

«УТВЕРЖДАЮ»

Директор

Федерального государственного
бюджетного учреждения науки
Института синтетических полимерных материалов
им. Н. С. Ениколопова Российской академии наук

чл.-корр. РАН, д.х.н.

Пономаренко С.А.

«01» октября 2024 г.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Федерального государственного бюджетного учреждения науки
Института синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова
Российской академии наук по диссертационной работе Попыриной Татьяны Николаевны
«Механохимический синтез гидрофобизированных производных хитозана и получение
материалов на их основе»

Диссертационная работа Попыриной Т.Н. «Механохимический синтез гидрофобизированных производных хитозана и получение материалов на их основе» выполнена в Институте синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН (ИСПМ РАН) в лаборатории твердофазных химических реакций (отдел биополимеров).

Тема диссертации была утверждена на заседании Ученого совета ИСПМ РАН (Протокол № 10 от 22.10.2020 г.). В диссертационной работе использованы результаты, полученные при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (Соглашение № 075-15-2020-794, темы FFSM-2021-0006 и FRES-2024-0001), а также гранта РФФИ № 19-53-45048.

Попырина Т.Н. в 2020 году окончила Московский авиационный институт (национальный исследовательский университет) (МАИ) (квалификация - магистр) по направлению подготовки 22.04.01 «Материаловедение и технологии материалов». В период подготовки диссертации являлась соискателем в ИСПМ РАН и работала в Лаборатории твердофазных химических реакций ИСПМ РАН (2019-2020 г. – инженер-исследователь, 2020 - н.вр. - младший научный сотрудник).

Научный руководитель:

Д.х.н. Демина Т.С., Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Института синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова Российской академии наук, Отдел биополимеров, старший научный сотрудник Лаборатории твердофазных химических реакций.

Диссертационная работа была заслушана на заседании Ученого совета ИСПМ РАН (протокол № 7 от 01.10.2024 г.).

На заседании присутствовало:

17 членов ученого совета (академик РАН, д.х.н. Музафаров А.М., чл.-корр. РАН, д.х.н. Пономаренко С.А., чл.-корр. РАН, д.х.н. Озерин А.Н., чл.-корр. РАН, д.х.н. Чвалун С.Н., д.х.н. Агина Е.В., д.х.н. Зезин А.А., д.х.н. Шевченко В.Г., д.х.н. Аكوпова Т.А., д.х.н. Борщев О.В., д.х.н. Лупоносов Ю.Н., д.х.н. Евтушенко Ю.М., к.х.н. Гетманова Е.В., к.х.н. Хавпачев М.А., к.х.н. Калинина А.А., к.х.н. Миленин С.А., к.ф.-м.н. Седуш Н.Г., к.х.н. Литвинов А.Е.).

7 сотрудников ИСПМ РАН: зам. дир. Горбунов О.В., к.х.н. Быкова И.В., в.н.с. Стрельцов Д.Р., н.с. Вдовиченко А.Ю., д.х.н. Демина Т.С., к.х.н. Пойманова Е.Ю., к.х.н. Городов В.В.

В ходе обсуждения диссертанту были заданы следующие вопросы:

Д.х.н., чл.-корр. РАН Чвалун С.Н.: Образцы немодифицированного хитозана и их гидрофобизированные производные растворяются в органических растворителях? Что подразумевается под степенью замещения образцов? Что вы имеете ввиду говоря «растворимые и нерастворимые фракции образцов»? Происходило ли изменение размера микрочастиц в ходе испарения растворителя из систем? В каких областях планируется применять полученные при помощи поверхностно-селективного лазерного спекания трехмерные структуры? Что подразумевается под «спеканием» микрочастиц? Их плавление? Является ли пористая структура полученных микрочастиц препятствием для спекания? Проводилось определение поверхностного натяжения полученных эмульсий? Какова степень кристалличности используемого полилактида?

К.х.н. Миленин С.А.: Возможно исследовать химическую структуру ваших производных при помощи ЯМР? Почему в результатах элементного анализа на слайде 5 разные погрешности для образцов?

Д.х.н. Борщев О.В.: На 5 слайде что значат обозначения X80, X140, X350? Каким образом подбирались соотношения компонентов для проведения механохимической обработки? Какова была концентрация используемых для фракционирования растворов, представленных на 6 слайде? Могли бы вы расшифровать аббревиатуру ПЭХ на 9 слайде? У вас приведено содержание модификаторов в смесях 3, 5 и 10 масс.%. Есть возможность проводить механохимическое модифицирование химической структуры хитозана используя большее количество модификатора?

Д.х.н., чл.-корр. РАН Пономаренко С.А.: Могли бы вы кратко сформулировать выводы по

работе? Какое отношение ваша статья, опубликованная в журнале «Journal of food science and technology», имеет к диссертационной работе?

Д.х.н. Зезин А.А.: Каким образом нормировали ИК-спектры на 6 и 7 слайдах?

Личный вклад автора

Автор диссертации принимал активное участие во всех этапах выполнения работы: от процесса выбора и формулирования темы исследования, постановки ее цели и задач, поиска и анализа литературы до интерпретации и обобщения результатов, которые отражены в подготовленных автором статьях и представлены на научных конференциях. Лично или с участием автора был проведен механохимический синтез на двухшнековом экструдере гидрофобизированных производных хитозана, охарактеризована их химическая структура, а также получен и исследован ряд материалов на их основе.

Достоверность результатов исследований

Достоверность полученных в рамках диссертационной работы результатов, обеспечивается и подтверждается использованием комплекса современных физико-химических методов анализа полимеров и сформованных на их основе материалов, а также сопоставлением и обобщением результатов, полученных с помощью различных методик. Уровень достоверности полученных результатов определяется фактом их опубликования в специализированных изданиях, обладающих строгими стандартами «слепого» рецензирования, проводимого как международными, так и отечественными специалистами.

Научная новизна

1. Впервые в условиях механохимической обработки синтезированы гидрофобизированные производные хитозана при его взаимодействии с глицидиловыми эфирами гексадекана и докозана, а также выявлены условия, позволяющие получать N-замещенные производные с суммарным содержанием заместителей 5-12 на макромолекулу хитозана со степенью полимеризации 500-2000.
2. Выявлена взаимосвязь химической структуры и растворимости производных хитозана, синтезированных путем его механохимического взаимодействия с алкилглицидиловыми эфирами.
3. Впервые изучена способность полученных алкилпроизводных к формированию пленочных материалов и показана возможность использования их в качестве наполнителя для полиолефиновых пленок.
4. Впервые выявлена взаимосвязь между химической структурой алкилированных производных хитозана, используемых в качестве эмульгаторов в дисперсионной среде,

с характеристиками микрочастиц из полилактида, формируемых методом испарения растворителя из эмульсий масло/вода.

5. Впервые показана пригодность микрочастиц из полилактида, стабилизированных гидрофобизированными производными хитозана, для формирования на их основе трёхмерных структур методом поверхностно-селективного лазерного спекания.

Практическая значимость работы:

Разработаны методы получения амфифильных хитозансодержащих систем, которые можно перерабатывать в материалы по растворным или расплавленным технологиям. Показана возможность применения гидрофобизированных производных для получения методом испарения растворителя из эмульсий масло/вода микрочастиц из полилактида, а также оценено дальнейшее применение полученных микрочастиц в качестве исходного материала для формирования на их основе трехмерных структур методом поверхностно-селективного лазерного спекания.

Соответствие специальности паспорту научной специальности

Материалы диссертации соответствуют следующим направлениям исследований паспорта научной специальности 1.4.7. «Высокомолекулярные соединения»:

4. Химические превращения полимеров – внутримолекулярные и полимераналоговые, их следствия. Химическая и физическая деструкция полимеров и композитов на их основе, старение и стабилизация полимеров и композиционных материалов.
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.
10. Решение технологических и экологических задач, связанных с первичной и вторичной переработкой полимерных материалов.

Полнота изложения материалов диссертации

Результаты работы были представлены на Пятом междисциплинарном научном форуме с международным участием «Новые материалы и перспективные технологии» (Москва, Россия, 2019); на международной научно-практической конференции «Новые полимерные композиционные материалы. Микитаевские чтения» (Эльбрус, Россия, 2019); на IV и V Национальном конгрессе по регенеративной медицине (Москва, Россия, 2019 и 2022); на XLVI, XLVII и XLVIII Международной молодёжной научной конференции «Гагаринские чтения» (Москва, Россия, 2020, 2021, 2022); на 16-ой Санкт-Петербургской конференции молодых ученых с международным участием «Современные проблемы науки о полимерах» (Санкт-Петербург, Россия, 2022); на VI Международной конференции

«Фундаментальные основы механохимических технологий» (Новосибирск, Россия, 2022); на Всероссийской конференции «Поверхностные явления в дисперсных системах» (Москва, Россия, 2023); на Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2024» (Москва, Россия, 2024); на IX Всероссийской Каргинской конференции «Полимеры-2024» (Москва, Россия, 2024).

По материалам диссертации опубликовано 9 статей и 1 принята в печать в рецензируемых журналах, рекомендованных ВАК и индексируемых в базах данных Scopus и Web of Science, а также 14 тезисов докладов.

Статьи:

1. **Popyrina T.N.** Morphology and physical-chemical properties of composite materials based on polyolefins and chitosan / T.N. Popyrina, M.A. Khavpachev, P.L. Ivanov, K.Z. Monakhova, I.O. Kuchkina, Yu.M. Evtushenko, G.P. Goncharuk, A.N. Zelenetskii // Polymer Science. Series C. – 2024. Принято к публикации.
2. **Popyrina T.N.** Polysaccharide-based films: from packaging materials to functional food / T.N. Popyrina, T.S. Demina, T.A. Akopova // Journal of Food Science and Technology. – 2023. – V. 60. – P. 2736–2747.
3. Tolstova T. Preparation and in vitro evaluation of chitosan-g-oligolactide based films and macroporous hydrogels for tissue engineering / T. Tolstova, M. Drozdova, **T. Popyrina**, D. Matveeva, T. Demina, T. Akopova, E. Andreeva, E. Markvicheva // Polymers. – 2023. – V.15. – P. 907.
4. Akopova T.A. Mechanochemical Transformations of Polysaccharides: A Systematic Review / T.A. Akopova, **T.N. Popyrina**, T.S. Demina // International Journal of Molecular Sciences. – 2022. – V. 23. – P.10458.
5. Demina T.S. Polylactide microparticles stabilized by chitosan graft-copolymer as building blocks for scaffold fabrication via surface-selective laser sintering / T.S. Demina, **T.N. Popyrina**, E.D. Minaeva, A.A. Dulyasova, S.A. Minaeva, R. Tilkin, V.I. Yusupov, C. Grandfils, T.A. Akopova, N.V. Minaev, P.S. Timashev // Journal of Materials Research. – 2022. – V. 37. – P. 933–942.
6. Demina T.S. Polysaccharides as stabilizers for polymeric microcarriers fabrication/ T.S. Demina, L.A. Kilyashova, **T.N. Popyrina**, E.A. Svidchenko, S. Bhuniya, T.A. Akopova, Ch. Grandfils // Polymers. – 2021. – V. 13. – P. 3045.
7. **Попырина Т.Н.** Влияние химической структуры сополимеров хитозана с олиголактидами на морфологию и свойства макропористых гидрогелей на их основе / Т.Н. Попырина, Е.А. Свидченко, Т.С. Демина, Т.А. Аكوпова, А.Н. Зеленецкий // Высокомолекулярные соединения Серия Б. – 2021. – Т. 6. – №5. – С. 345–353.

8. Akopova T.A. Hydrophobic modification of chitosan via reactive solvent-free extrusion / T.A. Akopova, T.S. Demina, M.A. Khavpachev, **T.N. Popyrina**, A.V. Grachev, P.L. Ivanov, A.N. Zelenetskii // Polymers. – 2021. – V.13. – P. 2807.
9. Demina T.S. Materials based on protein-contained chitosan-g-oligo-/polylactide copolymers synthesized through mechanochemical approach / T.S. Demina, **T.N. Popyrina**, A.S. Kuryanova, E.V. Istranova, C. Grandfils, P.S. Timashev, T.A. Akopova // Materials Today: Proceedings. – 2020. – V. 25. – P. 490–492.
10. Demina T.S. Chitosan-g-oligo/polylactide copolymer non-woven fibrous mats containing protein: from solid-state synthesis to electrospinning / T.S. Demina, A.S. Kuryanova, N.A. Aksenova, A.G. Shubnyy, **T.N. Popyrina**, Y.V. Sokovikov, E.V. Istranova, P.L. Ivanov, P.S. Timashev, T.A. Akopova // RSC Advances. – 2019. – V. 9. – P. 37652–37659.

По итогам заседания Ученого совета принято следующее заключение

Диссертационная работа Попыриной Т.Н. «Механохимический синтез гидрофобизированных производных хитозана и получение материалов на их основе» полностью соответствует требованиям «Положения о присуждении ученых степеней» ВАК Минобрнауки России, утвержденного постановлением Российской Федерации от 24 сентября 2013 года №842 и приказом Минобрнауки России от 10 ноября 2017 года №1083, предъявляемых к диссертационным работам на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.7. Высокомолекулярные соединения.

По итогам заседания Ученого совета было принято решение рекомендовать диссертационную работу Попыриной Т.Н. «Механохимический синтез гидрофобизированных производных хитозана и получение материалов на их основе» к защите на диссертационном совете 24.1.116.01 (Д 002.085.01) при ФГБУН ИСПМ РАН на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.7. Высокомолекулярные соединения (химические науки).

Ученый секретарь ИСПМ РАН,
К.Х.Н.

Гетманова Е.В.