

МИНОБРНАУКИ РОССИИ  
Федеральное государственное  
бюджетное учреждение науки  
Институт биохимической физики  
им. Н.М. Эмануэля  
Российской академии наук  
(ИБХФ РАН)  
Косыгина ул., д. 4, Москва, 119334,  
Тел.: (499) 137-64-20, факс: (499) 137-41-01  
E-mail:ibcp@sky.chph.ras.ru

ОКПО 40241274, ОГРН 1037739274308

ИНН/КПП 7736043895/773601001

28.01.2025 № 12143-6215/17

на № \_\_\_\_\_ от \_\_\_\_\_

«УТВЕРЖДАЮ»

Директор  
Федерального государственного  
бюджетного учреждения науки  
Института биохимической физики  
им. Н.М. Эмануэля  
Российской академии наук

д.х.н., проф. И.Н. Курочкин  
"28" 2025 г.



## ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института биохимической физики им. Н.М. Эмануэля Российской академии наук на диссертацию Носовой Анастасии Руслановны «Биоразлагаемые двойные и тройные композиции на основе алифатических полиэфиров полилактида, поли(3-гидроксибутирата) и полисахарида хитозана», представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.7. – Высокомолекулярные соединения

### Актуальность избранной темы

Разработка новых полимерных материалов на основе биоразлагаемых полимеров, получаемых из природного сырья и распадающихся под действием окружающей среды на безвредные для природы вещества, является одним из активно развивающихся в настоящее время направлений полимерной химии. Применение таких материалов в различных областях, позволяющее в значительной степени уменьшить загрязнение окружающей среды, представляет собой одну из приоритетных задач большинства развитых стран.

Использование биоразлагаемых полимерных композиций в качестве инновационных абсорбентов для очистки водных сред от тяжелых металлов

способствует созданию нового типа современных сорбентов. В этой связи диссертационная работа А.Р. Носовой, посвященная получению и изучению структуры и свойств двойных и тройных биоразлагаемых композиций на основе синтезируемых из природного сырья алифатических полиэфиров полилактида (ПЛА) и поли(3-гидроксibuтирата) (ПГБ), а также полисахарида хитозана несомненно является актуальной и представляет большой как научный, так и практический интерес, поскольку расширяет потенциальные области применения этих биоразлагаемых полимеров, и открывает широкие возможности для регулирования свойств подобных композиций, представляющих собой альтернативу синтетическим абсорбентам.

**Цель диссертационной работы** А.Р. Носовой заключалась в создании и исследовании свойств новых двойных и тройных полимерных композиций на основе биоразлагаемых полиэфиров полилактида, поли(3-гидроксibuтирата) и пластификатора полиэтиленгликоля (ПЭГ), а также их смесей с полисахаридом хитозаном, разработанных для абсорбции ионов хрома и железа из водных сред и способных подвергаться разложению под действием окружающей среды на безвредные для природы вещества после окончания срока эксплуатации.

### **Новизна исследований и полученных результатов.**

**Научная новизна работы** заключается в создании в твердой фазе под действием сдвиговых деформаций полимерных композиций на основе биоразлагаемых алифатических полиэфиров полилактида, поли(3-гидроксibuтирата) и пластификатора полиэтиленгликоля, а также получение жидкофазным способом двойных и тройных композиций этих полиэфиров с полисахаридом хитозаном, предназначенных для сорбции тяжелых металлов из водных сред. Использование таких биоразлагаемых композиций в качестве экологически безопасных абсорбентов ионов тяжелых металлов железа и

хрома представляет собой новое направление работ в данной области, позволяющее получать новые недорогие абсорбенты, устойчивые в водных средах с хорошими механическими характеристиками и сорбционной активностью по отношению к ионам металлов, которые могут быть утилизированы после окончания срока эксплуатации под действием окружающей среды на безвредные для природы вещества.

Диссертация построена по традиционной схеме, изложена на 147 страницах машинописного текста и включает введение, обзор литературы, экспериментальную часть, обсуждение результатов в трёх главах, заключительную часть, представляющую основные результаты и выводы, а также список цитируемых литературных источников (284 наименования). Работа содержит 47 рисунков и 14 таблиц.

Во введении к диссертации обоснована актуальность диссертационной работы, сформулированы ее цель и задачи, а также научная новизна, наряду с теоретической и практической значимостью. В дополнении к этому описаны методология и методы исследования, личный вклад автора, указаны объём и структура работы, а также на каких конференциях проходила апробация полученных в работе результатов. Перечислены положения, выносимые на защиту.

Первая глава диссертации – обзор литературы, который состоит из 6 разделов, где автор даёт определение биоразлагаемым полимерным композиционным материалам и описывает методологию их создания. Кроме того, автор предоставляет информацию о получении, физико-химических свойствах, применении, а также механизмах деструкции отдельных биоразлагаемых полимеров, используемых в создании композиционных материалов. В дополнение к этому описываются модели и кинетика адсорбции загрязняющих веществ. Учитывая направленность диссертационного исследования А.Р. Носовой, такой круг обсуждаемых вопросов следует признать вполне обоснованным.

Во второй главе диссертации (Экспериментальная часть) А.Р. Носовой достаточно подробно описаны используемые в работе материалы, а также методы получения и исследования различных характеристик, получаемых в работе полимерных композиций. Материал этой главы изложен четко и наглядно демонстрирует грамотное использование диссертантом современных методов физико-химического анализа изучаемых объектов.

В диссертационной работе с привлечением большого числа физико-химических методов проведено подробное изучение структуры и свойств двойных и тройных композиций, разработанных двумя способами: твердофазным смешением компонентов в условиях сдвиговых деформаций и получением пленочных композиций из раствора. Полученные результаты обсуждены в третьей, четвертой и пятой главах диссертации.

Установлено, что исходные полиэфиры являются несмешивающимися полимерами, проведен расчет их степени кристалличности и энтальпии плавления, измерены механические характеристики композиций, и показано влияние молекулярной массы пластификатора полиэтиленгликоля на величины этих параметров.

В связи с тем, что эффективность абсорбентов при эксплуатации в водных средах определяется глубиной гидролиза входящих в него полимерных компонентов, была произведена сравнительная количественная оценка способности к гидролизу исследуемых композиций и установлено, что двойная композиция ПГБ-хитозан более устойчивы к кислотному гидролизу, чем композиция ПЛА-хитозан.

При изучении грибостойкости исходных полиэфиров убедительно показано, что, что в отличие от ПЛА, ПГБ является полностью биоразлагаемым полимером, а биоразлагаемость в почве двойных композиций ПГБ-хитозан выше, чем композиций ПЛА-хитозан, Полученный результат, несомненно, имеет принципиальное значение, поскольку является

дополнительным подтверждением различного механизма биодеструкции этих полиэфиров

Для определения эффективности использования двойных и тройных композиций в качестве абсорбентов ионов металлов методом рентгенофлуоресцентного анализа было определено количество абсорбированных ионов металлов из водных растворов и с использованием модели Ленгмюра проведена оценка абсорбционной способности полученных двойных и тройных композиций по отношению к наиболее распространенным в сточных водах ионам Fe (3+) и Cr (3+). Показано, что количество абсорбированного этими системами ионов железа выше, чем хрома, что связано с различиями электронного строения данных электролитов.

Проведенный кинетический анализ процесса сорбции ионов железа позволил установить, что он описывается уравнением первого порядка и подчиняется закону Генри, а изотермы равновесной абсорбции ионов металлов имеют вид кривых Ленгмюровского типа. При этом особенно ценным представляется сделанный вывод о том, что замена ПЛА на ПГБ в композициях приводит к увеличению сорбции ионов железа более чем в два раза.

Интересные результаты получены при исследовании теплофизических свойств композиций методом дифференциально сканирующей калориметрии (ДСК), которые продемонстрировали влияние ионов железа на изменение параметров фазовых переходов полиэфиров и повышение термостабильности композиций, наиболее заметно проявляющееся у композиции ПЛА-хитозан.

Важный практический аспект работы связан с результатами сравнительного изучения влияния УФ-облучения на пленки полиэфиров ПЛА и ПГБ, которые могут также использоваться в качестве упаковочных материалов для пищевых продуктов, а затем подвергаться разложению в процессе утилизации под действием окружающей среды, в том числе и УФ-облучения. Анализ структуры пленок, после воздействия УФ-облучения

методом ИК-спектроскопии показал, что процесс деструкции ПЛА и ПГБ протекает по различным механизмам.

К достоинствам диссертационной работы, несомненно, относится не описанное в литературе получение тройных композиций ПЛА-ПГБ-хитозан, представляющих собой новый тип недорогих биоразлагаемых полимерных композиций, устойчивых в водных средах и обладающих сорбционной способностью по отношению к ионам металлов, которые могут быть использованы в качестве биоразлагаемых абсорбентов для их сорбции из сточных вод. Сделанный вывод об увеличении количества абсорбированных ионов солей металлов с ростом концентрации их солей в растворе свидетельствует о перспективности использования данных материалов как высокоэффективных сорбентов.

**Согласно автореферату основными положениями диссертации,  
которые выносятся на защиту, являются следующие:**

1. Разработка твёрдофазного метода получения композиций ПЛА-ПГБ, содержащих пластификатор полиэтиленгликоль в условиях сдвиговых деформаций, и результаты исследований их теплофизических свойств, механических характеристик и биоразлагаемости.
2. Сравнительный анализ термического поведения и биоразлагаемости исходных полимеров ПЛА и ПГБ и их композиций с полиэтиленгликолем и хитозаном.
3. Результаты кинетических исследований гидролитических и сорбционных процессов в двойных и тройных композициях полиэфиров с хитозаном, полученных в жидкой фазе.
4. Оценка влияния сорбированных металлов на морфологию и реакционную способность полученных композиций.
5. Установление влияния УФ-излучения на структурные изменения полиэфиров ПЛА и ПГБ методом ИК-Фурье-спектроскопии..

## **Степень обоснованности и достоверности научных положений, выводов и рекомендаций, сформулированных в диссертации.**

Диссертантом выполнен большой объем работы с привлечением широкого спектра физико-химических методов анализа для исследования структуры и свойств композиций на основе биоразлагаемых полимеров различных классов

На основе анализа совокупности полученных данных и сделанных на их основе выводов установлены основные закономерности влияния природы полимерных компонентов и состава двойных и тройных композиций на их способность к гидролизу и биоразложению, а также к сорбции ионов железа и хрома. Полученные механические и термические характеристики композиций позволяют целенаправленно использовать исследованные пленки для практического применения. Диссертационная работа выполнена на высоком экспериментальном уровне с привлечением широкого спектра физико-химических методов исследования, что позволяет судить о достоверности полученных данных.

## **Значимость диссертационной работы для науки и практики.**

Научная и практическая значимость проведенных исследований заключается в том, что разработаны новые биоразлагаемые двойные и тройные композиции на основе алифатических биоразлагаемых полиэфиров полилактида и поли(3-гидроксibuтирата) и полисахарида хитозана, предназначенные для их использования в качестве сорбентов тяжелых металлов из водных сред. Проведен кинетический анализ процессов сорбции ионов железа и хрома их водных растворов и показано, что регулируя структуру полимерной матрицы путем варьирования соотношения полимерных компонентов можно воздействовать на факторы, определяющие способность материала к биоразложению – интенсивность роста плесневых

грибов и потерю массы образцов при нахождении в грунте. С использованием метода ДСК детально изучены особенности кристаллизации и плавления полиэфиров в смесях ПЛА и ПГБ, полученных методом сдвиговых деформаций в твердой фазе в присутствии пластификатора полиэтиленгликоля, и рассчитаны соответствующие параметры процесса; измерены механические характеристики композиций.

### **Недостатки по содержанию и оформлению работы.**

Проведенное рассмотрение полученных результатов демонстрирует целостность, большой объем и высокий научный уровень проведенных исследований. В то же время некоторые положения диссертации вызывают ряд замечаний.

1. Как известно, в последние несколько лет появились работы, результаты которых свидетельствуют о неполном разложении полилактида в процессе биодеструкции при экспонировании изделий на его основе в почве до  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$ , и об образовании так называемых «микропластиков». В этой связи остается открытым вопрос о правомерности отнесения полилактида к биоразлагаемым полимерам и требует более четкого освещения этой проблемы в Литературном обзоре.

2. Следовало бы более убедительно обосновать выбор состава двойных и тройных композиций, а также провести сравнение термических характеристик композиций, полученных твердофазным и жидкофазным способами.

3. Использование метода рентгено-флуоресцентного анализа для определения количества абсорбированного железа должно было быть описано более подробно, поскольку именно на этих данных делается вывод об эффективности использования предложенных абсорбентов.



4. В работе не проводилась оценка биоразлагаемости тройных композиций на основе полиэфиров и хитозана, хотя эта величина, безусловно, является одной из основных характеристик разрабатываемых систем.

Однако сделанные замечания не снижают значения и качества проведенных исследований. Оформление диссертации оставляет очень хорошее впечатление; количество и качество представленных рисунков и таблиц облегчают восприятие излагаемого материала.

### **Заключение.**

Совокупность экспериментальных результатов и разработанных теоретических положений на основании выполненных диссертантом исследований способствует расширению круга разрабатываемых биоразлагаемых композиций, предназначенных для их использования в качестве сорбентов тяжелых металлов. Установление влияния природы и состава получаемых полимерных композиций на их термические и механические характеристики, проведение кинетического анализа и определение кинетических параметров процессов сорбции ионов железа и хрома из водных сред, а также изучение способности разработанных материалов к гидролизу и биоразложению позволяет использовать их в качестве экологически безопасных промышленных абсорбентов с последующей утилизацией после окончания срока эксплуатации. Решенная в диссертационной работе научная задача имеет важное научное и практическое значение для создания нового класса биоразлагаемых полимерных абсорбентов на основе полимеров, получаемых из природного сырья.

Основные результаты диссертации А.Р. Носовой представлены в виде 6 статей, опубликованных в научных журналах, входящих в перечень ВАК, из которых 2 напечатаны в журнале первого и 2 - в журналах второго квартиля, а также в многочисленных научных тезисах российских и международных

конференций. Автореферат и опубликованные статьи в полной мере отражают содержание диссертационной работы.

Диссертационная работа А.Р. Носовой соответствует всем требованиям, предъявляемым ВАК к диссертациям, представленным на соискание ученой степени кандидата наук, и критериям, установленным пунктами 9-14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24 сентября 2013 года, а ее автор заслуживает присуждения искомой степени по специальности 1.4.7. – Высокомолекулярные соединения.

Диссертационная работа А.Р. Носовой и официальный отзыв обсуждены и одобрены на заседании расширенного семинара лаборатории «Функциональных свойств биополимеров» ФГБУН Института биохимической физики им. Н.М. Эмануэля РАН (протокол № 1 от 17 января 2025г.).

Секретарь семинара \_\_\_\_\_  к.х.н. Антипова А.С.

Отзыв подготовлен:

Семёновой Марией Германовной  
главным научным сотрудником,

зав. лабораторией функциональных свойств биополимеров,

ФГБУН Института биохимической физики

им. Н.М. Эмануэля РАН

119334, г. Москва, ул. Косыгина, д. 4

Телефон: 8-495-939-71-02

E-mail: mariagersem@mail.ru

\_\_\_\_\_  д.х.н. Семёнова М.Г.

Подпись д.х.н. Семеновой М.Г. заверяю:

Учёный секретарь ИБХФ РАН \_\_\_\_\_



к.б.н. Скалацкая С.И.

«28» января 2025г.