

УТВЕРЖДАЮ

Первый проректор - проректор по научной деятельности федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Казанский (Приволжский) федеральный университет», д.ф-м.н., профессор

Дмитрий Альбертович Азорский

« 5 » априля 2024 г.



ОТЗЫВ

ведущей организации на диссертацию Иванова Дмитрия Анатольевича
«НОВЫЙ КОМПЛЕКС МЕТОДОВ IN SITU ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СИНХРОТРОННОГО ИЗЛУЧЕНИЯ»,

представленную на соискание учёной степени доктора химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия

Актуальность темы диссертации. Особенностью макромолекулярных систем является многообразие структурной организации как в кристаллической, так и в аморфной фазах. При этом молекулярная организация таких объектов определяет их физические свойства, в том числе их эксплуатационные характеристики в качестве материалов. Для создания материалов с заданными свойствами, в том числе биоподобных полимеров, необходима детальная информация об их структуре и влиянии на нее условий получения и обработки. Изучение же структуры макромолекулярных систем является исключительно сложной задачей – в немалой степени как раз из-за многообразия и сложности их структурной организации.

Решению этой задачи посвящена диссертационная работа **Иванова Д.А.**, в рамках которой были созданы *in situ* подходы к исследованию состояния и структуры макромолекулярных объектов на основе рентгеновского рассеяния. Таким образом, тема диссертационной работы является **актуальной**.

Содержание работы. Работа оформлена в форме **научного доклада** на основе материала **50** оригинальных статей по теме диссертации, а также главы в книге,

изданных в период с **2014** по 2023 год. Доклад изложен на 63 страницах, состоит из введения, основной части, где изложены результаты проведенных исследований, заключения, выводов и списка работ по теме диссертации. Текст доклада содержит 33 рисунка и 3 таблицы, а также 12 ссылок на литературные источники. Основное содержание доклада включает описание термического поведения и структуры неламеллярных термопластичных эластомеров, структуры и динамики сверхвысокомолекулярного полиэтилена, структура и фазовых превращений супрамолекулярных полимеров на основе клиновидных и дискотических мезогенов, структуры тонких пленок функциональных полимеров, методов микро- и нанофокусной рентгеновской дифракции для изучения полимерной морфологии, совмещенного метода термического анализа на чипе и синхротронной рентгеновской дифракции, структуры и термического поведения блок-сополимеров, структуры, механизмов деформации и фазовых переходов в биомиметических блок-сополимерах.

Новизна полученных результатов и выводов. Изложенный в докладе материал исследований, выполненный автором, позволил получить результаты и сформулировать выводы, имеющие несомненную **научную новизну**:

Разработан метод для проведения совмещенных теплофизических и структурных измерений на основе чип-калориметра и синхротронного источника с непрерывной регистрацией мало- и большеуглового рентгеновского рассеяния;

Исследовано множественное плавление модельного полимера политrimетилентерефталата с помощью синхротронного рентгеновского рассеяния и чип-калориметрии со скоростями нагрева от 1000 °C/c, идентифицированы процессы реорганизации структуры полимера при нагреве;

Предложена диаграмма реорганизации в координатах скорость нагрева-температура кристаллизации для образцов политrimетилентерефталата, приготовленных путем изотермической кристаллизации из расплава;

Разработан метод анализа микроструктуры кольцевых сферолитов, на основе синхротронного рентгеновского рассеяния на малых и больших углах;

Идентифицирована трехмерная форма ламеллярных кристаллов в кольцевых полимерных сферолитах. Установлено, что в

политриметилентерефталате кристаллы имеют геликоидальную форму, а в полипротиленадипинате – спиральную;

На основе совмещенных рентгеноструктурных и механических измерений для серии щеточных сополимеров с биомиметическими свойствами установлены стадии механической деформации;

Найдена последовательность фазовых переходов в тонких пленках клинообразных мезогенов в процессе набухания образца в парах воды методом рентгеновского рассеяния в реальном времени при скользящем падении пучка.

Апробация работы и публикации. Основное содержание работы изложено в 50 оригинальных статьях и одной главе в книге, изданных с 2014 по 2023 год. Все статьи опубликованы в журналах Q1 и Q2, индексируемых в базах научного цитирования Scopus и Web of Science. Результаты работы докладывались и обсуждались на следующих симпозиумах и конференциях: Всероссийская Каргинская конференция (2014, 2017 и 2020), Всероссийская конференция «Макромолекулярные нанообъекты и полимерные нанокомпозиты» (2015, Кострово, Московская область, 2023, Тула), международная конференция European Polymer Congress "EPF 2019" (Гераклион, Греция), международная конференция Synchrotron radiation for polymer science (2015- Мадрид, Испания, 2016- Устронь, Польша), международный симпозиум Fourth International Symposium "Frontiers in polymer science" (Riva del Garda, Италия 2015), международная школа-конференция 5th International Fall School on Organic Electronics (Кострово, 2019), международная школа-конференция Advanced Nanomaterials and Methods – ANAM2019 (Ереван, Армения, 2019), международная конференция 13th Hellenic Polymer Society conference (он-лайн, 2021) и конференция 14th Advanced Polymers via Macromolecular Engineering (Париж, Франция, 2023).

Обоснованность научных положений и выводов, сформулированных в диссертации. Достоверность полученных в работе результатов и сформулированных выводов обеспечена применением современной приборной базы, включавшей установки синхротронного рентгеновского излучения в Германии и Франции. Кроме того, работа прошла широкую апробацию на

международных симпозиумах и конференциях, а материал исследований опубликован в ведущих мировых научных журналах.

Соответствие содержания диссертации указанной специальности.

Материал диссертационной работы соответствует пунктам 5, 7 и 12 паспорта специальности 1.4.4. Физическая химия.

Значимость результатов для науки и производства. Внедрение разработанного комплекса подходов для совмещенных структурных исследований на основе рентгеновского рассеяния на существующих и строящихся отечественных синхротронных установках будет способствовать развитию российской науки и профессиональному развитию российских специалистов в области макромолекулярных материалов. Несомненной **теоретической значимостью** обладают установленные в работе особенности процессов реорганизации, рекристаллизации и множественного плавления полимерных кристаллов, структуры кольцевых сферолитов, появления хиральных структур в кристаллах ахиральных полимеров, последовательности фазовых переходов в тонких пленках мезогенов. **Практическую значимость** имеют разработанные в ходе выполнения работы нанотермоанализатор, ячейки со скользящим пучком, а также ячейка для совмещенной регистрации структурных и механических характеристик. Применение такого оборудования на этапе оптимизации технологии производства должно способствовать получению полимерных изделий с улучшенными эксплуатационными характеристиками.

Замечания по диссертационной работе. При прочтении работы возникли следующие вопросы и замечания:

1. Несомненным достоинством работы является разработка совмещенного метода рентгеновской дифракции и термического анализа со сверхбыстрым нагревом. Составляющая метода, связанная с рентгеноструктурными исследованиями выполнена на высочайшем теоретическом и технологическом уровне, вместе с тем, нанотермоанализатор, созданный на основе чип-калориметра, не вполне реализует возможности метода, так как установка, как правильно

отмечает автор, является прибором термического анализа, а не сканирующей калориметрии, и не измеряет теплоемкость образца.

В разделе 2.6 при описании работы совмещенной установки нанотермоанализа и рентгеновской дифракции в режиме переменного тока, автор утверждает, что такая методика подобна классическому методу температурно-модулированного ДСК. Это справедливо лишь отчасти, так как в последнем случае измеряемой величиной является переменный тепловой поток, необходимый для создания заданной температурной модуляции, а в описанной установке – наоборот регистрируется переменная температура образца за счет заданной модуляции мощности нагревателя.

2. Совмещенная установка нанотермоанализа и рентгеновской дифракции была использована для изучения процессов реорганизации в ходе множественного плавления модельного полимера. К сожалению, выбранный полимер и условия кристаллизации (наименьшая температура кристаллизации 120 °C) не позволяют однозначно установить причины изменения формы эндотермического эффекта при переходе к высоким скоростям нагрева и структурных изменений, ответственных за низкотемпературные пики на кривых с множественным плавлением. Возможно, эти эффекты связаны с процессами реорганизации без значительных изменений параметров кристаллической ячейки.

В связи с этим диаграмма на рис. 22 представляется не вполне обоснованной. Вместе с тем, результаты рентгеновской дифракции, представленные на рис. 21, действительно позволяют исключить значительные изменения морфологии кристаллической фазы полимера при высоких скоростях нагрева.

3. Кроме того, в работе встречается небольшое число неудачных выражений, например «аспектное отношение», «нанотермический анализатор».

Вместе с тем, указанные замечания не несут критического характера и не снижают общего **положительного впечатления** от работы.

Вывод. Таким образом, по совокупности объема выполненных исследований, обоснованности, новизны и значимости полученных результатов и выводов, представленная диссертационная работа является **научным достижением**. Результаты работы могут быть использованы в университетах и научно-

исследовательских организациях, в частности Московском государственном университете им. М.В. Ломоносова, Национальном исследовательском центре «Курчатовский институт», Санкт-Петербургском государственном университете, Казанском (Приволжском) федеральном университете, Институте синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН, Национальном исследовательском Нижегородском государственном университете им. Н.И. Лобачевского, Институте химической физики им. Н.Н. Семёнова РАН, Казанском национальном исследовательском технологическом университете (КНИТУ-КХТИ), Казанском национальном исследовательском технологическом университете имени А. Н. Туполева (КНИТУ-КАИ). Разработанные в работе подходы могут быть использованы для оптимизации технологии производства в R&D подразделениях предприятий, специализирующихся на синтезе полимеров и изготовлении полимерных изделий, например ПАО «СИБУР Холдинг», ООО «Полимер», Государственной корпорации «Ростех».

Диссертационная работа Иванова Дмитрия Анатольевича «РАЗРАБОТКА КОМПЛЕКСА МЕТОДОВ IN SITU ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА, ВКЛЮЧАЮЩИХ РЕНТГЕНОВСКОЕ РАССЕЯНИЕ» соответствует требованиям Положения о присуждении ученых степеней, утвержденного постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 года № 842, и пп. 2.1-2.5 «Положения о присуждении учёных степеней в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки «Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской Академии Наук» от 29 марта 2024 г., предъявляемых к диссертациям на соискание учёной степени доктора наук, а её автор заслуживает присуждения учёной степени доктора химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия.

Отзыв подготовлен доктором химических наук, профессором кафедры физической химии Химического института им. А.М. Бутлерова федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Казанский (Приволжский) федеральный университет» Соломоновым Борисом Николаевичем.

Отзыв рассмотрен и одобрен на расширенном заседании кафедры физической химии Химического института им. А.М. Бутлерова федерального государственного

автономного образовательного учреждения высшего образования «Казанский (Приволжский) федеральный университет» с удаленным участием профессора университета Ростока (Германия) Кристофа Шика, протокол № 21 от «25» июня 2024 года.

Сведения о ведущей организации: Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Казанский (Приволжский) федеральный университет»

Адрес: 420008, г. Казань, ул. Кремлевская, 18.

Тел.: +7 (843) 939-29-03

Электронная почта: public.mail@kpfu.ru

Сайт: <https://kpfu.ru>

Директор

Химического института им. А.М. Бутлерова

доктор химических наук, профессор

Зиганшин Марат Ахмедович

Профессор

кафедры физической химии

доктор химических наук, профессор

Соломонов Борис Николаевич



Приложение
к письму КФУ от _____
№ _____

Сведения
о ведущей организации по диссертации Иванова Дмитрия Анатольевича
«Новый комплекс методов *in situ* физико-химического анализа с
использованием синхротронного излучения»
по специальности 1.4.4. Физическая химия
на соискание ученой степени доктора химических наук

Полное наименование организации в соответствии с уставом	Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Казанский (Приволжский) федеральный университет»
Сокращенное наименование в соответствии с уставом	КФУ
Ведомственная принадлежность организации	Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
Место нахождения	г. Казань, Российская Федерация
Почтовый индекс, адрес организации	420008, г. Казань, ул. Кремлевская, д. 18, корпус 1
Телефон организации	+7 (843) 939-29-03
Адрес электронной почты	public.mail@kpfu.ru
Адрес официального сайта организации и сети Интернет	https://kpfu.ru/
Руководитель организации	Ректор Сафин Ленар Ринатович
Наименование профильного структурного подразделения, занимающегося проблематикой диссертации	Кафедра физической химии Химического института им. А.М.Бутлерова
Сведения о лице, утверждающем отзыв ведущей организации	Первый проректор – проректор по научной деятельности д.ф-м.н., профессор Таюрский Дмитрий Альбертович
Сведения о составителе отзыва ведущей организации	Заведующий кафедрой – д.х.н., профессор Зиганшин Марат Ахмедович
Список основных публикаций работников структурного подразделения, составляющего отзыв, по теме диссертации за последние пять лет	<ol style="list-style-type: none"> Gatiatulin A. K. et al. New Polymorph of β-Cyclodextrin with a Higher Bioavailability //Chemistry. – 2023. – Т. 6. – №. 1. – С. 51-61. Gabdulkhaev M. N. et al. Reproducible Preparation of Polymorphs of the Thiocalix [4] Arene Derivative by Saturating a Solid Host with Solvent Vapors //Journal of Structural Chemistry. – 2023. – Т. 64. – №. 11. – С. 2040-2050. Akhmetshin S. R. et al. Peculiarities of some Fmoc-dipeptides gelation in DMSO/water medium //Journal of Molecular Liquids. – 2023. – Т. 387. – С. 122613

4. Gataullina K. V. et al. New Polymorph of Indomethacin: Screening by Solid-State Guest Exchange and Characterization Using Fast Scanning Calorimetry //Crystal Growth & Design. – 2023. – Т. 23. – №. 10. – С. 7109-7118.
5. Gabdulkhaev M. N. et al. Fast heating inhibits endothermic solid-solid polymorphic transition giving a melting of low temperature polymorph with the next cold crystallization //Thermochimica Acta. – 2023. – Т. 726. – С. 179561.
6. Mukhametzyanov T. A. et al. Nucleation and crystallization of deeply supercooled benzocaine, a rapidly crystallizing organic compound: A Fast scanning calorimetry investigation //Thermochimica Acta. – 2023. – Т. 730. – С. 179613.
7. Kharintsev S. S. et al. Light-controlled multiphase structuring of perovskite crystal enabled by thermoplasmonic metasurface //ACS nano. – 2023. – Т. 17. – №. 10. – С. 9235-9244.
8. Andrianov R. A. et al. Radial growth rate of near-critical crystal nuclei in poly (l-lactic acid)(PLLA) in Tamman's two-stage development method //The Journal of Chemical Physics. – 2023. – Т. 158. – №. 5.
9. Gatiatulin A. K. et al. Determination of melting parameters of cyclodextrins using fast scanning calorimetry //International Journal of Molecular Sciences. – 2022. – Т. 23. – №. 21. – С. 13120.
10. Lapuk S. E. et al. Glass transition kinetics and physical aging of polyvinylpyrrolidones with different molecular masses //Macromolecules. – 2022. – Т. 55. – №. 11. – С. 4516-4522.

Верно

Первый проректор –
проректор по научной
деятельности

27 апреля 2024 г.



Д.А. Таюрский