



«УТВЕРЖДАЮ»
Директор ИВС РАН
д.ф.-м.н., проф. РАН

С.В. Люлин

« 23 » мая 2019 г.

Отзыв ведущей организации о диссертации А. И. Прусского
«СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ ЦЕЛЛЮЛОЗ РАЗЛИЧНОГО
ПРОИСХОЖДЕНИЯ»,

представленной на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук по специальности
01.04.07 – физика конденсированного состояния

Диссертационная работа А.И. Прусского посвящена рентгенографическим исследованиям структуры исходных и модифицированных целлюлоз, полученных из разных сырьевых источников. Природное целлюлозосодержащее растительное сырье, имеющее различный химический и морфологический состав, как известно, при производстве целлюлозы подвергается переработке и/или химической модификации. Полученная при этом целлюлоза, в основном, имеет одинаковый химический состав, но заметно различается по физической структуре, которая зависит как от физико-химических параметров исходного сырья, так и от способа его переработки. В нативном состоянии целлюлоза представляет интерес, в основном, для научных исследований; а для практических применений она используется в модифицированном состоянии после химической или физической модификации различными способами. Получение широкого класса производных целлюлозы и материалов на ее основе независимо от способа воздействия влечет за собой изменения структурной организации целлюлозы, что определяет направления ее практического использования.

В последние десятилетия как способы переработки целлюлозосодержащего сырья, так и круг методов его модификации, а также набор экспериментальных методов исследования, заметно расширились, что привело к тому, что знания о свойствах и возможностях использования этого природного полимера вышли на новый уровень. Изучение структурной организации целлюлозы, являющейся двухкомпонентной системой, содержащей как кристаллическую, так и аморфную фазы, имеет более, чем столетнюю историю, тем не менее одним из наиболее популярных и первоочередных методов исследования структуры целлюлозы остается метод рентгеновской дифракции. Развитие модернизированных систем для рентгеновских исследований позволяет в настоящее время объективно охарактеризовать надмолекулярную структуру (кристалличность и размеры кристаллитов) целлюлозы и материалов на ее основе. Следует отметить, что получение структурных характеристик аморфной составляющей полимеров и, в частности, целлюлозы является достаточно сложной задачей, и только сравнительно недавно это направление начало активно развиваться.

В работе А.И. Прусского методы рентгенографии успешно использованы для изучения надмолекулярной структуры и получения информации о структурных характеристиках аморфных многокомпонентных объектов на основе целлюлозы. Эти

задачи являются **актуальными**, поскольку позволяют получить обширные сведения о структурном состоянии исходных и модифицированных целлюлоз различного происхождения, а это, в свою очередь, позволяет, в принципе, прогнозировать возможности их практического использования для развития технологий производства функциональных материалов на основе целлюлозы и определения областей их применения.

Автор исследовал большой круг целлюлозных объектов, начиная с исходных образцов нативной целлюлозы и последовательно переходя к химически модифицированным, а также регенерированным из растворов образцам целлюлозы в различных морфологических формах, в том числе в виде гидрогелей. Известно, что для того чтобы определить структуру аморфных материалов, необходимо, прежде всего, охарактеризовать внутримолекулярный ближний порядок. Для получения сведений о структурном состоянии некристаллических материалов в данной работе используются рентгенографические методы, а также компьютерное моделирование атомных конфигураций. Оригинальность данного исследования состоит в том, что рентгеновские данные, которые характеризуют кристаллическое состояние изучаемых объектов, сочетаются в нем с построениями атомно-молекулярных кластеров, что позволило охарактеризовать пространственное расположение молекул и атомов в молекуле в области ближнего упорядочения. На основании исследований надмолекулярной структуры двухфазных целлюлозных объектов автор осуществил построение атомных кластеров, удовлетворительно описывающих структуру аморфных образцов. Именно этот результат является важной составляющей **научной новизны** данной диссертации, которая заключается в следующем:

- Рассчитаны характеристики атомной структуры четырех видов нативных целлюлоз в исходном, порошковом и модифицированных щелочью состояниях и проведено их сопоставление с данными о надмолекулярной структуре этих образцов.
- На основе расчета характеристик ближнего порядка предложены модели атомной структуры листовенной целлюлозы, регенерированной из раствора и из гидрогеля, а также модифицированного образца сульфатной хвойной целлюлозы в виде простого эфира целлюлозы – этилцеллюлозы.

Достоверность результатов, полученных в диссертации, подтверждается тем, что использованы современные инструментальные методы исследования, в первую очередь рентгенографические, и надежные методы обработки экспериментальных данных; интерпретация полученных результатов убедительно обоснована.

Практическая значимость работы заключается в том, что установление надмолекулярной структуры целлюлоз, выделенных из различных природных объектов, имеет большое значение для решения актуальной проблемы замены древесной целлюлозы на быстро воспроизводимое растительное сырье, а также для оптимизации процессов производства волокнистых материалов на основе целлюлозы. Рассмотрение структуры модифицированной целлюлозы с новых позиций и получение конкретных результатов об атомно-молекулярном составе аморфной составляющей, является новым, весьма важным и перспективным вкладом в развитие различных направлений технологии производства функциональных материалов на основе целлюлозы и определения областей их применения.

Структура и объем работы. Диссертация А. И. Прусского состоит из введения, семи глав, заключения, выводов и списка цитированной литературы. Объем диссертации составляет 136 страниц, она содержит 82 рисунка и 23 таблицы. Список цитированных источников включает 104 наименования работ, опубликованных в отечественных и зарубежных изданиях.

Во **Введении** сформулированы актуальность и научная новизна работы, представлены изучаемые объекты и применяемые методы исследования, обоснованы теоретическая и практическая значимость работы, определены задачи исследования.

В **Обзоре литературы (Глава 1)** приведена информация о структурных исследованиях природных целлюлоз различного происхождения, а также модифицированных образцов, с помощью рентгеновского рассеяния, в том числе о применимости широко известного метода Руланда для оценки степени кристалличности (СК) целлюлозных объектов. Представлены возможные варианты получения характеристик атомной структуры объектов и аморфной составляющей двухфазной системы нативных и модифицированных целлюлоз. Подробно описаны имеющиеся сведения о построении моделей атомно-молекулярного строения целлюлозы методами компьютерного моделирования. Следует отметить, что написание обзора на тему структурных исследований целлюлоз представляется непростой задачей ввиду того, что количество исследований и публикаций на эту тему постоянно растет и превышает несколько сотен в год. Тем не менее, А.И. Прусский справился с этой задачей, и представленный обзор свидетельствует о достаточной **научной квалификации диссертанта**.

Можно отметить некоторые недостатки оформления и содержания обзора:

- обзор представляется слишком длинным (из 136 стр. диссертации он занимает 46 стр.), его можно было бы сократить в части, где приводятся многочисленные сведения из хрестоматийных и, соответственно, хорошо известных литературных источников. Кроме того, мало ссылок на публикации самого последнего времени, к тому же в некоторых случаях приводятся и обсуждаются не вполне надежные и доказательные работы (напр., [72]).
- Много неудачных выражений, например на стр. 14: «Что насчет древесной целлюлозы, то содержание целлюлозы в данном сырье...». В табл. 4 употребляются неправильные и не существующие термины «Микрокристаллический хлопок» или «Микрокристаллическая береза».
- Встречаются взаимоисключающие данные. Так, на стр. 35 сообщается следующее: «Регенерированная целлюлоза является одним из наиболее гидрофильных полимеров», что подтверждается соответствующими ссылками. Далее на стр. 36 - «Можно сделать предположение, что целлюлоза II имеет гидрофобную природу», а на стр 38 - «Таким образом, гидрофобные свойства целлюлозы II могут быть объяснены ее структурной анизотропией», и также приводятся подтверждающие ссылки. Автор не дает объяснения этим противоречиям.
- На стр. 30 предложение «Процесс регенерации целлюлозы из раствора происходит при добавлении кислоты в концентрированный медноаммиачный (т.е. содержащий сульфат меди и гидроксид аммония) водный раствор» приводится в качестве основного способа получения регенерированной целлюлозы. Этот метод не является методом регенерации и в настоящее время не применяется.
- Некоторые результаты цитируемых работ противоречивы, но не комментируются или обсуждаются недостаточно. Так в табл. 3 и 4 приводятся данные по степени кристалличности различных целлюлоз, некоторые из которых

представлены в обеих таблицах, однако нет объяснения, почему приведенные значения различны, и иногда даже не проводится их сравнение.

В **Главе 2** («Методика проведения эксперимента и обработки экспериментальных данных») подробно описаны использованные экспериментальные методы дифракционных исследований полимерных аморфно-кристаллических и аморфных материалов:

- метод полнопрофильного анализа рентгенограмм поликристаллов (метод Ритвельда);
- расчет степени кристалличности по методу Руланда;
- расчет размеров областей когерентного рассеяния методом Дебая-Шеррера;
- методика обработки данных рентгенографического исследования аморфных материалов (метод Финбака-Уоррена);
- расчет дифракционной картины малыми кластерами (модифицированная модель Дебая).

В этой главе представлен метод компьютерного моделирования атомно-молекулярной структуры.

Самыми значимыми с научной точки зрения являются **Главы 3-6**, в которых приводятся и обсуждаются результаты исследования. **Глава 3** посвящена результатам изучения структуры широкого круга аморфно-кристаллических целлюлоз из различного природного сырья: исходных хлопковой беленой целлюлозы, лиственной и хвойной сульфатной целлюлозы и льна, при этом рентгенограммы были получены не только на отражение, но и на просвет, что позволяет более тонко охарактеризовать различия в структуре образцов. Некоторые образцы изучены также в порошковой форме. Вывод автора о том, что рентгенограммы всех исследованных образцов соответствуют структуре целлюлозе βI , является достаточно тривиальным. Что касается величин степени кристалличности образцов как в исходном состоянии, так и в порошкообразной форме, вычисленных с использованием метода Руланда, то их значения представляются завышенными и, кроме того, автор не наблюдает заметного увеличения СК порошковых целлюлоз в сравнении с величинами для исходных образцов, что не согласуется с известными данными. К сожалению, автор не приводит значения СК аналогичных образцов, исследованных ранее, и не дает сравнительного анализа этих результатов.

Известно, что для полнопрофильного анализа рентгенограмм (для получения параметров кристаллографических решеток аморфно-кристаллических целлюлоз) был успешно применен метод Ритвельда. А.Н. Прусский также использовал этот метод, и результаты определения кристаллографических характеристик и моделей структуры весьма интересны, поскольку они подтверждают соответствие структуры природных целлюлоз антипараллельной модели целлюлозы βI . Анализ размеров областей когерентного рассеяния (ОКР), проведенный автором, позволил предложить схемы, характеризующие форму и размеры поперечного сечения элементарных фибрилл исходных и порошкообразных целлюлоз со структурой βI , которые заметно различаются для этих образцов. Существенно отметить, что для лиственной и льняной целлюлоз размеры ОКР не изменяются при их переходе в порошкообразную форму, такие изменения имеют место только для хлопковой целлюлозы. К сожалению, эти результаты, несомненно оригинальные, не сопровождаются сравнением с ранее полученными данными, в ряде которых был отмечен противоположный эффект.

В **Главе 4** автор приводит результаты изучения мерсеризованной, регенерированной и модифицированной целлюлоз, имеющих структурную модификацию целлюлозы II. На примере мерсеризованной хлопковой целлюлозы показано, что при гидролизе, сопровождающемся получением образца в порошковой форме, степень кристалличности и размеры ОКР существенно выше, чем для волокнистого образца.

В случае образцов лиственной и льняной целлюлоз, регенерированных из раствора в ДМАА/LiCl, полученные рентгенограммы свидетельствуют об аморфизации образцов, однако в случае льняной целлюлозы на кривой интенсивности рентгеновского рассеяния имеются следы отражений от кристаллических областей с малыми размерами. Как было показано в более ранних публикациях, размеры кристаллических областей зависят, прежде всего, от способов регенерации и высушивания образцов.

Глава 5 посвящена охарактеризованию структуры и определению параметров ближнего порядка аморфизованных образцов лиственной целлюлозы, регенерированной из раствора в ДМАА/LiCl. Для этого автор использовал метод Финбака-Уоррена, который позволил рассчитать кривые распределения парных функций, характеризующие распределение электронной плотности материала. Автором показано, что значения радиусов координационных сфер достаточно хорошо согласуются с соответствующими данными для различных фаз целлюлозы, а координационные числа наиболее близки к таковым, рассчитанным для целлюлозы II. Компьютерный эксперимент, который провел автор для анализа пространственного распределения атомов и молекул на модели кластера, полученного трансляцией элементарной ячейки целлюлозы II в направлении оси *c*, показал, что значения радиусов координационных сфер, рассчитанные из экспериментальных кривых, совпадают с данными для модели, а различие в значениях координационных чисел можно объяснить различием в расположении молекул воды в регенерированной целлюлозе и модели.

В **Главе 6** приведены результаты определения ближнего порядка с помощью анализа атомно-молекулярной структуры области ближнего упорядочения в простом эфире целлюлозы – этилцеллюлозе, полученной этерификацией мерсеризованной лиственной целлюлозы бромистым этилом в среде бензола. Для этого была использована модель кластера, построенного для регенерированной целлюлозы, однако в этом случае совпадения рассчитанных и экспериментальных интерференционных кривых не наблюдалось. В итоге расчеты были произведены путем подбора размера исходного кластера и химического состава цепочек. Результатом явилось постоеие модели кластера этилцеллюлозы, состоящего из 8 целлюлозных цепей длиной 70Å, причем эфирные группы -C₂H₅ находились только в двух из четырех пар цепей. Интересным фактом является то, что в каждой паре цепи этилцеллюлозы так же антипараллельны, как и в случае аморфно-кристаллических образцов со структурой целлюлозы β1.

В **Главе 7** были представлены результаты исследования ближнего порядка в гидрогеле, полученном при самоорганизации раствора лиственной целлюлозы в ДМАА/LiCl и подвергнутого лиофильному высушиванию после формирования гидрогеля. Интерференционные картины рентгеновского рассеяния свидетельствуют о том, что образцы имеют аморфную структуру. Установлено, что значения радиусов координационных сфер практически совпадают с соответствующими данными, рассчитанными для фазы целлюлозы II. Построенные кластеры

гидрогелей, наилучшим образом согласующие экспериментальные и рассчитанные кривые распределения интерференционной функции, соответствуют кластеру с числом трансляций вдоль осей координат $a = 2$, $b = 2$, $c = 5$.

В **Выводах** автор суммировал основные результаты выполненной работы.

Общая оценка диссертации. Работа представляет собой систематическое, комплексное исследование в области физики и физической химии целлюлозы и материалов на ее основе. По выбору объектов, постановке задачи исследования и полученным результатам она полностью согласуется с положениями паспорта специальности «Физика конденсированного состояния». В работе получены новые результаты, а их достоверность обусловлена тщательным подбором методов моделирования и расчета структуры аморфно-кристаллических и аморфных образцов целлюлозы. Работа выполнена на высоком научном уровне, а полученные результаты по моделированию целлюлозных систем различной структурной организации представляют несомненный интерес для исследователей в этой области. Использование широкого круга объектов, включающих нативные целлюлозы четырех видов - порошковые, мерсеризованные и регенерированные из растворов, а также эфир целлюлозы, позволило получить ценные сведения для составления энциклопедии структуры целлюлозных образцов и прогнозирования их функционализации в целях практического применения. Выводы и положения диссертации основаны на анализе большого количества полученных результатов, их достоверность обеспечена выбором современных экспериментальных методов и подходов.

По работе имеются следующие вопросы и замечания:

- На стр 12 предложение «Связь С-1 ОН на одном конце фрагмента представляет собой альдегидную группу с пониженной активностью» неверно, т.к. редуцирующая альдегидная группа химически активна;
- «Сырьем для получения чистой природной целлюлозы также является бактериальная целлюлоза (БЦ)». Предложение неверно сформулировано - БЦ не сырье, а целлюлоза;
- Неудачное выражение: «В основной своей массе целлюлоза сочетается с лигнином и другими полисахаридами...»: целлюлоза не «сочетается», а «находится в составе...» ;
- На некоторых рисунках толщина линий или их цвет невозможно различить, что затрудняет восприятие подписей к ним;
- В таблицах 3 и 5 появляются английские названия образцов, их следовало поместить в переведенном виде в отдельную таблицу. Неубедительно сравнение кристалличности с «фактическими» значениями, взятыми из ссылки [72];
- Рис. 8 из ссылки [14] не стоило приводить, т.к. выше на рис. 7 уже приведены кривые распределения рентгеновского рассеяния как на отражение, так и на просвет;
- После раздела «Результаты и их обсуждение» отсутствует заключение, которое следовало бы сделать как итог достаточно сложной и многогранной работы, где бы были суммированы основные новые и оригинальные результаты, полученные в работе.

- В Выводах первая часть пункта 1, как уже было отмечено, является тривиальной, ее можно было не выносить в Выводы. А последняя фраза является спорной и не подтвержденной другими исследованиями
- В выводах 2 и 3: первая часть пункта 2 не содержит новой информации, а информация, содержащаяся в пункте 3, является хорошо известной и доказанной.

Сделанные замечания не снижают высокой положительной оценки данной диссертационной работы. Несомненная актуальность выполненного исследования, научная новизна и достоверность полученных в диссертации результатов, позволяют считать работу А.И.Прусского «Структурные особенности целлюлоз различного происхождения» законченным исследованием, удовлетворяющим критерием новизны и научной значимости.

По результатам работы опубликовано 5 статей в научных журналах, включенных в утвержденный Перечень рецензируемых научных изданий, рекомендованных для представления результатов диссертационных работ. Кроме того, А.И.Прусский является соавтором в главе «Рентгенографические исследования целлюлозы хлопка и льна в различных состояниях» монографии «Структура и физико-химические свойства целлюлоз и нанокompозитов на их основе» (Петрозаводск, 2014 г.). Публикации индексируются в базе данных Scopus. Работа прошла **апробацию** на многочисленных конференциях различного уровня, что отражено в списке тезисов докладов, приведенном в диссертации.

Автореферат и публикации полностью отражают содержание диссертации.

Представленная диссертационная работа полностью соответствует требованиям ВАК, установленным пунктами 9-14 «Положения о присвоении ученых степеней» (утвержденного Постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. №842 в последней редакции 2016 года), а ее автор – А.И.Прусский - заслуживает присуждения ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.07 – Физика конденсированного состояния.

Доклад А.И. Прусского по диссертационной работе был заслушан и обсужден на расширенном семинаре лаборатории физической химии полимеров ИВС РАН 10 апреля 2019 г.

Ельяшевич Галина Казимировна,
доктор физико-математических наук
профессор,
главный научный сотрудник
Федерального государственного
бюджетного учреждения науки
Института высокомолекулярных соединений
Российской академии наук,
199004 Санкт-Петербург, Большой пр. В.О., 31
Тел. +7 812 3286876
E-mail: elya@hq.macro.ru

