

МИНОБРАЗОВАНИЯ РОССИИ
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ

ИНСТИТУТ ХИМИИ ТВЕРДОГО
ТЕЛА И МЕХАНОХИМИИ
СИБИРСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ
РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК
(ИХТТМ СО РАН)

ул. Кутателадзе, д. 18, Новосибирск, 630090
Телефон (383) 332-40-02, факс (383) 332-28-47
E-mail: secretary@solid.nsc.ru, <http://www.solid.nsc.ru>
ОКПО 03534021, ОГРН 1025403647972,
ИНН/КПП 5406015261/540801001

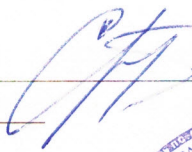
06.12.2024 № 15333-62-03/261

На № _____ от _____

отзыв ведущей организации

«УТВЕРЖДАЮ»

зам. директора по науке
ИХТТМ СО РАН
к.х.н. Титков А.И.



“ 06 ”
20 24 г.
М.П.



ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

на диссертационную работу Попыриной Татьяны Николаевны «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

Диссертационная работа Попыриной Татьяны Николаевны посвящена исследованию механохимического модифицирования природного полисахарида хитозана для регулирования его химической структуры и обеспечения возможности формирования на его основе различных форм материалов широкого спектра применения. Хитозан, как природный полисахарид, обладает набором ценных свойств, а его химическая структура, богатая функциональными группами, позволяет получать на его основе ряд производных, пригодных для применения в полимерной и пищевой промышленности, биомедицине и фармацевтике. Механохимия, в свою очередь, является одним из перспективных способов модифицирования химической структуры данного полисахарида ввиду отсутствия в ходе синтеза токсичных растворителей и катализаторов, что позволяет сохранить свойства хитозана и его производных, а также обеспечивает им экологичность, что отвечает современным требованиям развития полимерной химии в области разработки экологически чистых подходов к синтезу и модифицированию полимеров. Поэтому **актуальность** темы представленной диссертационной работы Т.Н. Попыриной не вызывает никаких сомнений.

Содержание работы. Диссертация изложена на 129 страницах и состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, результатов и их обсуждения, выводов, списка сокращений, списка литературы, включающего 145 наименований.

Во *Введении* дано обоснование актуальности темы диссертации, сформулированы цель и основные задачи работы, научная новизна, теоретическая и практическая значимость работы, положения, выносимые на защиту диссертации.

В *первой главе* (обзор литературы) представлен анализ публикаций по теме диссертации. В обзоре рассмотрены основные закономерности механохимического модифицирования различных соединений. При этом, особый акцент сделан на исследованиях, касающихся механохимических преобразований полисахаридов, в частности хитозана. Кроме этого, рассмотрены технологии получения различных форм материалов на основе хитозана и приведен обзор основных областей их применения. Несмотря на то, что обзор включает довольно широкий круг проблем, связанных с диссертационной работой, каждая его часть содержит лаконичное и достаточно ясное изложение вопроса.

Вторая глава включает подробное описание методики твердофазного механохимического синтеза гидрофобизированных производных хитозана с разной длиной привитых фрагментов – алкилированных и ацилированного, представлены их характеристики. Описаны также способы формования различных хитозансодержащих материалов: пленок, микроволокнистых материалов, эмульсий, микрочастиц и трехмерных структур. Представлены методы химического анализа полученных производных – потенциометрическое титрование, элементный анализ, ИК-спектроскопия. Описаны физико-химические методы исследования полученных в ходе работы образцов: УФ-спектроскопия, световая, флуоресцентная и сканирующая электронная микроскопии, ДЛС, методы определения механических свойств полимерных материалов, ДСК и ТГА.

В *третьей главе* в четырех разделах представлены результаты исследований, анализ и обсуждение полученных результатов:

- Механохимический синтез гидрофобизированных производных хитозана;
- Пленки на основе хитозана и его гидрофобизированных производных;
- Материалы, наполненные гидрофобизированными производными хитозана;
- Применение хитозана и его гидрофобизированных производных для стабилизации эмульсий и получения материалов, сформированных из эмульсий.

Научная новизна. Необходимо отметить, что основные результаты диссертационной работы получены впервые. Несомненным и главным достижением Т.Н. Попыриной является то, что ей удалось в условиях механохимической обработки синтезировать гидрофобизированные производные хитозана при его взаимодействии с глицидиловыми эфи-

рами гексадекана и докозана и выявить условия, позволяющие получать N-замещенные производные с суммарным содержанием заместителей 5-12 на макромолекулу хитозана со степенью полимеризации 500-2000.

В диссертации установлена взаимосвязь химической структуры и растворимости производных хитозана, синтезированных путем его механохимического взаимодействия с алкилглицеридовыми эфирами. Кроме этого, была показана возможность использования полученных производных в качестве наполнителя для двух типов синтетических материалов, а также оценено влияние химической структуры производных хитозана на их свойства.

Кроме вышеперечисленного, также выявлена взаимосвязь между химической структурой хитозана/его алкилированных производных и характеристиками микрочастиц из полилактида, формируемыми методом испарения растворителя из эмульсий масло/вода, стабилизированных производными хитозана, а также показана пригодность полученных микрочастиц для формирования на их основе трехмерных структур методом поверхностно-селективного лазерного спекания.

Очевидна и **теоретическая значимость** результатов, полученных в работе Т.Н.Попыриной. Это относится к таким результатам, как: выявление основных закономерностей механохимического синтеза алкилированных производных хитозана; установление закономерности влияния химической структуры хитозана и его производных на химический состав, морфологию и свойства поверхности материалов на их основе.

Новыми и важными для практического применения стала разработка методов получения амфифильных хитозансодержащих систем, которые можно перерабатывать в материалы по растворным или расплавленным технологиям. Не менее важными стали обнаруженная в ходе исследований возможность применения гидрофобизированных производных для получения методом испарения растворителя из эмульсий масло/вода микрочастиц из полилактида, а также проведенная оценка дальнейшего применения полученных микрочастиц в качестве исходного материала для формирования на их основе трехмерных структур методом поверхностно-селективного лазерного спекания.

Достоверность основных результатов работы обеспечивается и подтверждается использованием комплекса современных физико-химических методов анализа полимеров и сформированных 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. Поэтому достоверность вышеприведен-

ных научных положений, сформулированных Т.Н. Попыриной в диссертации, не вызывает сомнений.

Подтверждение основных результатов диссертации в опубликованных работах. Основное содержание диссертации изложено в 9 статьях, еще 1 находится в печати в рецензируемых Web of Science отечественных и международных зарубежных изданиях, в том числе в изданиях, входящих в первый квартиль (Q1, SJR), и апробировано на российских и международных конференциях, по результатам выступления на которых опубликованы тезисы 14 докладов. Публикации вместе с авторефератом полностью отражают содержание диссертации Попыриной Т.Н.

По работе имеются следующие замечания:

1. Не совсем понятно, чем объясняется выбор модификаторов, в частности глицидиловых эфиров, данной информации не хватает в диссертации.
2. Использование метода элементного анализа для оценки степени замещения аминокрупп вызывает вопрос. Взаимодействие аминокруппы хитозана и глицидиловой группы модификатора происходит по механизму присоединения, поэтому основные химические элементы (C, H, N) в продукте реакции должны остаться в том же количестве и соотношении, что и в смеси реагентов. Как по этим данным можно судить именно о замещении?
3. В ходе диссертационной работы доказано, что удалось провести модификацию химической структуры хитозана. Однако, в тоже время установлено, что прочность пленок на основе алкилированных производных хитозана несколько снижается по сравнению с пленками на основе немодифицированного хитозана. Это основная проблема в реальном секторе промышленности. Следовательно, механические свойства пленок неудовлетворительны, и главный вопрос остается открытым: есть ли какие-либо идеи о том, как улучшить механические свойства пленок, изготовленных из образцов алкилпроизводных хитозана?
4. В диссертационной работе исследована растворимость хитозана и полученных производных в водном растворе уксусной кислоты и дихлорметане. Почему не рассматривались другие растворители?
5. В автореферате в материалах Таблиц 1 и 2, а также на рис.2 желательно привести данные для исходного хитозана.

Однако указанные замечания не снижают фундаментальной ценности диссертационной работы, которая заслуживает весьма высокой оценки. По актуальности, новизне, теоретической и практической значимости работа Попыриной Татьяны Николаевны явля-

ется завершенным научным исследованием, отвечающим всем требованиям, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук в соответствии с пп. 9-14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного правительством РФ от 24 сентября 2013 года №842 в актуальной редакции. Содержание работы соответствует пп. 4, 9 и 10 паспорта специальности 1.4.7 - Высокомолекулярные соединения, а ее автор – Попырина Татьяна Николаевна заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.7 - Высокомолекулярные соединения.

Отзыв заслушан и обсужден на расширенном научном семинаре группы механохимии биологически активных веществ ИХТТМ СО РАН от 06.11.2024 г., протокол № 12.

Отзыв подготовил:

Душкин Александр Валерьевич

06.12.2024

Доктор химических наук (специальность 2.6.10 – технология органических веществ)

Место работы: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии твердого тела и механохимии Сибирского отделения Российской академии наук (ИХТТМ СО РАН)

Должность: руководитель группы механохимии биологически активных веществ ИХТТМ СО РАН

Контактные данные: +7 (383) 233-24-10 доб. 1106, Dushkin@solid.nsc.ru

Сайт организации: <http://www.solid.nsc.ru/>

Электронная почта организации: secretary@solid.nsc.ru

Почтовый адрес: г. Новосибирск, 630090, улица Кутателадзе, дом 18

Подпись Душкина А.В. заверяю

Ученый секретарь ИХТТМ СО РАН



Шахтшнейдер Т.П.