

ОТЗЫВ

официального оппонента Кузнецова Александра Алексеевича на диссертацию Носовой Анастасии Руслановны «Биоразлагаемые двойные и тройные композиции на основе алифатических полиэфиров полилактида, поли(3-гидроксibuтирата) и полисахарида хитозана», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.7. высокомолекулярные соединения.

Разработка экологически чистых биоразлагаемых полимерных материалов, разлагающихся под действием окружающей среды, является одной из основополагающих тенденций в современном полимерном материаловедении. Биоразлагаемые полимерные материалы используются различных областях человеческой деятельности: в биомедицине, изготовлении упаковочных материалов, средств защиты окружающей среды в качестве адсорбентов и т.д. Загрязнение водной среды, включая океаны, реки, озера, сельскохозяйственные орошаемые земли, в большой степени происходит главным образом, за счет ставших ненужными одноразовых упаковочных материалов из полиолефинов. Потенциальное решение этой проблемы возможно путем замены полиолефинов на биоразлагаемые полимеры, хотя этот процесс сдерживается экономическими причинами.

Серьезной экологической проблемой современности является также загрязнение гидросферы промышленными стоками, содержащими ионы тяжелых металлов, опасных для здоровья человека. Одним из средств борьбы с загрязнением окружающей среды тяжелыми металлами может стать разработка новых эффективных биоразлагаемых сорбентов на основе природных полимеров, способных распадаться после окончания срока службы на безвредные вещества.

Диссертационная работа Носовой А.Р. потенциально направлена на решение этих проблем. разработаны композиционные сорбенты на основе биоразлагаемых полимеров: полилактида (ПЛА) и поли(3-

гидроксibuтирата) (ПГБ), а также природного полисахарида хитозана. Их возможность перерабатываться с использованием традиционного полимерного оборудования, соответствующие термические и механические характеристики, а также выраженная гидрофобность полиэфиров и гидрофильность полисахарида, которая демонстрирует высокую эффективность в сорбции тяжёлых металлов, делают эти полимеры достойными конкурентами среди синтетических полимеров массового производства. Создание композитов на их основе представляет собой эффективный и экономически обоснованный подход к разработке новых продуктов.

Диссертационная работа А.Р. Носовой посвящена разработке и исследованию двойных и тройных биоразлагаемых композиций на основе алифатических полиэфиров полилактида (ПЛА), поли(3-гидроксibuтирата) (ПГБ) и полисахарида хитозана. Работа представляет интерес как с научной, так и с практической точек зрения, поскольку расширяет возможности применения биоразлагаемых полимеров, открывает перспективы для регулирования их свойств и является безусловно актуальной

Научная новизна работы заключается в разработке новых полимерных композиций на основе биоразлагаемых алифатических полиэфиров полилактида, поли-(3-гидроксibuтирата) и полиэтиленгликоля, а также тройных композиций с природным полисахаридом- хитозаном- для сорбции тяжелых металлов из водных сред. Измерена абсорбционная способность полученных двойных и тройных композиций по отношению к сорбции из водной среды сред ионов Fe^{3+} и Cr^{3+} . Проведена сравнительная оценка способности к гидролизу исследуемых композиций, а также изучена биоразлагаемость в почве. Изучена фотодеструкция ПЛА и ПГБ под действием УФ-облучения.

Практическая ценность работы заключается в том, что, в отличие от многих применяющихся в настоящее время сорбентов тяжелых металлов, которые после окончания срока службы сами становятся загрязнителями окружающей среды, разрабатываемые материалы подвержены биоразложению или гидролизу и могут быть утилизированы в специально отведенных местах без опасности загрязнения среды. Кроме того, хитозан относится к возобновляемому сырью, Его расширенное использование отвечает задачам зеленой химии.

Диссертация состоит из введения, литературного обзора, методической части, обсуждения результатов в трех главах, выводов, и списка цитируемой литературы. Работа представлена на 147 страницах печатного текста, включающего 47 рисунков, 14 таблиц и 284 библиографических ссылок.

В литературном обзоре (**Глава 1**) собрана и проанализирована научно-техническая литература по теме «Биоразлагаемые полимерные композиционные материалы». Рассмотрены методы получения исходного ключевого мономера- лактида, процессы полимеризации с получением ПЛА, теплофизические свойства полимеров. Проведен анализ работ по разным видам деструкции ПЛА: гидролитической, ферментативной, микробиологической, фото-деструкции. Такие же подразделы относятся к ПГБ и хитозану. Отдельно представлена сравнительно немногочисленная литература по получению и изучению свойств композиционных материалов на основе природных полимеров. Имеется также раздел, посвященный изучению механизма сорбции ионов из растворов, описанию моделей сорбционных процессов и методике обработки результатов экспериментов. Литературный обзор достаточно полон, хорошо структурирован и написан хорошим языком.

В **Главе 2 (Экспериментальная часть)** приведены основные характеристики используемых исходных материалов, методики

приготовления бинарных и тройных композиций материалов с использованием растворных методик или путем твердофазного смешения в камере шнекового смесителя. Описаны методики исследования свойств методами дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК), термогравиметрии (ТГА), сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), измерения физико-механических свойств, определения содержания железа в композиции методом рентгенофлуоресцентного анализа проведения экспериментов по абсорбции ионов, по оценке грибостойкости композиций. Основные результаты диссертации изложены в следующих главах.

Глава 3 посвящена исследованию свойств композиций ПЛА-ПБГ-ПЭГ, полученных методом смешения в расплаве. Приведены результаты анализа фазово-морфологической структуры композиций методом ДСК ТГА, физико-механические свойства в широком диапазоне составов ПЛА-ПГБ-ПЭГ. Интересные данные получены по влиянию содержания ПЭГ на относительное удлинение композиций, их грибостойкости.

Глава 4 посвящена получению бинарных пленочных композиций ПЛА-хитозан и ПГБ-хитозан и исследованию их свойств, в частности, изучению их гидролитической стабильности, а также, кинетики сорбции железа из раствора. Показано, что для ПГБ-хитозан сорбция в 2 раза больше, чем для ПЛА-хитозан. Это наблюдение автора очень интересно, так как как при прочих одинаковых условиях степень кристалличности ПГБ-больше, чем у ПЛА, и диффузия воды должна быть медленнее. Однако в данном случае, по-видимому, из-за большей кристалличности меньше доля аморфной фазы. Поэтому эффективная степень фазовой сегрегации больше, значит больше аминокрупп хитозана становится доступно для ионов металлов.

В этой же главе проведено изучение гидролитической деструкции и кинетики изменения массы при хранении в почве. При помещении в почву

наблюдали сначала увеличение массы за счет набухания хитозана, и только потом ее уменьшение за счет деструкции.

В Главе 5 описано получение тройных композиций жидкофазным методом тройных композиций с хитозаном. Исследована кинетика сорбции ионов хрома и железа. Проведено изучение гидролиза, биodeградации в почве и фотодеструкции композиций; во всех частях работы получены интересные результаты. Так, например, установлено, что деструкция полиэфиров ПЛА и ПГБ под действием УФ-облучения протекает по различным механизмам.

Выводы достаточно логично полно отражают содержание диссертации. Достоверность результатов и выводов диссертации обеспечена воспроизводимостью полученных экспериментальных данных.

Автореферат передает содержание диссертации, объем и основные результаты исследования. Широкий набор использованных диссертантом методик исследования подтверждает высокую квалификацию автора. Результаты представлены на 16 докладах на международных и российских конференциях. Основные положения диссертации изложены в 6 статьях, опубликованных в журналах ВАК, а также включенных в базы Web of Science и Scopus.

Тем не менее, в процессе ознакомления с диссертацией у оппонента возникли некоторые вопросы и замечания:

1. В названии работы изучаемые объекты исследования представлены как биоразлагаемые материалы, то есть разлагаемые в естественной природной среде. В то же время гидролитическая деструкция, изучается в кислой среде растворе соляной кислоты (рис.6-8 автореферата).

2. Ферментативной стадии биодеструкции композиций, вероятно, предшествует реакция гидролиза. Можно ли оценить роль гидролитической деструкции в общий процесс биоразложения образцов в начале, в середине процесса и в его конце?
3. При изучении гидролитической деструкции в растворе соляной кислоты следовало бы провести исследование изменения молекулярной массы исходных компонентов, входящих в композицию.
4. При исследовании биоразлагаемости композиции ПЛА-ПГБ-ПЭГ, помещенной в почву, не указано содержание в ней воды (рис.2 автореферата. Как влияет содержание воды в почве на результаты?
5. Образцы, приготовленные для абсорбции ионов железа и хрома, отпрессованы в виде пленок. Как влияет толщина пленок на результаты абсорбции?

Указанные замечания носят уточняющий характер и не влияют на значимость полученных основных результатов и общую высокую оценку диссертационной работы. Таким образом, диссертационная работа Носовой А.Р. по актуальности, новизне, научно-практической значимости и содержанию является законченной научно-квалификационной работой.

Содержание диссертации соответствует паспорту специальности 1.4.7. Высокомолекулярные соединения (химические науки), а именно, следующим пунктам: п. 4: «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»; п. 9: «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»; п. 10: «Решение технологических и экологических задач, связанных с первичной и вторичной переработкой полимерных материалов».

Считаю, что диссертационная работа отвечает требованиям действующего положения ВАК «О порядке присуждения ученых степеней» (утверждено Постановлением Правительства Российской Федерации №842 от 24 сентября 2013 г. в действующей редакции), предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук, а ее автор, Носова Анастасия Руслановна, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.7. «высокомолекулярные соединения».

Официальный оппонент:

Профессор, заведующий лабораторией №3
(термостойких термопластов)
доктор химических наук по специальности
1.4.7. (02.00.06) Высокомолекулярные соединения
Телефон: +7 (495) 332-58-23
Адрес электронной почты: kuznetsov@ispm.ru
Кузнецов Александр Алексеевич

3 февраля 2025 г

Федеральное государственное бюджетное
учреждение науки Институт синтетических полимерных
материалов им. Н.С. Ениколопова РАН (ИСПМ РАН)
Почтовый адрес: 117393, Москва, Профсоюзная улица, 70
Телефон: +7 (495) 332-58-27
Адрес электронной почты: getmanovaev@ispm.ru

Подпись д.х.н. Кузнецова А. А. заверяю,
ученый секретарь ИСПМ РАН, к.х.н.

Е.В. Гетманова

«03» февраль 2025

