОС РАН)

Серенко

Серенко Ольга Анатольевна

Адрес: 119991, Москва,
ул. Вавилова, 28, ИНЭОС РАН
e-mail: larina@ineos.ac.ru, o_serenko@ineos.ac.ru
тел. (499) 783-32-71



Подпись Серенко О.А заверяю.
Управляющая документацией ИНЭОС РАН

Морозова Г.Е.