

«УТВЕРЖДАЮ»
проректор Федерального
государственного бюджетного
образовательного учреждения
высшего образования «Московский
государственный университет имени
М.В. Ломоносова»

(МГУ имени М.В. Ломоносова),

д.ф.-м.н. профессор

А.А. Федянин



« » января 2020 г.

ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

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

Диссертационная работа Люхановой И.В. посвящена важному и актуальному вопросу физики конденсированного состояния вещества – установлению методами рентгеновской дифрактометрии и компьютерного моделирования характеристик надмолекулярной и атомной структуры технической целлюлозы, а также влиянию механоактивации и насыщения водой на их изменение.

Хорошо известно, что целлюлоза представляет собой самый распространенный полимер на Земле, в составе которого содержится более 50 % всего органического углерода биосферы. Будучи возобновляемым природным полимером, этот полисахарид

является неисчерпаемым сырьем для производства бумаги, пленок, волокон, наполнителей, взрывчатых веществ, лекарств, материалов для очистки сточных вод, создания нанокompозитов, в качестве биоразлагаемого материала в химической и пищевой промышленности и других практически ценных материалов и веществ.

Интерес к этой проблеме связан с тем, что возможность эффективного использования технической целлюлозы в различных отраслях народного хозяйства для получения материалов, обладающих заранее заданными свойствами, существенно зависит от установления связи между структурными и физико-химическими характеристиками этого биополимера. Знание структурных характеристик целлюлозы имеют большое значение и при оптимизации таких процессов производства как: волокнистые материалы высокого выхода, тонкодисперсные целлюлозные материалы, наноматериалы на основе целлюлозосодержащих объектов и др.

В научном аспекте предлагаемая к защите диссертационная работа представляет также большой интерес в двух аспектах. Во-первых, она посвящена изучению рентгendifракционными методами такого нестандартного объекта, как техническая целлюлоза, для которой все еще не полностью охарактеризованно структурное состояние и методы обработки экспериментальных данных еще недостаточно разработаны. Во-вторых, полученные результаты важны в плане изучения влияния условий синтеза и различных методов воздействия на структурные характеристики технической целлюлозы.

Таким образом, можно заключить, что область диссертационного исследования, представленного к защите И.В. Люхановой, обладает несомненной актуальностью, а тематика ее работы соответствует специальности 01.04.07 – физика конденсированного состояния.

Диссертационная работа Люхановой И.В. имеет классическую структуру и состоит из введения, обзора литературы, описания исследованных образцов и методов проведения эксперимента, обработки экспериментальных данных и используемого метода моделирования структуры, обсуждения и выводов результатов, а также списка литературы. Диссертационная работа изложена на 157 страницах, включая 69 рисунков, 28 таблиц и списка литературы из 143 наименований.

Во введении обоснована актуальность выбранной темы исследования, сформулированы научная новизна и практическая значимость работы, изложены цель и задачи исследования, приведены положения, выносимые на защиту.

В обзоре литературы представлены основные достижения и проблемы при исследовании структурного состояния целлюлозы различного происхождения. Также рассмотрены трехмерные модели атомно-молекулярной структуры аморфной целлюлозы с использованием методов компьютерного моделирования.

Во второй главе приведено подробное описание методов синтеза исследуемых образцов и их приготовления, методов проведения рентгендифракционных исследований и обработки получаемых данных. Представлен метод Ритвельда, который позволил провести уточнение характеристик кристаллической структуры исследуемых в диссертации образцов и метод Финбака-Уоррена, с помощью которого рассчитывались кривые распределения парных функций, характеризующие распределение электронной плотности материала, а также радиусы и размытия координационных сфер и координационные числа, что позволило установить характеристики ближнего порядка для ряда исследованных образцов. Также описаны методики расчета характеристик надмолекулярной структуры (метод Руланда и метод Шеррера) и методика построения атомно-молекулярной структуры аморфных объектов на основе целлюлозы с использованием метода молекулярной динамики.

Глава 3 посвящена результатам исследования кристаллической составляющей для ряда образцов технической целлюлозы, для которых установлены основные характеристики их надмолекулярной и атомной структур.

Так для образцов гель-пленок бактериальной целлюлозы установлено, что характеристики ее надмолекулярной структуры зависят от типа бактерий и типа питательной среды. Показано, что исследованные образцы бактериальной целлюлозы по своему атомному строению соответствуют в основном триклинной целлюлозе Ia. Различие периодов решетки и углов элементарной ячейки бактериальной целлюлозы зависят от способа синтеза и питательной среды. Бактериальная целлюлоза, синтезированная на мискантусае, имеет максимальное значение степени кристалличности (95 %).

Для образцов целлюлозы из хлопкового и льняного волокон установлено, что они имеют решетку, соответствующую целлюлозе Ib с антипараллельным расположением молекул. Обнаружено, что все характеристики надмолекулярной структуры целлюлозы льна ниже, чем соответствующие данные для целлюлозы хлопка.

В рассматриваемой главе также приведены структурные характеристики образцов целлюлозы мискантуса и плодовых оболочек овса (ПОО), которые в настоящее время рассматриваются как альтернативные источники целлюлозы, которые могут составить

конкуренцию традиционным видам сырья (хлопок и древесина). Установлено, что по своему атомному строению исследованные образцы имеют моноклинную решетку Iβ. Различие атомной структуры сводится к отличию конформации глюкозных колец и угла связи между ними в целлюлозе мискантуса и ПОО по сравнению с таковыми для глюкозных колец целлюлозы хлопка и льна. Эти отличия обусловлены различиями атомной структуры целлюлозной составляющей в исходных материалах, то есть не зависят от способа выделения целлюлозы. Также показано, что гидротропная варка целлюлозы мискантуса и плодовых оболочек овса не приводит к ее разрушению и характеризуется выходом продукта с высоким процентным содержанием (порядка 80%) самой высокомолекулярной и прочной фракции технической целлюлозы.

Определены структурные характеристики целлюлозы древесной массы, полученной методом механического дефибрирования. С использованием метода Уоррена-Финбака показано, что механические свойства образцов древесной массы разной степени помола определяются не надмолекулярными характеристиками, а нарушениями межмолекулярных связей, которые, и приводят к нарушению ориентации волокон в макросистеме.

Хочется отметить, что данное исследование выявляет связь прочностных характеристик изделий из целлюлозы древесной массы с ее тонкой атомной структурой, которая до настоящего времени изучена еще недостаточно.

В конце данной главы определены структурные характеристики хвойных технических целлюлоз, полученных из разных источников. Установлено, что степень кристалличности древесных целлюлоз на 10 % ниже, чем для хлопковой целлюлозы. Определено, что способ изготовления исследованных образцов технической целлюлозы не влияет на величину степени кристалличности и размер элементарных фибрилл, но оказывает влияние на атомную структуру. Установлена модель атомной структуры кристаллической составляющей целлюлозы всех исследованных образцов, которая соответствует антипараллельной упаковке целлюлозных цепочек и описывается моноклинной элементарной ячейкой целлюлозы Iβ.

На основании полученных экспериментальных данных диссертантом установлено, что способ изготовления исследованных образцов технической целлюлозы не влияет на величину степени кристалличности и размер элементарных фибрилл, но оказывает влияние на ее атомную структуру.

Глава 4 посвящена результатам исследования изменений молекулярной и надмолекулярной структуры целлюлозы при ее взаимодействии с водой.

На дифракционных картинах для образцов, пропитанных водой, наблюдалось уменьшение интенсивности отражений от кристаллической фазы, что связано с возрастанием поглощения в образцах за счет заполнения капиллярной системы целлюлозы водой, и повышением плотности системы в целом. Установлено, что наиболее интенсивно поглощает воду небеленая сульфитная целлюлоза и целлюлоза хлопка. Т.о. было подтверждено, что проникновению воды и набуханию наиболее доступны аморфные области целлюлозы.

Несомненным достоинством диссертационной работы Люхановой И.В. является предложенная и используемая в работе методика исключения вклада, вносимого молекулами воды в дифракционную картину рассеяния образцами хлопковой, сульфатной и бисульфитной целлюлозы, насыщенной водой, позволяющая достоверно оценить характер внутримолекулярных изменений.

Глава 5 посвящена расчетам характеристик ближнего порядка и установлению модели структуры нитрата целлюлозы, синтезированной из мискантуса «китайского». Используя метод Уоррена-Финбака были рассчитаны кривые распределения парных функций, характеризующие распределение электронной плотности материала, по которым методом наименьших квадратов были рассчитаны характеристики ближнего порядка. Для определения конкретного расположения атомов в пространстве диссертантом было проведено построение компьютерных моделей методами молекулярной динамики. Впервые построена кластерная модель атомно-молекулярной структуры нитроцеллюлозы, дифракционная картина от которой, близка к экспериментальным дифрактограммам данного вида целлюлозы. Установлена формульная единица построенного кластера: $C_6H_{13.2}O_{2.1}(ONO_2)_3$.

Стоит заметить, что предложенная в диссертационной работе модель нитроцеллюлозы определяет теоретическую значимость работы И.В. Люхановой, заключающуюся в расширении представлений о структурном состоянии одной из востребованных в настоящее время производных целлюлозы, как полимера, дающего дифракционную картину, характерную для аморфных объектов.

В заключении представлены основные результаты и выводы по работе.

Новизна диссертационной работы И.В. Люхановой заключается в том, что впервые:

1. Охарактеризовано надмолекулярное строение и атомная структура хвойной целлюлозы различного происхождения, древесной массы разной степени помола, мискантуса «китайского» и целлюлоз на его основе.

2. Рассчитаны количественные характеристики ближнего порядка для образцов древесной массы разной степени помола и нитрата целлюлозы. Предложена модель атомной структуры нитрата целлюлозы, синтезированного из мискантуса «китайского».
3. Предложена и реализована методика исключения вклада, вносимого молекулами воды в дифракционную картину рассеяния образцами хлопковой, сульфатной и бисульфитной целлюлозы, насыщенных водой, позволяющая корректно оценивать характер внутримолекулярных изменений в исследованных образцах целлюлозы.

Обоснованность и достоверность результатов исследования, представленных в данной работе, подтверждается воспроизводимостью многократно зарегистрированных дифракционных картин с использованием излучения с различными длинами волн, согласованностью эксперимента с результатами других авторов. Диссертационная работа Люхановой И.В. выполнена с использованием современных методов получения и обработки данных рентгendifракционного эксперимента и методов компьютерного моделирования.

Научно - практическая значимость диссертационной работы Люхановой И.В. определяется тем, что в работе получены новые данные, способствующие расширению представлений о структурном состоянии на атомном и надмолекулярном уровнях природных высокомолекулярных соединений целлюлозы, что имеет большое значение для решения фундаментальной научной проблемы физики природных полимеров.

Практическая значимость результатов работы заключается в том, что установление особенностей атомно-молекулярной структуры исследованных объектов технической целлюлозы в комплексе с физическими и химическими свойствами позволит открыть новые области использования этого уникального класса органических веществ. Полученные результаты позволят не только охарактеризовать структурное состояние исходных и синтезированных целлюлоз, но и понять сущность процессов, протекающих при синтезе, объяснить свойства синтезированных материалов и указать направление отработки технологии для получения материалов с заданными свойствами.

Рекомендации по использованию результатов и выводов диссертации: полученные в диссертационной работе Люхановой И.В. новые данные могут быть использованы при исследованиях природных высокомолекулярных соединений в научных центрах, как в России (ИОНХ РАН, Институт катализа СО РАН, Институт кристаллографии РАН, Институт геологии Карельского научного центра РАН, Институт Химии Коми НЦ УрО РАН, Институт Высокомолекулярных соединений РАН, ФГБУН

Институт проблем химико-энергетических технологий Сибирского отделения Российской академии наук, а также в высших учебных заведениях (физический и химический факультеты МГУ, МИТХТ, МХТУ, университетах Казани, Санкт-Петербурга, Томска и Новосибирска), так и за рубежом. Материалы диссертации могут быть рекомендованы для использования в научно-образовательном процессе в высших учебных заведениях при подготовке студентов и магистров по специальностям «физика конденсированного состояния» и «органическая химия». Все вышеизложенное позволяет сделать вывод о высоком уровне результатов оппонируемой работы. В целом, в работе Люхановой И.В. получен большой объем экспериментальных и расчетных данных и на их основе установлен целый ряд общих, ранее неизвестных, структурных характеристик для ряда природных высокомолекулярных соединений, полученных из различных источников.

Тем не менее, по результатам диссертационной работы можно сделать **следующие замечания:**

1. При расчете формы поперечного сечения элементарных фибрилл образцов бактериальной целлюлозы, синтезированной на гидролизате крахмала, были получены существенные отличия в размерах областей когерентного рассеяния в направлении (100) при съемке образцов в геометрии на отражение и геометрии на прохождение, тогда как синтез образцов с использованием сахарозной среды и среды ферментативного гидролизата мискантуса к такому эффекту не приводил. К сожалению, объяснения данного факта в диссертационной работе не приведено.
2. При расчетах из экспериментальных дифрактограмм диссертанткой получены завышенные значения точности определения параметров кристаллической решетки при использовании при измерениях шага $0,1^{\circ}$ по углу 2θ . Погрешность в определении степени кристалличности определялась в диссертационной работе из значения профильного фактора недостоверности в результате уточнения структуры целлюлозы при использовании метода Ритвольда, что приводит к заниженным значениям ошибки определения данной характеристики, поскольку не учитывается ошибка при вычитании из наблюдаемой интенсивности диффузной составляющей.
3. Полученный результат – независимость степени кристалличности для всех исследованных образцов древесной массы от степени помола (механического дефибрирования) - связан с использованием узкого диапазона воздействия: ((72-76) ШР), что надо было бы указать в выводах диссертационной работы. При

использовании более широкого диапазона ((20-78) ШР), который используется в промышленности для получения картона, газетной или типографской бумаги, такая зависимость, скорее всего, была бы выявлена. Необходимо было отметить, что степень помола имеет более существенное влияние на атомно-молекулярную структуру образцов древесной массы, чем степень кристалличности.

4. При построении модели структуры нитрата целлюлозы, синтезированной на основе мискантуса «китайского», был использован потенциал, заложенный в программу HyperChem 8.0. Существует необходимость использования при расчетах других потенциалов взаимодействия, для уточнения кластерной модели данной целлюлозы, поскольку для нее возможны как конформационные превращения (макромолекул и глюкопиранозных звеньев), так и сложный характер сил межмолекулярного взаимодействия (силы Ван-дер-Ваальса и водородные связи). Необходимость использования других потенциалов взаимодействия связана с тем, что полного согласия при построении функции радиального распределения атомов из экспериментальных данных и рассчитанных для модели кластера в диссертационной работе не получено.

Сделанные замечания не снижают впечатления от большой и трудоемкой работы, выполненной Люхановой И.В. с применением современных рентгendifракционных методов исследования и обработки экспериментальных данных для кристаллических, кристаллоаморфных и аморфных материалов и методов моделирования структуры, которыми автор прекрасно владеет.

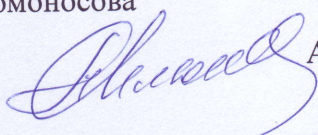
Диссертация убедительно демонстрирует высокую профессиональную квалификацию соискателя. Результаты работы прошли достаточную апробацию на 28 научных конференциях различного уровня; а также опубликованы в 8 статьях из перечня ВАК. Автореферат правильно и полно отражает содержание диссертации.

Можно резюмировать, что диссертационная работа: «Исследование структуры технической целлюлозы методами рентгеновской дифрактометрии» полностью удовлетворяет требованиям «Положения о порядке присуждения ученых степеней» (утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации (с изменениями на 1 октября 2018 года) № 842), предъявляемым к кандидатским диссертациям, а ее автор, ЛЮХАНОВА Инна Владимировна, заслуживает присуждения ей ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.07 – физика конденсированного состояния.

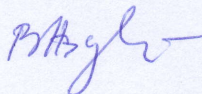
Доклад И.В. Люхановой по диссертационной работе «Исследование структуры технической целлюлозы методами рентгеновской дифрактометрии» был заслушан и обсужден на научном семинаре кафедры физики твердого тела физического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова «14» января 2020 г., протокол № 1, и получил одобрение участников семинара.

Отзыв составила доцент кафедры физики твердого тела, кандидат физико-математических наук В.М. Авдюхина.

Заведующий кафедрой физики твердого тела
физического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова
доктор физ.-мат. наук, профессор

 А.С. Илюшин


Доцент кафедры физики твердого тела
физического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова
кандидат физ.-мат. наук



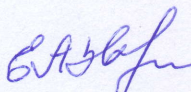
В.М. Авдюхина

Отзыв ведущей организации по диссертации Люхановой И.В. «Исследование структуры технической целлюлозы методами рентгеновской дифрактометрии» рассмотрен и одобрен на заседании Ученого совета отделения физики твердого тела физического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова от «20» января 2020 г., протокол № 1.

Зам. Заведующий отделением физики твердого тела
физического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова
доктор физ.-мат. наук, профессор

 А.Н. Васильев

Ученый секретарь совета отделением физики твердого
тела физического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова
доктор физ.-мат. наук

 Е.А. Зверева

Москва 119991, Ленинские горы, д.1 стр.2, физический факультет МГУ, кафедра
физики твердого тела, +7 495 939 23 87, Avdyukhina_VM@physics.msu.ru

ч.о. 