

ВЫПИСКА ИЗ ПРОТОКОЛА
Заседания диссертационного совета 24.1.116.01 (Д 002.085.01)
На базе ФГБУН Института синтетических полимерных материалов
им. Н. С. Ениколопова
Российской академии наук

от 24 октября 2024 года № 10

ПРЕДСЕДАТЕЛЬ – д.х.н., член-корр. РАН, А.Н. Озерин
УЧЕНЫЙ СЕКРЕТАРЬ – д.х.н. О.В. Борщев

ПОВЕСТКА ДНЯ

1. Прием к защите диссертации диссертации О.С. Базановой на тему:
«Перфторированные сульфосодержащие диацилпероксиды для синтеза
фторсодержащих полимеров», представленной на соискание ученой степени
кандидата химических наук по специальности 1.4.7 – Высокомолекулярные
соединения, химические науки.
2. Прием к защите диссертации диссертации Т.Н. Попыриной на тему:
«Механохимический синтез гидрофобизированных производных хитозана и
получение материалов на их основе», представленной на соискание ученой степени
кандидата химических наук по специальности 1.4.7 – Высокомолекулярные
соединения, химические науки.

ПРЕДСЕДАТЕЛЬ:

На основании явочного листа на заседании присутствуют 13 членов диссовета из 18.

Озерин А.Н.	д.х.н., чл.-корр. РАН	02.00.06
Борщев О.В.	д.х.н.	1.4.7
Акопова Т.А.	д.х.н.	02.00.06
Агина Е.В.	д.х.н.	02.00.06
Евтушенко Ю.М.	д.х.н.	02.00.06
Зезин А.А.	д.х.н.	02.00.06
Зеленецкий А.А.	д.х.н.	02.00.06
Кузнецов А.А.	д.х.н.	02.00.06
Пономаренко С.А.	д.х.н., чл.-корр. РАН	02.00.06
Серенко О.А.	д.х.н.	02.00.06
Сергеев В.Г.	д.х.н.	02.00.06
Чвалун С.Н.	д.х.н.	02.00.06
Шевченко В.Г.	д.х.н.	02.00.06

Необходимый кворум есть.

Экспертная комиссия в составе д.х.н. Евтушенко Юрия Михайловича, д.х.н. Зезина
Алексея Александровича, д.х.н. Шевченко Виталия Георгиевича, утвержденная решением
Диссертационного совета 24.1.116.01 (Д 002.085.01) № 9 от 17 октября 2024 г.,
ознакомилась с диссертацией Попыриной Татьяны Николаевны на тему

«Механохимический синтез гидрофобизированных производных хитозана и получение материалов на их основе».

По результатам рассмотрения диссертации «Механохимический синтез гидрофобизированных производных хитозана и получение материалов на их основе» принято следующее заключение:

Диссертационная работа Попыриной Татьяны Николаевны посвящена синтезу гидрофобизированных производных хитозана методом механохимической обработки, а также исследованию влияния химической структуры полученных производных на возможность формования, морфологию и свойства материалов различной формы. **Главным результатом работы** являются гидрофобизированные производные хитозана, полученные автором с использованием механохимического подхода путем его взаимодействия с глицидиловыми эфирами гексадекана и докозана, олиголактидом и коллагеном. Исследовано влияние химической структуры полученных производных на возможность формования, морфологию и свойства материалов различной формы. Впервые с помощью механохимического подхода синтезированы алкилированные производные хитозана с глицидиловыми эфирами алканов разной длины цепи. Определены условия синтеза и количество модификаторов в системах для получения алкилированных производных со степенью замещения аминогрупп 0.006-0.19. Выявлено, что модификатор с меньшей длиной цепи (C16) имеет большую реакционную способность. Показано, что прививка гидрофобных фрагментов на хитозан ведет к изменению поведения макромолекул производных в растворах – наблюдается рост гидродинамического размера ассоциатов по сравнению с образцами немодифицированного хитозана. Установлено, что введение гидрофобных фрагментов приводит к гетерогенной морфологии пленочных материалов и изменению их механических свойств. Показана возможность получения наполненных механохимически модифицированным хитозаном материалов (пленки и микроволокнистые материалы) на основе синтетических полимеров (полиэтилен, полилактид) с использованием различных технологий. Установлено влияние химической структуры на эмульгирующую способность гидрофобизированных производных и оценена возможность их использования для стабилизации границы раздела фаз масло/вода в ходе получения эмульсий, в том числе в процессе получения микрочастиц из полилактида методом испарения растворителя из эмульсий. Обнаружено, что применение гидрофобизированных производных во всех случаях является более эффективным для стабилизации границы раздела фаз по сравнению с образцами немодифицированного хитозана. Подтверждена возможность использования сферических полимерных микрочастиц, полученных методом испарения растворителя из эмульсий масло/вода, стабилизированных гидрофобизированными производными хитозана, в качестве исходных компонентов для поверхностно-селективного лазерного спекания.

Актуальность работы

Полимеры природного происхождения, в т.ч. полисахариды, и материалы на их основе получили широкое применение во многих областях благодаря разнообразию физико-химических свойств, биосовместимости и способности к биodeградации. Хитозан, представляющий собой продукт деацетилирования хитина – второго по

распространенности в природе полисахарида после целлюлозы, является одним из перспективных с практической точки зрения полимеров. Наличие в его химической структуре реакционноспособных аминных и гидроксильных групп позволяет получать на его основе производные, используя различные функциональные заместители (сульфо-, карбоксиметил-, аллил-, сукцинил- и другие группы). Модифицирование химической структуры хитозана открывает ряд новых возможностей как с технологической точки зрения – для расширения способностей к формированию хитозансодержащих материалов, так и для получения материалов с требуемыми свойствами.

Одним из возможных и перспективных способов модифицирования химической структуры хитозана является прививка на него гидрофобных фрагментов различной длины, что позволит синтезировать его производные с амфифильными свойствами и повышенным сродством к гидрофобным синтетическим полимерам. Однако, модифицирование хитозана растворными методами сложный процесс, который ограничен трудностью подбора совместных растворителей и низкой концентрацией полимера в растворе, требует нескольких этапов синтеза и трудоемкой очистки из-за применения катализаторов и токсичных растворителей. Также при проведении синтеза в растворе сложно обеспечить достаточную степень полимеризации привитых цепей и высокую производительность процессов. Безопасной и экономически целесообразной альтернативой растворным технологиям является механохимическое модифицирование химической структуры хитозана в условиях реакционного смешения твердых компонентов под действием давления и сдвиговых напряжений в экструдере. Механохимический подход отличается простотой проведения процесса и позволяет избежать применения растворителей и катализаторов, что благоприятно для экологии и безопасно для последующего применения материалов в медицине или пищевой промышленности. Кроме этого, с помощью механохимической обработки можно достигать высоких степеней замещения и прививки гидрофобных фрагментов на хитозан, а также изменять растворимость получаемых производных в разных средах благодаря возможности регулирования длины привитых цепей.

Таким образом, изучение возможностей применения механохимического подхода к модифицированию химической структуры хитозана с целью получения его гидрофобизированных производных, является актуальной задачей. Успешное решение этой задачи позволит получать экологичные материалы широкого спектра применения с ценными практически важными свойствами. В связи с этим диссертационное исследование Попыриной Т.Н., направленное на решение этих задач, является безусловно актуальным.

Цель диссертационной работы Попыриной Т.Н. заключается в исследовании закономерностей процесса синтеза гидрофобизированных производных хитозана путем механохимической обработки твердых смесей хитозана с глицидиловыми эфирами гексадекана и докозана, олиголактидом и коллагеном, а также в исследовании влияния химической структуры полученных производных на возможность формирования, морфологию и свойства материалов различной формы.

Научная новизна полученных результатов. 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. Установлена взаимосвязь химической структуры и растворимости производных хитозана, синтезированных путем его механохимического взаимодействия с алкилглицидиловыми эфирами. Впервые изучена способность полученных алкилпроизводных к формированию пленочных материалов, а также показана возможность использования их в качестве наполнителя для полиолефиновых пленок. 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. Впервые показана пригодность микрочастиц из полилактида, стабилизированных гидрофобизированными производными хитозана, для формирования на их основе трехмерных структур методом поверхностно-селективного лазерного спекания.

Теоретическая и практическая значимость работы. Теоретическая значимость работы заключается в том, что автором установлены закономерности влияния структуры хитозана и его производных на возможности формирования, химический состав, морфологию и свойства поверхности материалов на их основе.

Практическая значимость работы заключается в том, что диссертантом разработаны методы получения амфифильных хитозансодержащих систем, которые впоследствии можно перерабатывать в материалы по растворным или расплавленным технологиям, применение которых невозможно или затруднительно для исходного биополимера. Показана возможность применения синтезированных производных для получения методом испарения растворителя из эмульсий масло/вода микрочастиц из полилактида, оценено дальнейшее применение полученных микрочастиц в качестве исходного материала для формирования на их основе трехмерных структур методом поверхностно-селективного лазерного спекания.

Комиссия отмечает, что диссертация Попыриной Т.Н. соответствует пунктам 4, 9 и 10 паспорта научной специальности 1.4.7 – «Высокомолекулярные соединения» и отрасли науки – химические. Результаты работы были опубликованы в виде 9 статей в рецензируемых журналах, рекомендованных ВАК и индексируемых в базах данных Scopus и Web of Science. Материалы работы также были представлены в виде 14 докладов (устных и стендовых) на 12 всероссийских и международных конференциях.

В публикациях и докладах диссертанта подробно изложены основные положения и содержание проведенных теоретических и экспериментальных исследований. Это полностью соответствует требованиям пп. 9-14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства РФ №842 от 24.09.2013г. (с изменениями и дополнениями, внесенными Постановлением Правительства Российской Федерации на текущую дату), предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук.

Заключение

В представленном виде диссертация Попыриной Т.Н. соответствует требованиям ВАК и может быть принята к защите Диссертационным советом 24.1.116.01 (Д

002.085.01) на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Института синтетических полимерных материалов им. Н. С. Ениколопова» Российской академии наук (ИСПМ РАН).

Постановили:

1. Принять к защите диссертационную работу Попыриной Т.Н. на тему «Механохимический синтез гидрофобизированных производных хитозана и получение материалов на их основе», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.7 – высокомолекулярные соединения.

2. Утвердить в качестве официальных оппонентов:

Критченкова Андрея Сергеевича, доктора химических наук, профессора департамента экологии человека и биоэлементологии института экологии Российского университета дружбы народов имени Патриса Лумумбы (РУДН), г. Москва.

Дебердеева Тимура Рустамовича, доктора технических наук, профессора, генерального директора ООО «Завод пластиковых деталей», г. Калининград.

3. Утвердить в качестве ведущей организации Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии твердого тела и механохимии Сибирского отделения Российской академии наук (ИХТТМ СО РАН), г. Новосибирск.

4. Назначить срок защиты – 26 декабря 2024 года.

5. Утвердить список рассылки автореферата.

6. Разрешить печать автореферата в количестве 120 экземпляров.

Открытым голосованием решение диссертационного совета принимается единогласно.

Председатель диссертационного
совета 24.1.116.01 (Д 002.085.01),
д.х.н., член-корр. РАН



А.Н. Озерин

Ученый секретарь, д.х.н.

О.В. Борщев