

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА 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
ПО ДИССЕРТАЦИИ НА СОИСКАНИЕ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ
КАНДИДАТА ХИМИЧЕСКИХ НАУК

аттестационное дело № _____

решение диссертационного совета от «26» декабря 2024 г. № 14

О присуждении Попыриной Татьяне Николаевне, гражданке РФ, ученой степени кандидата химических наук.

Диссертация «Механохимический синтез гидрофобизированных производных хитозана и получение материалов на их основе» по специальности 1.4.7 – «Высокомолекулярные соединения» принята к защите 24 октября 2024 года, протокол № 10, 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), 117393 г., Москва, ул. Профсоюзная, 70, (приказ Минобрнауки №75/нк от 15 февраля 2013 года).

Соискатель Попырина Татьяна Николаевна, 1995 года рождения, в 2020 г. окончила Московский авиационный институт (МАИ), г. Москва по специальности 22.04.01 «Материаловедение и технологии материалов». С сентября 2020 г. является соискателем по направлению подготовки 04.00.00 – «Химия» по специальности 02.00.06 – «Высокомолекулярные соединения» в лаборатории твердофазных химических реакций ИСПМ РАН. Кандидатский минимум был сдан в 2022-2023 годах. В настоящее время работает в должности младшего научного сотрудника отдела биополимеров, лаборатории твердофазных химических реакций ИСПМ РАН.

Диссертационная работа выполнена в лаборатории твердофазных химических реакций (отдел биополимеров) ИСПМ РАН, была рекомендована к защите на заседании Ученого совета ИСПМ РАН 01 октября 2024 г., протокол № 7.

Научный руководитель – **Демина Татьяна Сергеевна**, доктор химических наук, старший научный сотрудник лаборатории твердофазных химических реакций ИСПМ РАН, г. Москва.

Официальные оппоненты:

Критченков Андрей Сергеевич, доктор химических наук, профессор департамента экологии человека и биоэлементологии Института экологии РУДН, г. Москва.

Дебердеев Тимур Рустамович, доктор технических наук, профессор, генеральный директор ООО «Завод пластиковых деталей», г. Калининград.

Официальные оппоненты дали положительные отзывы на диссертацию.

Ведущая организация:

Ведущая организация Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии твердого тела и механохимии Сибирского отделения Российской академии наук (ИХТТМ СО РАН), в своем положительном отзыве, составленном д.х.н., руководителем группы механохимии биологически активных веществ, Душкиным Александром Валерьевичем, и утвержденном заместителем директора по науке ИХТТМ СО РАН, к.х.н. Титковым Александром Игоревичем, отмечает актуальность диссертационной работы Попыриной Т.Н., посвященной исследованию механохимического модифицирования природного полисахарида хитозана для регулирования его химической структуры и обеспечению возможности формирования на его основе различных форм материалов широкого спектра применения.

Научная новизна диссертационной работы Попыриной Т.Н. заключается в том, что автору удалось в условиях механохимической обработки синтезировать гидрофобизированные производные хитозана при его взаимодействии с глицидиловыми эфирами 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 алкилглицидиловыми 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 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. Поэтому достоверность вышеприведенных 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 журналах перечня ВАК, в том числе входящих в базы данных Scopus и Web of Science, 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 Т.Н. Попыриной.

По диссертационной 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 аминогрупп вызывает вопрос. Взаимодействие аминогруппы 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 является 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.

На автореферат диссертации поступило 6 отзывов.

1. Отзыв д.х.н., профессора, заведующего кафедрой «Промышленный дизайн, технология упаковки и экспертиза» ФГБОУ ВО «Российский биотехнологический университет», Кириш Ирины Анатольевны, положительный. Содержит следующие замечания:

- 1) В разделе «Методология и методы исследования» использование аббревиатуры «ДЛС» вместо «динамическое светорассеяние» является некорректным прямым переводом с английского. Там же автор упоминает «методы определения механических свойств полимерных материалов», тогда как, судя по автореферату, метод был всего один – одноосное растяжение.

- 2) На стр. 9 автореферата автор пишет, что «химическую структуру продуктов исследовали при помощи элементного анализа», что также не совсем корректно.

2. Отзыв к.х.н., старшего научного сотрудника, заведующего лабораторией физико-химии полимерных композитных материалов ФГБУН Института химии твердого тела и механохимии Сибирского отделения Российской академии наук (ИХТТМ СО РАН), Ломовского Игоря Олеговича, положительный. Содержит следующие вопросы:

- 1) Почему несмотря на явную практическую значимость в автореферате не приводятся сведения о патентовании?
- 2) Насколько серьезно условия кондиционирования исходного сырья, в частности, содержание влаги влияют на успешность осуществления твердофазного синтеза?

3. Отзыв к.ф.-м.н., доцента научно-образовательного центра Б.П. Вейнберга, исполняющего обязанности руководителя лаборатории плазменных гибридных систем Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский Томский политехнический университет», Твердохлебова Сергея Ивановича, положительный, содержит замечания:

1) В автореферате однозначно не обосновано, почему «одним из перспективных способов модифицирования химической структуры хитозана является прививка на него гидрофобных фрагментов различной длины»?

2) Из автореферата не следует, проводилось ли удаление из исследуемых материалов остатков уксусной кислоты, дихлорметана. И если да, то какие способы при этом использовались?

3) Относится ли двухшнековый экструдер к аппаратным средствам механохимического синтеза?

4) В чем отличие поверхностного селективного лазерного спекания от селективного лазерного спекания?

5) Не приводятся результаты исследований механических свойств «3D структур из полимерных микрочастиц, полученных при помощи ПСЛС».

6) В положениях, выносимых на защиту, не конкретизированы следующие утверждения:

2. ... «с широким диапазоном размеров» (какие размеры?);

3. ... «и изменению их механических свойств» (каких?).

7) В автореферате явно не указаны возможные области применения разрабатываемых материалов.

4. Отзыв к.х.н., ведущего научного сотрудника Лаборатории химико-аналитических исследований Центра экологического мониторинга Полярного филиала ФГБНУ «ВНИРО» («ПИНРО им. Н.М. Книповича»), Новикова Виталия Юрьевича, положительный, содержит замечания:

1) В автореферате подробно описаны свойства полученных производных и материалов на их основе, но практически не освещены области, в которых возможно их потенциальное применение, за исключением упоминания матриц для культивирования животных клеток. Было бы ценно дать описание более широкого применения синтезируемых автором производных, которое может охватывать многие области науки, медицины, биотехнологии, техники и т.д.

2) К сожалению, диссертант пропустила в списке публикаций статью из материалов конференции РосХит-2023: Демина Т.С., Глотова Е.В., Попырина Т.Н., Аكوпова Т.А. Покрытия из хитозана на микрочастицах различной природы // Современные перспективы в исследовании хитина и хитозана (Росхит-23): XVI Всеросс. конф. с междунар. Участием, 2-6 октября 2023 г., г. Владивосток: Матер. Конф. – Владивосток: Изд-во Дальневосточного федерального университета, 2023. – С. 174-176.

5. Отзыв д.х.н., профессора, заведующего лабораторией инженерии биополимеров, главного научного сотрудника ФГУ «Федеральный исследовательский центр «Фундаментальные основы биотехнологии» Российской академии наук», Варламова Валерия Петровича, положительный. Не содержит замечаний.

6. Отзыв д.т.н., доцента, профессора кафедры Химии и технологии

полимерных материалов и нанокмползтов ФГБОУ ВО «Российский государственный университет имени А.Н. Косыгина (Технологии. Дизайн. Искусство)», Рединой Людмилы Васильевны, положительный. Содержит следующие замечания:

- 1) В работе неоднократно указывается о прививке гидрофобных фрагментов. Этот термин используется чаще всего для процесса прививочной полимеризации. Что имеется в виду под прививкой в данной работе?
- 2) Характеризуя полученные производные хитозана как гидрофобные, в работе не приводятся данные, отражающие это качество, например, по смачиваемости.

Соискатель Попырина Татьяна Николаевна имеет 10 статей в реферируемых журналах, рекомендованных ВАК. Основные результаты работы были представлены на 12 российских и международных конференциях различного уровня в виде устных и стендовых докладов: Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов – 2024», Москва, 2024; IX Всероссийская Каргинская конференция «Полимеры – 2024», Москва, 2024; Всероссийская конференция «Поверхностные явления в дисперсных системах», Москва, 2023; VI International Conference «Fundamental Bases of Mechanochemical Technologies», Novosibirsk, 2022; Современные проблемы науки о полимерах 16-я Санкт-Петербургская конференция молодых ученых с международным участием, Санкт-Петербург, 2022; XLVIII Международная молодёжная научная конференция «Гагаринские чтения-2022», Москва, 2022; V Национальный конгресс по регенеративной медицине, Москва, 2022; XLVII Международная молодёжная научная конференция «Гагаринские чтения-2021», Москва, 2021; XLVI Международная молодёжная научная конференция «Гагаринские чтения-2020», Москва, 2020; Пятый междисциплинарный научный форум с международным участием «Новые материалы и перспективные технологии», Москва, 2019; IV Национальный конгресс по регенеративной медицине, Москва, 2019; XV международная

Наиболее значимые работы по теме диссертации:

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.

Выбор официальных оппонентов и ведущей организации обосновывается компетентностью ученых-экспертов, и наличием у них научных публикаций в области механохимического синтеза и получения, и исследования материалов на основе полисахаридов, в частности, хитозана.

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 различных материалов. 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 алкилглицидиловыми эфирами 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 под механическим воздействием по сравнению с модификатором (C22). 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

разнообразие физико-химических свойств, биосовместимости и способности к биодegradации. Хитозан, представляющий собой продукт дезацетилирования 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 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 формования, морфологию и свойства различных материалов.

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.

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.

В ходе защиты диссертации были высказаны следующие критические замечания и вопросы:

1. Общий технический вопрос по представлению результатов размеров эмульсий и микрочастиц. В качестве примера, на слайде 16, вы приводите данные 421 плюс/минус и подобные. Такое представление результатов является не вполне корректным и не до конца ясно, что вы имеете ввиду: это дисперсия или результат «от ... и до...»?
2. Как известно, оптимальным размером микрочастиц для процесса спекания является 80 мкм, полученные вами микрочастицы превышают существенно это значение. Что спекается в данном процессе? Кроме этого, для спекания микрочастицы должны быть компактными, плотными и пористыми. Какая у вас пористость микрочастиц и как она влияет на спекание?
3. Есть данные по измерению поверхностного натяжения эмульсий и дзета-потенциала микрочастиц?
4. После модификации хитозана и получения гидрофобизированных производных вы делали ДСК полученных производных? Были ли видны изменения?
5. Не насторожила ли вас очень маленькая удельная площадь поверхности полученных вами микрочастиц? Не пробовали ли вы пересчитать, какую площадь поверхности имел бы один грамм частиц определенного размера в отсутствии всяких вод?
6. В каком режиме были сняты ИК-спектры и какой вид имели исследуемые образцы?
7. Выбор молекулярной массы хитозана на что оказывает влияние?

8. Разрабатывая материалы, обычно выдается техническое задание на исходные компоненты для получения этих материалов. У вас есть что-то подобное в диссертации? Какими требованиями должны обладать, допустим, микрочастицы для процесса ПСЛС?

Соискатель Попырина Т.Н. согласилась с высказанными замечаниями, ответила на задаваемые ей в ходе заседания вопросы и привела собственную аргументацию:

1. Подобное представление результатов частое явление, встречаемое нами в мировой практике. Данные представленные на слайде 16 отражают результат «от» самого меньшего размера полученных нами микрочастиц «до» самого большого.

2. Размер микрочастиц для спекания зависит от их дальнейшего применения и не всегда «оптимальным» значением является 80 мкм. Более того, использование смеси из микрочастиц различного размера позволяет добиться в итоге максимально плотной упаковки готовой структуры после спекания, что в итоге позволяет контролировать пористость конечного продукта. Спекается в процессе ПСЛС исключительно поверхностный слой микрочастиц, их объем никак не затрагивается, поэтому пористая внутренняя структура никакого влияния не оказывает на данный процесс, поэтому целенаправленно не было проведено измерения их пористости, и в ряде дальнейших применений полученных 3D-структур является благоприятным фактором.

3. Нет, данные исследования не были проведены в работе, т.к. в случае эмульсий нашей целью было определить возможность применения немодифицированных хитозанов и их гидрофобизированных производных стабилизировать их границу раздела фаз. В случае микрочастиц не требовалось определение дзета-потенциала ввиду отсутствия необходимости данного параметра для дальнейшего их применения. Дзета-потенциал играет важную роль для дальнейшего применения микрочастиц в качестве клеточных

микроносителей, но не для использования их в качестве исходного компонента в ПСЛС.

4. После проведенного синтеза, ДСК всех полученных производных не проводилось. Однако, в части работы по получению наполненных одним из полученных алкилированных производных пленок был исследован хитозан с молекулярной массой 140, глицидиловый эфир докозана и полученное на их основе производное. На кривой ДСК для производного отсутствовал пик плавления модификатора, что может быть следствием присоединения глицидилового эфира к аминогруппам хитозана.

5. Полученные значения удельной площади поверхности микрочастиц укладываются в значения, обычно получаемые нами при работе с подобными микрочастицами, поэтому не вызывают с нашей стороны вопросов. Перед расчетом удельной поверхности микрочастицы выдерживали в эксикаторе с фосфорным ангидридом для удаления из них влаги.

6. Все спектры в работе были сняты в режиме НПВО на отражение. Образцы представляли собой порошки.

7. Зависит от того, с какой точки зрения смотреть. Если говорить о процессе синтеза, то выбор образцов хитозана разной молекулярной массы позволяет значительно расширить спектр получаемых производных. Если говорить о полученных материалах, то молекулярная масса большее влияние оказывает на материалы, полученные при помощи процессов эмульгирования. В их случае, рост молекулярной массы приводит к большей эмульгирующей способности и меньшему размеру капель эмульсий и получаемых микрочастиц.

8. Как такового технического задания для материалов, полученных в ходе выполнения диссертации нет. Формуя микрочастицы для ПСЛС, мы отталкиваемся от двух параметров: необходимости широкого диапазона размеров и наличия на их поверхности гидрофильных фрагментов.

Исследование Попыриной Т.Н. выполнено на высоком научном уровне. Результаты диссертационной работы вносят заметный вклад в развитие науки и технологии в области механохимического синтеза и получения, и исследования материалов на основе полисахаридов, в частности, хитозана.

Диссертационный совет считает, что диссертация Попыриной Т.Н. полностью соответствует требованиям пп. 9-14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства РФ № 842 от 24.09.2013г. в актуальной редакции, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук. На заседании диссертационного совета, прошедшем 26 декабря 2024 г., принято решение: за исследование закономерностей процесса синтеза гидрофобизированных производных хитозана путем механохимической обработки твердых смесей хитозана с глицидиловыми эфирами гексадекана и докозана, олиголактидом и коллагеном, а также за исследование влияния химической структуры полученных производных на возможность формования, морфологию и свойства различных материалов, присудить Попыриной Татьяне Николаевне ученую степень кандидата химических наук по специальности 1.4.7. – высокомолекулярные соединения.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 14 человек, из них 14 докторов наук, участвовавших в заседании, из 18 человек, входящих в состав, проголосовали: «за» - 14, «против» - 0, воздержавшихся нет.

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

Ученый секретарь
диссертационного совета,
д.х.н.

26.12.2024 г.



Озерин Александр Никифорович

* Борщев Олег Валентинович