

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

В настоящее время остро стоит проблема восполнимости лесных ресурсов – главного источника целлюлозы и её производных. Поэтому поиск других источников целлюлозы – в частности, однолетних растений (лена, хлопка, и др.), является по-настоящему актуальным. Также стоит отметить, что использование однолетних растений, клеточные стенки в которых богаты целлюлозой, в качестве сырья для получения этилцеллюлозы 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 исследованию структурного состояния целлюлозы различного происхождения является актуальной.

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 метода молекулярной динамики в специализированных компьютерных программах.

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. Диссертантом проведена большая и кропотливая работа по изучению большого количества работ, посвященных

рентгендифракционным исследованиям целлюлозы и компьютерному моделированию их атомно-кристаллической структуры. 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: метода Руланда оценки степени кристалличности целлюлозы, методов Ритвельда, радиального распределения атомов, моделирования дифракционных картин от совокупности разориентированных кластеров с помощью формулы Дебая. Очень подробно описана процедура нормировки интенсивности рассеяния рентгеновских лучей и её приведения к электронным единицам. Представлена также методика построения компьютерных моделей, основанная на подходах молекулярной динамики.

Третья, четвертая и пятая главы посвящены изучению структурного состояния исходных, модифицированных, мерсеризованных 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.

На основании проведенных расчетов построены модели атомных кластеров для регенерированной лиственной целлюлозы.

В шестой и седьмой главах приводятся результаты определения ближнего порядка в образцах этилцеллюлозы и в образцах лиофильно высушенного гидрогеля, соответственно. Показаны полученные после расчетов модели атомных кластеров.

В заключении представлены основные результаты и выводы по работе.

Научная новизна работы. Диссертантом впервые получены:

- характеристики надмолекулярной структуры целлюлоз различного происхождения (лиственной и хвойной сульфатной целлюлозы, 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 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 справился с задачами, поставленными при выполнении диссертационной работы, и получил 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 5 статьях в рецензируемых журналах, рекомендованных ВАК и доложены на 8 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 нефтехимического синтеза им. А.В.Топчиева РАН, Институте катализа им. Г.К.Борескова СО РАН, Института Химии Коми НЦ УрО РАН, Карельском научном центре РАН и в других научных организациях.

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

1. Осталось не до конца ясным, что из себя представляли образцы целлюлозы в исходном состоянии и после регенерации, как велась пробоподготовка для регистрации дифракционных картин, исключала ли она возникновение текстурированности в образцах (что важно для корректного определения степени кристалличности) и отличалась ли она для получения рентгенограмм в геометриях на отражение и просвет.
2. В методической главе 2 не показано, почему для регистрации рентгенограмм использовались дифрактометры с разным материалом анода, а также, использовались ли какие-либо схемы монохроматизации.
3. Выбор в качестве растворителя целлюлозы диметилацетамида/LiCl (ДМАА/LiCl), а не, например, диметилсульфоксида (ДМСО) или N-метилморфолин-М-оксида (N-ММО), недостаточно аргументирован.

4. Выбор метода Руланда для оценки степени кристалличности целлюлозы сделан автором на основе результатов работы Еловича ([17] в списке литературы), однако в этой же работе показано, что степень кристалличности, рассчитанная по этому методу, может быть занижена.
5. Осталась не до конца ясна причина перехода регенерированной целлюлозы в аморфное состояние.
6. Из некоторых фраз, присутствующих в работе, понятно, что автор имеет в виду, но стилистически они не совсем корректны. Например, в тексте на стр. 14: «Что насчет древесной целлюлозы (Рисунок 3), то содержание целлюлозы в данном сырье намного меньше, чем в сырье однолетних растений (Таблица 1).», или подпись к Рисунку 77 на стр. 116: «Кривые распределения интенсивности рассеяния ... после молекулярной динамики».
7. Отсутствует отдельный лист с расшифровкой многочисленных аббревиатур, использованных в работе

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 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.

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

Телефон: +7(495)647-59-27, доб. 2-63

«Подпись Левина И.С. заверяю»
Ученый секретарь ИИХС РАН, к.х.н.,
доцент



И.С. Левин

Ю.В. Костина

13 мая 2019 года.