

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА 24.1.038.01,  
СОЗДАННОГО НА БАЗЕ ФЕДЕРАЛЬНОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО  
БЮДЖЕТНОГО УЧРЕЖДЕНИЯ НАУКИ ИНСТИТУТА БИОХИМИЧЕСКОЙ  
ФИЗИКИ ИМ. Н.М. ЭМАНУЭЛЯ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК ПО  
ДИССЕРТАЦИИ НА СОИСКАНИЕ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ КАНДИДАТА  
НАУК

аттестационное дело № \_\_\_\_\_

решение диссертационного совета от 22.05.2024 г., № 3

О присуждении Перовой Александре Николаевне, гражданке Российской Федерации, ученой степени кандидата химических наук.

Диссертация «Влияние микрокристаллической целлюлозы на термическую деструкцию полилактида и полиэтилена» по специальности 1.4.7. Высокмолекулярные соединения принята к защите 20 марта 2024 г. (протокол заседания № 2) диссертационным советом 24.1.038.01, созданным на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института биохимической физики им. Н.М. Эмануэля Российской академии наук по адресу: 119334, Российская Федерация, г. Москва, ул. Косыгина, д. 4; приказ Министерства образования и науки №105/нк от 11 апреля 2012 года.

**Соискатель** – Перова Александра Николаевна, 13 марта 1994 года рождения, в 2017 году с отличием окончила Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева» по направлению подготовки «Энерго- и ресурсосберегающие процессы в химической технологии, нефтехимии и биотехнологии» факультета биотехнологии и промышленной экологии. С 04 декабря 2017 года по 24 декабря 2021 года обучалась в аспирантуре Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института биохимической физики им. Н.М. Эмануэля Российской академии наук по специальности 1.4.4. Физическая химия (02.00.04 – физическая химия).

В период подготовки диссертации с 2017 года работает в Акционерном обществе «Федеральный научно-производственный центр «Научно-исследовательский институт прикладной химии», в настоящее время в должности младшего научного сотрудника.

**Диссертация выполнена** в лаборатории химической стойкости полимеров Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института биохимической физики им. Н.М. Эмануэля Российской академии наук.

**Научный руководитель** – кандидат химических наук Ломакин Сергей Модестович, заведующий лабораторией химической стойкости полимеров Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института биохимической физики им. Н.М. Эмануэля Российской академии наук.

**Официальные оппоненты:**

**Аскадский Андрей Александрович**, доктор химических наук, заслуженный деятель науки Российской Федерации, профессор, главный научный сотрудник лаборатории полимерных материалов Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук;

**Акопова Татьяна Анатольевна**, доктор химических наук, ведущий научный сотрудник, заведующий лабораторией твердофазных химических реакций Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова Российской академии наук

**дали положительные отзывы на диссертацию.**

**Ведущая организация** – Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева» (г. Москва), в своем положительном заключении, составленном деканом факультета нефтегазохимии и полимерных материалов, доцентом кафедры химической технологии пластических масс, кандидатом химических наук, доцентом

Сиротиним Игорем Сергеевичем, и утвержденном проректором по науке, доктором химических наук, доцентом Щербиной Анной Анатольевной указывает, что утилизация полимерных отходов представляет собой актуальную задачу химической промышленности. В рамках данного исследования в качестве эффективного способа утилизации широко распространенных в упаковочной промышленности материалов – полилактида и полиэтилена высокой плотности – рассматривается пиролиз, преимуществом которого является возможность получения ценных для синтеза химических соединений. Для регулирования выхода целевых продуктов в матрицы полилактида и полиэтилена высокой плотности была включена микрокристаллическая целлюлоза.

Научная новизна полученных результатов заключается в том, что в составе летучих продуктов термической деструкции полилактида впервые обнаружены пятичленные циклические кетоны – цис- и транс-1,3-диметилдиоксалан-4-оны. Установлено, что увеличение концентрации микрокристаллической целлюлозы в композициях с полилактидом и/или повышение температуры приводит к росту выхода лактидов и их олигомеров (три-, тетра- и пентамеров) при пиролизе полилактида.

Подобрана кинетическая модель термической деструкции полилактида и его композиции с микрокристаллической целлюлозой.

Приведенные в работе выводы основаны на результатах логично спланированного эксперимента. Теоретические положения согласуются с экспериментальными данными, в том числе с результатами исследований других авторов. Автореферат и опубликованные работы полностью отражают основные результаты, изложенные в диссертации.

В заключении отмечено, что диссертационная работа Перовой Александры Николаевны «Влияние микрокристаллической целлюлозы на термическую деструкцию полилактида и полиэтилена» представляет собой законченную научно-квалификационную работу и **соответствует** требованиям, установленным пунктами 9–14 «Положения о присуждении

ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24 сентября 2013 года, с последующими изменениями.

Перова А.Н. заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.7. Высокмолекулярные соединения.

Соискатель имеет 13 опубликованных работ, из них 9 по теме диссертации, в том числе 5 статей в рецензируемых научных изданиях, рекомендованных ВАК, 2 статьи в журналах, индексируемых в базе Scopus, и тезисы 2-х докладов в сборниках трудов научных конференций, входящих в базу РИНЦ.

Наиболее значимые научные работы по теме диссертации:

1. **Перова, А.Н.** Сравнительный анализ термических и физико-механических свойств композиций полиэтилена, содержащих микрокристаллическую и нанопибриллярную целлюлозу / А.Н. Перова, П.Н. Бревнов, С.В. Усачев, Е.В. Коверзанова, А.В. Хватов, С.М. Ломакин // **Химическая физика.** – 2021. – Т. 40, № 7. – С. 1–9;
2. **Перова, А.Н.** Кинетические особенности термической деструкции композиции полилактида, содержащего микрокристаллическую целлюлозу / А.Н. Перова, А.В. Хватов, Н.Г. Шилкина, С.В. Усачев, Е.В. Коверзанова, С.М. Ломакин, Х.С. Абзальдинов, О.Н. Кузнецова, О.В. Стоянов, Г.Е. Заиков // **Вестник технологического университета.** – 2022. – Т. 25, № 9. – С. 5–11;
3. **Перова, А.Н.** Влияние температуры пиролиза на состав летучих продуктов термической деструкции полилактида / А.Н. Перова, А.В. Хватов, Н.Г. Шилкина, С.В. Усачев, Е.В. Коверзанова, П.А. Сахаров, С.М. Ломакин, Х.С. Абзальдинов, О.Н. Кузнецова // **Вестник технологического университета.** – 2023. – Т. 26, № 2. – С. 79–84.

На автореферат поступило 3 положительных отзыва:

- 1) в отзыве д.х.н. **Ольхова Анатолия Александровича**, ведущего научного сотрудника Научной лаборатории «Перспективные композиционные материалы и технологии» Базовой кафедры химии инновационных материалов и технологий Федерального государственного бюджетного образовательного

учреждения высшего образования «Российский экономический университет имени Г.В. Плеханова» в качестве пожелания отмечено, что было бы интересно оценить возможное влияние размера частиц микрокристаллической целлюлозы в композициях с полилактидом и полиэтиленом высокой плотности на их термическую деструкцию; 2) в отзыве к.х.н. **Тимофеевой Викторией Андреевны**, старшего научного сотрудника отдела полимеров и композиционных материалов Федерального государственного бюджетного учреждения науки Федерального исследовательского центра химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук отмечено, что было бы интересно оценить влияние микрокристаллической целлюлозы на термическую стабильность и механизм пиролиза полимеров полилактида и полиэтилена различной молекулярной массы (морфология); 3) в отзыве д.т.н. **Ушкова Валентина Анатольевича**, профессора кафедры строительного материаловедения Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский Московский государственный строительный университет» в качестве замечания отмечено отсутствие в автореферате кривых термогравиметрического анализа и дифференциальной сканирующей калориметрии образцов, которые могли бы проиллюстрировать их термические превращения.

В отзывах отмечено, что актуальность темы исследования не вызывает сомнений, полученные результаты имеют теоретическую и практическую значимость для исследований в области физико-химии полимеров и композиционных материалов.

**Выбор официальных оппонентов и ведущей организации** обоснован их специализацией по тематике настоящей диссертационной работы и достижениями в области исследований высокомолекулярных соединений и их композиций, а также наличием публикаций в соответствующей сфере исследования, что позволяет им оценить научную и практическую значимость диссертации. Оппонент д.х.н., заслуженный деятель науки Российской

Федерации, профессор Аскадский А.А. является ведущим специалистом в области технологии пластических масс и занимается разработкой подхода для количественной оценки физических свойств сетчатых полимеров на основе их химического строения, экспериментальным исследованием структуры и свойств теплостойких ароматических полимеров разных классов. Оппонент д.х.н. Аكوпова Т.А. является признанным специалистом в области разработки и проведения твердофазного синтеза композиционных полимерных материалов и гибридных систем на основе синтетических и природных полимеров. Ведущая организация – Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева» является одним из крупнейших российских научно-исследовательских центров в области химической технологии, в том числе в области синтеза полимерных композиционных материалов и изучения их физико-химических свойств.

**Диссертационный совет отмечает**, что на основании выполненных соискателем исследований:

**разработана** научная идея, направленная на использование микрокристаллической целлюлозы (МКЦ) для регулирования выхода целевых продуктов при пиролизе полилактида (ПЛ) и полиэтилена высокой плотности (ПЭВП);

**предложена** кинетическая модель, позволяющая рассчитать суммарные концентрации основных продуктов пиролиза композиций ПЛ с МКЦ;

**доказана** перспективность использования МКЦ, которая влияет на механизм термической деструкции ПЛ и ПЭВП и приводит к изменению количественного состава летучих продуктов пиролиза и получению ценных для синтеза химических соединений.

**Теоретическая значимость исследования** обоснована тем, что:

**доказано**, что предложенная кинетическая модель, включающая две параллельно протекающие реакции первого порядка, приводящие к образованию пятичленных циклических соединений – цис- и транс-1,3-

диметилдиоксалан-4-онов и шестичленных циклических продуктов – лактидов и их олигомеров (три-, тетра- и пентамеров), подтверждает полученные экспериментальные данные пиролитической хромато-масс-спектрометрии исследованных образцов ПЛ и композиции ПЛ с МКЦ;

**применительно к проблематике диссертации** результативно использован комплекс современных физико-химических методов анализа: инфракрасная спектроскопия, дифференциальная сканирующая калориметрия, термогравиметрический анализ, пиролитическая хромато-масс-спектрометрия; **изложены** экспериментальные данные, свидетельствующие об изменении теплофизических характеристик ПЛ (температур фазовых переходов, энтальпии плавления, степени кристалличности) в составе композиций с МКЦ и о влиянии МКЦ на термическую и термоокислительную стабильность ПЛ и ПЭВП;

**раскрыты** общие закономерности влияния МКЦ на термическую деструкцию ПЛ и ПЭВП, рассчитаны эффективные кинетические параметры термической деструкции ПЛ и его композиции с МКЦ, а также термоокислительной деструкции композиции ПЭВП с МКЦ;

**изучена** взаимосвязь между составом и термическими свойствами бинарных полимерных композиций на основе ПЛ и ПЭВП с МКЦ.

**Значение полученных соискателем результатов исследования для практики** подтверждается тем, что

**разработан** подход к оптимизации температурно-временных условий для целенаправленного получения летучих продуктов пиролиза композиций ПЛ с МКЦ;

**определены** условия, при которых МКЦ оказывает существенное влияние на изменение количественного состава летучих продуктов пиролиза ПЛ и ПЭВП;

**представлены** результаты прогнозирования процесса образования основных продуктов пиролиза ПЛ и его композиции, содержащей 10 масс. % МКЦ, выполненного с использованием рассчитанных кинетических параметров в

заданных изотермических условиях термического разложения в диапазоне температур от 330 до 600 °С.

**Оценка достоверности результатов исследования** выявила:

для экспериментальных работ результаты получены на сертифицированном оборудовании с применением современных методов физико-химического анализа, стандартных методик обработки результатов измерений; показана воспроизводимость результатов; сформулированные в диссертации научные положения и выводы подтверждаются экспериментальными данными;

**теория** основана на известных литературных данных в области полимерного материаловедения, кинетики термической деструкции и согласуется с ранее опубликованными экспериментальными данными по теме диссертации;

**идея** базируется на анализе массива экспериментальных и литературных данных в области термической деструкции композиций ПЛ и ПЭВП, содержащих целлюлозные наполнители;

**использованы** авторские данные и данные, опубликованные ранее по рассматриваемой тематике;

**установлено** соответствие авторских результатов с результатами, представленными в независимых источниках по исследованию термических характеристик и термической деструкции композиций ПЛ, а также ПЭВП с МКЦ;

**использованы** современные методы сбора, статистической обработки и анализа полученных данных и построения графиков, в том числе программа Origin, для построения структурных формул соединений и схем реакций использована программа векторной химической графики BIOVIA Draw.

**Личный вклад** соискателя состоит в непосредственном участии на всех этапах работы, в том числе в анализе литературных данных, планировании, подготовке и проведении научных экспериментов, обработке полученных результатов с помощью специализированного программного обеспечения и их интерпретации, представлении результатов исследования на конференциях и семинарах, а также подготовке публикаций по результатам работы.



В ходе защиты диссертации были высказаны следующие критическое замечание:

Непонятно, что отображает кинетическая схема (модель)  $A \rightarrow B \rightarrow C$  термоокислительной деструкции ПЭВП/МКЦ?

Соискатель Перова А.Н. ответила на замечание и привела собственную аргументацию:

Эта схема отображает формальную упрощенную модель двухстадийного процесса термоокислительной деструкции ПЭВП и ПЭВП/МКЦ.

В действительности процесс термоокислительной деструкции полиэтилена, а также МКЦ представляет собой совокупность множества последовательных элементарных стадий, а их кинетическое моделирование чрезвычайно затруднено. В диссертационной работе применялся упрощенный подход к описанию этого процесса, который заключается в использовании модельной схемы из 2-х последовательных реакций  $A \rightarrow B \rightarrow C$ . При этом, согласно схеме, предполагается, что на первой стадии ( $A \rightarrow B$ ) наряду с деструкцией ПЭВП формируется карбонизованный твердый остаток, в основном содержащий коксовый продукт МКЦ, а на второй стадии ( $B \rightarrow C$ ) в присутствии кислорода воздуха при температуре выше  $500^{\circ}\text{C}$  происходит его полное выгорание. Таким образом, представленная в работе схема в целом иллюстрирует брутто процесс термоокислительной деструкции ПЭВП/МКЦ, который и был положен в основу проведенного термокинетического моделирования.

Диссертация Перовой А.Н. «Влияние микрокристаллической целлюлозы на термическую деструкцию полилактида и полиэтилена» представляет собой законченную научно-квалификационную работу и удовлетворяет требованиям, изложенным в пунктах 9–14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 года № 842 (ред. от 25.01.2024).

На заседании 22 мая 2024 года диссертационный совет принял решение присудить Перовой Александре Николаевне ученую степень кандидата химических наук.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 23 человек, из них 6 докторов наук по специальности 1.4.7. Высокомолекулярные соединения, участвовавших в заседании, из 25 человек, входящих в состав совета, проголосовали: за присуждение ученой степени – 23, против присуждения ученой степени – 0, недействительных бюллетеней – 0.

Председатель  
диссертационного  
совета, д.х.н.



Трофимов Алексей Владиславович

Ученый секретарь  
диссертационного  
совета, к.х.н.



Мазалецкая Лидия Ивановна

22 мая 2024 года