

## ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу ЛЮХАНОВОЙ Инны Владимировны «Исследование структуры технической целлюлозы методами рентгеновской дифрактометрии», представленную на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.07 – физика конденсированного состояния

В настоящее время целлюлоза является одним из самых востребованных природных биополимерных материалов, широко применяющихся в широком спектре технологических областей. Источниками сырья для получения технической целлюлозы могут служить как такие традиционные объекты, как хвойные деревья, так и достаточно новые альтернативные, как, например, мискантус «китайский», оболочки овса и солома льна-межеумка. Также стоит отметить, что использование альтернативных источников в качестве сырья для получения технической целлюлозы и других её производных отчасти решает проблему трудоемкой утилизации таких побочных продуктов, как лигнин, в больших количествах появляющихся в процессе получения целлюлозы из хвойных деревьев. Поэтому выбранная диссертантом тема по пополнению знаний о структуре целлюлозы различного происхождения является актуальной.

Целью диссертационной работы Люхановой И.В. были определение характеристик кристаллической и тонкой атомной структуры природной (растительной и древесной), бактериальной и технической целлюлозы, изучение изменений структуры указанных объектов под воздействием механоактивации и при насыщении водой, а также построение на основе рентгенографических данных компьютерной модели нитрата целлюлозы, синтезированного из растительного сырья.

Цель работы соответствует паспорту научной специальности 01.04.07, а именно пунктам 1, 5 и 7.

Задачи исследования решались путем привлечения современных методик рентгеноструктурного анализа, пригодных для изучения структуры аморфно-кристаллических систем, и методик теоретического моделирования структуры наночастиц и кластеров с использованием метода молекулярной динамики в специализированных компьютерных программах.

Содержание работы изложено на 156 страницах, включающих 78 рисунков, 34 таблицы. Диссертация имеет традиционную структуру и состоит из введения, пяти глав, заключения и списка литературы, содержащего 152 наименования.

**Во введении** диссертантом обоснована актуальность выбранной тематики, сформулированы цели, основные положения, выносимые на защиту, научная новизна и практическая значимость работы, приведен перечень конференций, на которых исследование прошло апробацию, изложено краткое содержание диссертации, дано краткое описание содержания работы по главам.

**Первая глава** является обзором литературных данных, имеющих по тематике работы в настоящее время. Диссертантом проведена большая и кропотливая работа по изучению большого количества современных работ, посвященных исследованиям атомной и надмолекулярной структуры целлюлозы и компьютерному моделированию их атомно-кристаллической структуры. Систематизированы и проанализированы литературные данные по исследованиям механизма взаимодействия целлюлозных материалов с водой и современное состояние проблемы исследований структуры нитрата целлюлозы.

**Во второй главе** описаны объекты исследования, представлены основные методики, использованные в процессе выполнения диссертационной работы. Дано подробное изложение используемых в работе методов рентгеноструктурного анализа поликристаллических и аморфных объектов: метода Руланда оценки степени кристалличности целлюлозы, методов Ритвельда, радиального распределения атомов, расчета радиусов координационных сфер и координационных чисел. Представлена также методика построения компьютерных моделей, основанная на подходах молекулярной динамики.

**Третья и четвертая главы** посвящены описанию полученных экспериментальных результатов. Анализ структуры кристаллической компоненты исследованных образцов целлюлоз выполнялся методом Ритвельда. Приводятся результаты расчета характеристик ближнего порядка для образцов древесной массы разной степени помола, а также результаты рентгенографического исследования изменений молекулярной и надмолекулярной структуры целлюлозы при взаимодействии с водой.

**В пятой главе** приводятся рассчитанные из эксперимента характеристики ближнего порядка и результаты построения атомно-молекулярной модели пространственного расположения атомов в области ближнего упорядочения нитрата целлюлозы, полученные методом компьютерного моделирования.

**В заключении** представлены основные результаты и выводы по работе.

**Научная новизна работы.** Диссертантом впервые получены:

- характеристики надмолекулярного строения и атомной структуры хвойной целлюлозы различного происхождения, древесной массы разной степени помола, мискантуса «китайского» и целлюлоз на его основе;
- количественные характеристики ближнего порядка (координационные числа, радиусы координационных сфер) образцов древесной массы разной степени помола, нитрата целлюлозы, и предложена модель атомной структуры нитрата целлюлозы, синтезированного из мискантуса «китайского»;
- предложена и реализована методика исключения вклада, вносимого молекулами воды в дифракционную картину рассеяния образцами хлопковой, сульфатной и

бисульфитной целлюлозы, насыщенной водой, позволяющая оценить характер внутримолекулярных изменений.

**Научно-практическая значимость.** Полученные результаты о структуре целлюлозы различного происхождения важны для развития технологий получения различных материалов на основе целлюлозы и для решения экологических проблем, связанных с этим.

В целом можно резюмировать, что диссертант успешно справилась с задачами, поставленными при выполнении диссертационной работы, и получила результаты, имеющие как научную, так и практическую значимость. Важно отметить, что в работе тщательно проведены трудоемкие расчеты по моделированию структуры образцов целлюлозы на основе полученных картин рентгеновской дифракции в сочетании с возможностями молекулярной динамики, что характеризует высокую квалификацию соискателя.

Автореферат диссертации полностью соответствует самой диссертационной работе. Основные результаты диссертационной работы опубликованы в 8 статьях в рецензируемых журналах, рекомендованных ВАК РФ, и доложены на 28 российских и международных конференциях.

Все основные результаты диссертационной работы получены лично автором под руководством научного руководителя.

Результаты, полученные в диссертационной работе И.В. Люхановой, могут использоваться при проведении научных исследований в МГУ, СПбГУ, Институте нефтехимического синтеза им. А.В.Топчиева РАН, Института Химии Коми НЦ УрО РАН (г. Сыктывкар), Карельском научном центре РАН, Институте проблем химико-энергетических технологий СО РАН (г. Бийск) и в других научных организациях.

По диссертационной работе имеются некоторые **вопросы и замечания:**

1. В работе исследовалось большое количество образцов, полученных из различных организаций и подвергшихся разным технологическим и химическим воздействиям, в связи с чем автором для их условного обозначения выбраны аббревиатуры, при чтении которых у неподготовленного читателя неизбежно возникает путаница.
2. Не приводится расчет погрешности определения степени кристалличности исследованных образцов по методу Руланда-Вонка, нет сравнения результатов расчета степени кристалличности разными методами для одного и того же образца.
3. Термин «надмолекулярная структура», под которым автор имеет в виду размеры областей когерентного рассеяния и степень кристалличности образцов целлюлозы, не является общеупотребимым и нуждается в дополнительном пояснении при его первом использовании.
4. По всей видимости, раздел 3.1.2, в котором приводятся и сравниваются с достоверными литературными данными результаты структурного

исследования образцов хлопковой и льняной целлюлозы, стоило бы разместить в самом начале третьей главы, поскольку именно на основании его делается вывод о достоверности и надежности проводимого автором рентгенографического эксперимента и используемых методик расчета, которые затем применяются для остальных объектов исследования.

5. В разделе 3.1.4 не приводится объяснение значительному увеличению степени кристалличности образцов целлюлоза из мискантуса «китайского» и плодовых оболочек овса после гидротропной варки. Так же в разделе 3.1.5 не приводится объяснение отсутствию влияния помола на степень кристалличности образцов древесной массы.
6. При выполнении компьютерных расчетов в программе HyperChem не приводится обоснование выбора использования метода молекулярной динамики ММ+, не указаны используемые при расчете потенциалы атомного взаимодействия. Выбор разных потенциалов может оказывать существенное влияние на получаемый в итоге результат – модель атомно-молекулярного кластера.

Высказанные замечания имеют уточняющий характер и не затрагивают существа выполненной работы. Работа выполнена на высоком методическом и научном уровне. Диссертация написана достаточно хорошим профессиональным языком и практически не содержит опечаток. Полученные результаты отличаются новизной и оригинальностью. Диссертационная работа «Исследование структуры технической целлюлозы методами рентгеновской дифрактометрии» соответствует требованиям ВАК, предъявляемым к кандидатским диссертациям, а диссертант, Люханова Инна Владимировна, заслуживает присуждения искомой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.07 – физика конденсированного состояния.

Иван Сергеевич Левин, к.ф.-м.н.,

ФГБУН Ордена Трудового Красного Знамени Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук, лаборатория №2 «Химии нефти и нефтехимического синтеза», сектор № 9 «Физико-химических исследований», старший научный сотрудник.

Адрес: Ленинский проспект, д.29, Москва, Россия, 119991.

e-mail: [levin@ips.ac.ru](mailto:levin@ips.ac.ru) Телефон: +7(495)647-59-27, доб. 2-63

«Подпись Левина И.С. заверяю»

Ученый секретарь ИНХС РАН, к.х.н.,  
доцент



И.С. Левин

Ю.В. Костина

27 января 2020 года.