

## ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу ПРУССКОГО Андрея Ивановича «Структурные особенности целлюлоз различного происхождения», представленную на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.07 – физика конденсированного состояния

Актуальность представленной диссертационной работы обусловлена, прежде всего, интересом к исследованию практически важного класса природных полимеров – целлюлоз различного происхождения с целью установления их структурных особенностей. Специфика целлюлоз как объектов структурного анализа состоит в том, что они не имеют строго упорядоченной кристаллической структуры и их принято считать аморфно-кристаллическими, т.е. имеющими как упорядоченные области или блоки, так и существенно разупорядоченные фрагменты нанометровых масштабов. Это, с одной стороны, усложняет задачи рентгеноструктурного анализа, базирующегося на дифракционном эксперименте, с другой стороны, делает его незаменимым инструментом, обеспечивающим необходимую информацию как об усредненной пространственной структуре подобных объектов, так и об их локальной структуре.

Целью диссертационной работы Прусского А.И. были рентгенографические исследования и компьютерное моделирование структурного состояния целлюлозы, полученной из разных сырьевых источников, а также подвергнутой различным технологическим обработкам, в том числе гидрогелей на основе целлюлозы.

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 подходов молекулярной динамики.

Содержание работы изложено на 136 страницах, включающих 75 рисунков, 22 таблицы. Диссертация имеет традиционную структуру и состоит из введения, семи глав, заключения и списка литературы, содержащего 104 наименования.

**Во введении** диссертантом обоснована актуальность выбранной тематики, сформулированы цели и задачи, 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, имеющихся по тематике работы в настоящее время. Приводится детальная информация об

имеющихся в литературе моделях атомного и надмолекулярного строения целлюлоз, относящихся к различным структурным модификациям.

**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: методов Ритвельда, радиального распределения атомов, моделирования дифракционных картин от совокупности разориентированных кластеров с помощью формулы Дебая; рентгенографических методик оценки степени кристалличности целлюлоз. Представлена также методика построения компьютерных моделей, основанная на подходах молекулярной динамики.

**Третья, четвертая и пятая главы** посвящены изучению структурного состояния исходных, модифицированных, мерсеризированных и регенерированных целлюлоз из различных источников. Анализ структуры кристаллической компоненты выполнялся методом Ритвельда. Для изучения ближнего порядка успешно использован метод радиального распределения атомов; оптимизация моделей проводилась в ходе молекулярно-динамического эксперимента. Проводился теоретический расчет дифракционных картин совокупностью кластеров атомов с использованием формулы Дебая.

Значительный интерес представляют схемы, характеризующие форму поперечного сечения фибрилл для исследованных образцов целлюлозы, наглядно иллюстрирующие определенные особенности надмолекулярной структуры и её трансформации при технологических обработках. Модели кластеров, полученных путем компьютерной оптимизации и отвечающих экспериментальным кривым радиального распределения атомов (как, например, модель кластера для регенерированной целлюлозы, рис. 48, рис.49) можно отнести к наиболее оригинальным результатам работы.

**В шестой и седьмой главах** приводятся результаты определения ближнего порядка в образцах этилцеллюлозы и в образцах лиофильно высушенного гидрогеля, соответственно.

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

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

- характеристики надмолекулярной структуры целлюлоз различного происхождения (лиственной и хвойной сульфатной целлюлозы и целлюлозы льна и хлопка) в исходном, мерсеризованном и в порошковом состояниях;
- характеристики ближнего порядка аморфной регенерированной целлюлозы, этилцеллюлозы и лиофильно высушенного гидрогеля, полученного на основе порошковой лиственной целлюлозы.

Предложены оригинальные модели атомно-молекулярного строения областей ближнего упорядочения аморфной регенерированной целлюлозы, этилцеллюлозы и лиофильно высушенного гидрогеля, полученного на основе порошковой лиственной целлюлозы.

**Научно-практическая значимость.** Полученные результаты кристаллохимического характера могут быть использованы при разработке технологий синтеза материалов с заданными свойствами на основе целлюлоз, получаемых из различного сырья.

В целом можно резюмировать, что диссертант успешно справился с задачами, поставленными при выполнении диссертационной работы, и получил результаты, имеющие как научную, так и практическую значимость. Важно отметить, что в работе использован комплекс самых современных методик рентгеноструктурного анализа аморфных и аморфно-кристаллических фаз в сочетании с возможностями молекулярной динамики, что характеризует высокую квалификацию соискателя.

Автореферат диссертации полностью соответствует самой диссертационной работе. Основные результаты диссертационной работы опубликованы в 5 статьях в рецензируемых журналах, рекомендованных ВАК и доложены на 8-ми российских и международных конференциях. Надежность результатов базируется на использовании адекватных методик рентгеноструктурного анализа аморфно-кристаллических соединений и метода молекулярной динамики в сочетании с кристаллохимическими критериями оценки достоверности рассматриваемых моделей.

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

Результаты, полученные в диссертационной работе А.И.Прусского, могут использоваться при проведении научных исследований в МГУ, СПбГУ, НГУ, Институте катализа им. Г.К.Борескова СО РАН, Институте химии твердого тела и механохимии СО РАН, Красноярском научном центре СО РАН и в других научных организациях.

По диссертационной работе имеются некоторые вопросы и замечания:

1. По результатам литературного обзора не сформулированы в явном виде проблемы в заявленной области, не решенные к началу работы над диссертацией и объясняющие мотивацию проведенных исследований.
2. Во второй главе излишне подробно приведено описание общеизвестного метода Ритвельда вплоть до вида функций Гаусса и Коши-Лоренца.
3. В третьей главе не приведено достаточно пояснений, почему значения размеров областей когерентного рассеяния (ОКР) для некоторых кристаллографических направлений значительно различаются при их определении по результатам дифракционного эксперимента в геометрии на

просвет и в геометрии на отражение. В любом случае хотелось бы получить четкие рекомендации и обоснования, каким образом можно получить объективные данные о размерах ОКР. Эта часть работы выглядит не завершенной в методическом аспекте.

4. В работе встречаются отдельные неудачные выражения. Например, в тексте на стр. 77 и в выводе 3 присутствуют фразы типа: «Рентгенограммы регенерированной целлюлозы диффузны», «Дифракционные картины становятся диффузными». Очевидно, что следует говорить о диффузном рассеянии рентгеновских лучей, которое противоположно явлению дифракции. Корректнее выглядит, например, выражение: «Дифракционные пики слабо выражены из-за преимущественно диффузного рассеяния рентгеновских лучей».

Высказанные замечания имеют уточняющий характер и не затрагивают существа выполненной работы. Работа выполнена на высоком методическом и научном уровне. Диссертация написана хорошим профессиональным языком и содержит минимум опечаток. Полученные результаты отличаются новизной и оригинальностью. Диссертационная работа «Структурные особенности целлюлоз различного происхождения» соответствует требованиям ВАК, предъявляемым к кандидатским диссертациям, а диссертант, Прусский Андрей Иванович, заслуживает присуждения искомой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.07 – физика конденсированного состояния.

Главный научный сотрудник

ФГБУН ФИЦ «Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН»

доктор физико-математических наук, профессор

С.В. Цыбуля

Сергей Васильевич Цыбуля, д.ф.-м.н., профессор,

ФГБУН ФИЦ «Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН», лаборатория структурных методов исследования, главный научный сотрудник.

Адрес: пр. академика Лаврентьева 5, Новосибирск, Россия, 630090

e-mail: tsybulya@catalysis.ru

Телефон: +7-(383) 326-95-97

«Подпись Цыбули С.В. заверяю»

Ученый секретарь ИК СО РАН, д.х.н.

профессор РАН



Д.В. Козлов