

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу Попыриной Татьяны Николаевны «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»

Диссертационная работа Попыриной Татьяны Николаевны посвящена механохимическому синтезу и изучению свойств новых гидрофобизированных производных хитозана и материалов широкого назначения на их основе. Объектами исследования являются продукты взаимодействия хитозана с алкилглицидиловыми эфирами разной длины, олиголактидом и коллагеном, из которых получены различные формы образцов для исследования: пленки, в том числе наполненные, микроволокна, эмульсии, микрочастицы.

Актуальность исследования.

Развитие и расширение областей применения экологически чистых подходов к синтезу и модификации полимеров является одними из актуальных направлений развития химии полимеров. В связи с этим, изучение возможностей применения механохимического подхода к модифицированию химической структуры хитозана с целью получения его гидрофобизированных производных, является **актуальной задачей**, успешное решение которой позволит получить экологичные материалы широкого спектра применения.

Научная новизна диссертации заключается в использовании метода механохимического синтеза для проведения сложных с точки зрения химии ВМС реакций модификации хитозана, установления взаимосвязи структуры и свойств получаемых соединений, и оценка применимости их в различных направлениях, в том числе медицинских.

Теоретическая значимость.

Во многом повторяет научную новизну и заключается в выявлении основных закономерностей механохимического синтеза алкилированных производных хитозана. Установлении закономерностей влияния химической структуры хитозана и его производных на химический состав, морфологию и свойства поверхности материалов на их основе

Практическая значимость.

Заключается в разработке методов получения амфифильных хитозансодержащих систем, с применением метода механохимического воздействия. Одностадийный метод твердофазного реакционного смешения в экструдере является эффективным практическим решением, позволяющим уйти от растворной технологии и связанной с ней многостадийности. Получаемые материалы можно перерабатывать в материалы по растворным или расплавленным технологиям.

Степень обоснованности и достоверности научных положений, выводов и рекомендаций, изложенных в диссертации, обеспечена применением научно-обоснованных методов, аттестованных методик исследований, государственных стандартов и современных средств измерения, использованием современных литературных источников. Научные положения, выводы и рекомендации, сформулированные в диссертации, подкреплены фактическими данными и наглядно представлены в приведенных таблицах и на рисунках.

Достоверность полученных результатов диссертации базируется на логичном, методически-обоснованном подходе к постановке и решению задач, а также успешном достижении цели исследования.

Диссертационная работа Т.Н. Попыриной изложена на 129 страницах, содержит 64 рисунка и 14 таблиц, построена традиционно, состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, результатов и их обсуждений, выводов, благодарностей, списка

используемых сокращений и списка литературы объемом 145 наименований. Диссертация является законченным научным исследованием, выполненным автором самостоятельно или при участии от обозначения цели и задач до разработки методик проведения экспериментов, их реализации, интерпретации данных, написания научных трудов, обсуждения полученных результатов и формулирования выводов. Автореферат и публикации диссертации полностью отражают содержание диссертационной работы.

Во введении представлены цели и задачи исследования, сформулирована актуальность темы исследования, рассмотрена научная новизна и практическая значимость работы, представлены основные положения, выносимые на защиту и публикации по теме диссертационной работы.

Глава 1 содержит обзор литературы по теме диссертации, проведен анализ публикаций в области механохимического синтеза. В первом разделе рассматриваются ключевые закономерности механохимического взаимодействия, подробно рассмотрены варианты аппаратурной реализации процесса. Во втором разделе подробно рассмотрены хитозан и его производные, а в третьем разделе их применение.

Глава 2 содержит характеристики основных применяемых материалов, оборудования для механохимического синтеза, описания основных объектов и методов исследования. и методов состоит из четырех разделов и содержит в себе описание основных объектов исследования, способов их получения и методов исследования. Наряду с классическими и простыми методами исследования представлены и высокотехнологические методики, такие как ДСК, ТГА, ДЛС, элементный анализ и пр. Методики описаны корректно и достаточно подробно для надежного повторного воспроизведения экспериментов.

В Главе 3 содержатся основные результаты проведённых исследований.

В первом разделе рассмотрен механохимический синтез гидрофобизированных производных хитозана: алкилированных и одного ацилированного. Этот раздел главы 3 занимает важное положение в структуре обсуждения результатов, отражая возможности регулирования свойств производных хитозана при изменении длины и природы привитой цепи, что требуется для последующего рассмотрения закономерностей формирования материалов из этих полимеров в последующих разделах обсуждения результатов. Материал в них сгруппирован в соответствии с типом получаемых полимерных материалов и используемых методов формирования. Подробно описано формирование пяти типов материалов:

- пленочных материалов, в т.ч. наполненных;
- нетканых микроволокнистых материалов;
- прямых эмульсий «масло-вода»;
- сферических микрочастиц, содержащих хитозан, его гидрофобизированные производные;
- трехмерных структур, сформированных методом поверхностно-селективного лазерного спекания из полимерных микрочастиц, стабилизированных хитозаном и его производными.

Особое внимание уделено способам получения этих материалов с использованием хитозана и его гидрофобизированных производных, закономерностям и свойствам получаемых продуктов. Показана возможность регулирования желаемых свойств и перерабатываемости путем модификации состава и химического строения производных. Разделы со 2 по 4 устанавливают ценные взаимосвязи между строением, структурой, свойствами, составом полученных производных, описанных в разделе 1 с их перерабатываемостью. Описанные в этих разделах

закономерности представляют значительный интерес в качестве рекомендаций для последующей разработки нового поколения материалов на основе производных хитозана и его гидрофобизированных производных за счет реализации синергетического подхода к оптимизации свойств.

Выводы по диссертационной работе, сформулированные Т.Н. Попыриной, подтверждены использованием комплекса современных физико-химических методов адекватных поставленным задачам, согласуются с экспериментальными данными и сведениями из оригинальной и обзорной литературы, внутренне непротиворечивы и достоверны.

Характеризуя диссертацию в целом, необходимо отметить ее комплексный характер, логическую целостность, завершенность с позиции соответствия обозначенной цели, полученных результатов и сформулированных выводов. Таким образом, Т.Н. Попыриной удалось не только описать принципы получения, основные свойства и направления применения новых композитов, но и установить ряд ценных взаимосвязей, позволяющих прогнозировать и направленно регулировать структуру и свойства материалов.

Диссертационная работа выполнена на высоком методологическом уровне с привлечением современных методов физико-химического анализа. Объем и количество проведенных экспериментов достаточны для проведения корректных исследований и получения результатов, достоверность которых подтверждается воспроизводимостью и согласованностью полученных результатов с использованием различных методов.

Соискателем был выполнен большой объем исследований, представляющих теоретический и прикладной интерес в области химии

высокомолекулярных соединений. Полученные результаты являются достоверными, а выводы – обоснованными.

Результаты диссертационной работы Т.Н. Попыриной широко обсуждались на международных и всероссийских научных конференциях и симпозиумах. Результаты диссертационной работы Т.Н. Попыриной опубликованы в 9 статьях, еще 1 находится в печати, в журналах перечня ВАК, в том числе входящих в базы данных Scopus и Web of Science, что значительно превосходит минимальные требования, установленные для кандидатских диссертаций. Диссертация прошла апробацию, а материалы были обсуждены на многочисленных всероссийских и международных конференциях и симпозиумах.

По содержанию и оформлению диссертации можно сделать следующие замечания:

1. Говорить о полностью проработанном технологическом процессе для получения модифицированных хитозанов на основании анализа предлагаемого режима приготовления материала достаточно преждевременно, считаю время пребывания 3-5 минут, и число циклов 3 на двухшнековом экструдере с соотношением им L/D 40 не технологичным, при этом не рассматривается изменение геометрии шнеков и их влияние на эффективность процесса.

2. Повсеместное употребление термина со-экструдирование считаю неуместным, т.к. этот технологический термин в корне не применим к рассматриваемому процессу химической модификации. Кроме того, ряд терминов и выводов по тексту диссертации имеют достаточно дискуссионный характер.

3. С. 85 говорить об отсутствии изменения химической структуры при сшивке, даже без добавления сшивающих агентов не корректно. Описания процесса обработки не представлено, так же, как и оценки степени сшивки, приводится только ссылка на литературу. Вывод

«...Вероятнее всего, образующиеся хромофорные группы связаны с термоокислением и появлением системы сопряженных связей..» (с. 86) считаю для системы полисахаридов крайне не корректным.

4. С. 87 «...Термическая обработка привела к потере массы пленок после обработки.....» условия и продолжительность процесса не описаны.

5. Рассмотрение зависимости, представленной на рис. 3.3.2 считаю не корректным, т.к. при изменении доли наполнителя, особенно при увеличении его содержания если рассматривать наполнительно как дисперсные (условно сферические), то толщины слоев полимера (ПЭНД) между соседними частицами наполнителя будут совершенно разными, а кроме того, степень кристалличности и размеры кристаллитов ПЭНД будут кардинально отличаться.

6. Представление автора «...После выбора оптимальных параметров спекания были изготовлены и исследованы при помощи СЭМ трехмерные структуры на основе микрочастиц....» считаю не корректным. Данные в работе не приведены, а мощность излучения и время воздействия существенно влияют не только на морфологию поверхности, прочностные характеристики изделия, скорость процесса изготовления изделия, что в конечном счете может сказаться на целесообразности применения материала.

Указанные замечания не носят принципиального характера и не влияют на общую положительную оценку работы.

Заключение

Диссертационная работа Попыриной Татьяны Николаевны «Механохимический синтез гидрофобизированных производных хитозана и получение материалов на их основе» по актуальности, научной новизне и практической значимости результатов исследований, а также уровню, объему и содержанию проведенных исследований является законченной

научно-квалификационной работой, содержащей решение актуальной научно-практической задачи по разработке способов получения гидрофобизированных производных хитозана и их использованию как непосредственно для получения пленочных материалов и микроволокон, так и в качестве эмульгатора суспензий и при получении микрочастиц.

Диссертационная работа «Механохимический синтез гидрофобизированных производных хитозана и получение материалов на их основе» по актуальности, научной новизне и практической значимости полученных результатов соответствует критериям, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук, «Положению о присуждении ученых степеней» утвержденному постановлением № 842 Правительства РФ от 24.09. 2013 г. в актуальной редакции, соответствует паспорту специальности 1.4.7. – Высокомолекулярные соединения: пп. 1, 2, 3, 4, 7, 9, а ее автор – Попырина Татьяна Николаевна – заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.7. – Высокомолекулярные соединения.

Официальный оппонент:

Доктор технических наук (05.17.06 - Технология и переработка полимеров и композитов), профессор, генеральный директор ООО «Завод пластиковых деталей»



/ Дебердеев Тимур Рустамович
06.12.24.

Общество с ограниченной ответственностью «Завод пластиковых деталей»

Адрес: 236013, г. Калининград, ул. Алтайская 1-я, д. 29

E-mail: deberdeev@mail.ru, deberdeevtr@kld.avtotor.ru

тел.: +7(987) 231-42-49