

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА Д 002.114.01 НА БАЗЕ  
ФЕДЕРАЛЬНОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО УЧРЕЖДЕНИЯ «ФЕДЕРАЛЬНЫЙ  
НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ЦЕНТР «КРИСТАЛЛОГРАФИЯ И  
ФОТОНИКА» РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК» ПО ДИССЕРТАЦИИ  
ОРЕХОВА АНТОНА СЕРГЕЕВИЧА НА СОИСКАНИЕ УЧЁНОЙ СТЕПЕНИ  
КАНДИДАТА ФИЗИКО-МАТЕМАТИЧЕСКИХ НАУК

аттестационное дело № \_\_\_\_\_

решение диссертационного совета от 1 октября 2019 г., протокол № 4

О присуждении **Орехову Антону Сергеевичу**, гражданину Российской Федерации, учёной степени кандидата физико-математических наук.

Диссертация «Структурные аспекты формирования полиэлектролитного комплекса в мультислойных композитах на основе природных полисахаридов» по специальности 01.04.18 – «кристаллография, физика кристаллов» принята к защите 25.06.2019 г., протокол № 2, диссертационным советом Д 002.114.01 на базе Федерального государственного учреждения «Федеральный научно-исследовательский центр «Кристаллография и фотоника» Российской академии наук» (ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН), Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (Минобрнауки России), 119333, г. Москва, Ленинский проспект, дом 59. Диссертационный совет Д 002.114.01 создан приказом Федеральной службы по надзору в сфере образования и науки № 105/нк от 11.04.2012 г.

Соискатель Орехов Антон Сергеевич, 1989 г.р., в 2012 г. окончил кафедру физики твердого тела Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова» по специальности физика конденсированного состояния вещества. В настоящее время работает в должности заместителя руководителя ресурсного центра зондовой и электронной микроскопии Федерального государственного бюджетного учреждения «Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт», Правительства Российской Федерации, и в должности и.о. младшего научного сотрудника по совместительству в структурном подразделении ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН – «Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова РАН» (ИК РАН), Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.

Диссертационная работа выполнена в лаборатории электронографии структурного подразделения ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН – ИК РАН, Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.

Научный руководитель – **Клечковская Вера Всеволодовна**, доктор

физико-математических наук, профессор, главный научный сотрудник лаборатории электронографии структурного подразделения ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН – ИК РАН.

Научный консультант – **Кононова Светлана Викторовна**, кандидат химических наук, старший научный сотрудник Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института высокомолекулярных соединений Российской академии наук (ИВС РАН).

Официальные оппоненты:

**Асланов Леонид Александрович**, доктор химических наук, профессор, заведующий лабораторией структурной химии химического факультета Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова»;

**Александров Анатолий Иванович**, доктор физико-математических наук, заведующего кафедрой экспериментальной и технической физики Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Ивановский государственный университет».

— дали **положительные отзывы** на диссертацию.

Ведущая организация **Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова» (МГУ им. М.В.Ломоносова)** в своём положительном отзыве, подписанном А.С. Илюшиным, д.ф.-м.н., профессором, заведующим кафедрой физики твердого тела, и утверждённом проректором МГУ – начальником Управления научной политики и организации научных исследований д.ф.-м.н., профессором А.А. Федяниным, указала, что диссертационная работа «Структурные аспекты формирования полиэлектролитного комплекса в мультислойных композитах на основе природных полисахаридов» посвящена исследованию структурных аспектов формирования слоистых полимерных композитов, наиболее перспективных в настоящее время в качестве материалов для первапорационных мембран. Применение полимеров, образующих полиэлектролитные комплексы, в качестве материалов для первапорационных мембран позволяет существенным образом увеличить их производительность и селективность при выделении полярных жидкостей. Среди новых функциональных материалов, подходящих для таких целей, интересен широко доступный полимер хитозан, обладающий комплексом ценных свойств, в том числе способностью к формированию интерполимерных комплексов. Он образует стабильные ограниченно растворимые полиэлектролитные комплексы с рядом природных полисахаридов, что определяет его большую

**перспективность** при формировании мембран для разделения смесей жидкостей.

Необходимость целенаправленного поиска оптимальной композиции полимеров при отработке технологии получения мембран требует наличия детальной информации как о структуре/микроструктуре формируемых композитов, так и структурных перестройках, происходящих в них в процессе формирования и эксплуатации. К моменту начала этой работы такая информация практически отсутствовала. Поэтому **актуальность** темы диссертационной работы А.С. Орехова не вызывает сомнения.

**Научная новизна работы** состоит в проведении комплексных структурных исследований мультислойных полимерных композитов хитозана и природных полисахаридов – сульфэтилцеллюлозой, гиалуроновой кислотой, альгиновой кислотой и карагинаном, содержащих полиэлектролитные комплексы, которые входят в состав нового поколения первапорационных мембран. Такие исследования смогли быть выполнены благодаря разработке автором методических подходов электронно-микроскопического и рентгенофазового анализа слоистых полимерных систем, что позволило ему впервые визуализировать на РЭМ-изображениях область ПЭК диффузионной мембраны, оценить ее структурные параметры и сопоставить их с первапорационными характеристиками.

Диссертационная работа является законченным исследованием и полностью соответствует критериям, предъявляемым к кандидатским диссертациям, установленным согласно разделу II «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842, а её автор, Орехов Антон Сергеевич, заслуживает присуждения ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.18 – «кристаллография, физика кристаллов».

Соискатель имеет 24 опубликованных работ по теме диссертации, из них 8 статей, опубликованных в рецензируемых научных журналах, входящих в список рекомендованных ВАК, и 16 тезисов докладов в сборниках трудов международных и национальных научных конференций. В диссертации отсутствуют недостоверные сведения об опубликованных соискателем ученой степени работах.

Наиболее значимые научные работы по теме диссертации:

1. S.V. Kononova, E.V. Kruchinina, V.A. Petrova, Y.G. Baklagina, V.V. Klechkovskaya, **A.S. Orekhov**, E.N. Vlasova, E.N. Popova, G.N. Gubanova, Y.A. Skorik. Pervaporation membranes of a simplex type with polyelectrolyte layers of chitosan and sodium hyaluronate // Carbohydrate polymers. 2019. 209. 10.
2. **Орехов А.С.**, Архарова Н.А., Кононова С.В., Клечковская В.В.

Низковольтная растровая электронная микроскопия и элементный микроанализ границы раздела мультислойного полимерного композита // Кристаллография. 2018. 63. 5. 1.

3. S.V. Kononova, E.V. Kruchinina, V.A. Petrova, Y.G. Baklagina, K.A. Romashkova, **A.S. Orekhov**, V.V. Klechkovskaya. Polyelectrolyte complexes of sulfoethylcellulose–chitosan: effect of the structure on separation properties of multilayer membranes // Cellulose. 2018. 25. 12. 7239.

4. **Орехов А.С.**, Клечковская В.В., Кононова С.В. Низковольтная растровая электронная микроскопия в исследовании мультислойных полимерных систем // Кристаллография. 2017. 62. 5. 735.

5. Kononova S.V., Kruchinina E.V., Petrova V.A., Baklagina Y.G., Romashkova K.A., **Orekhov A.S.**, Klechkovskaya V.V., Skorik Y.A. Two-Ply Composite Membranes with Separation Layers from Chitosan and Sulfoethylcellulose on a Microporous Support Based on Poly (diphenylsulfone-Nphenylphthalimide) // Molecules. 2017. 22. 12. 2227.

6. Петрова В.А., **Орехов А.С.**, Черняков Д.Д., Баклагина Ю.Г., Романов Д.П., Кононова С. В., Володько А. В., Ермак И. М., Клечковская В. В., Скорик Ю.А. Получение и анализ структуры мультислойных композитов на основе полиэлектролитных комплексов// Кристаллография. 2016. 61. 6. 910.

На диссертацию и автореферат поступило 3 **положительных отзыва**.

1. **И.М. Ле-Дейген**, к.х.н., ассистент кафедры химической энзимологии химического факультета Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова», прислала отзыв **без замечаний**.

2. **А.К. Хрипунов**, к.х.н., старший научный сотрудник лаборатории физической химии полимеров Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института высокомолекулярных соединений Российской академии наук, и **Г.Н. Губанова**, к.ф.-м.н., старший научный сотрудник лаборатории «Морфологии полимеров» Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института высокомолекулярных соединений Российской академии наук, отметили в качестве замечаний следующее:

В заключительной части реферата (раздел «Основные результаты и выводы») нет необходимости в двух подразделах, т.к. они дублируют друг друга.

3. **Д.В. Штанский**, д.ф.-м.н., главный научный сотрудник научно-учебного центра СВС, Заведующий научно-исследовательской лаборатории «Неорганические наноматериалы», профессор кафедры Порошковой металлургии и функциональных покрытий Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный

исследовательский технологический университет «МИСиС», прислал отзыв **без замечаний**.

**Выбор официальных оппонентов и ведущей организации обосновывается** тем, что оппоненты являются ведущими специалистами в области структурных исследований материалов методами электронной микроскопии и рентгеновской дифракции, а в ведущей организации активно проводятся работы по изучению структуры и свойств полимерный композитов различными экспериментальными методами.

**Диссертационный совет отмечает, что при выполнении представленных соискателем исследований реализован и успешно применён** комплекс современных методов аналитической электронной микроскопии и рентгеновской рефлектометрии для выявления структурных аспектов формирования полиэлектролитного комплекса в мультислойных композитах на основе природных полисахаридов. Соискателем впервые **выявлены и охарактеризованы** структурные параметры полиэлектролитного комплекса (ПЭК) в составе слоистых полимерных композитов на основе хитозана. **Определены** условия выбора параметров электронномикроскопического эксперимента для повышения взаимного контраста полимерных слоев близкого элементного состава. **Обнаружена** взаимосвязь микроструктуры полиэлектролитного комплекса и химической природы полимеров, при контакте которых он формируется. **Определено** соотношение ионогенных групп хитозана и сульфэтилцеллюлозы для создания композита с наиболее однородной морфологией поверхности и бездефектным ПЭК слоем. Впервые **показано**, что в процессе формирования ПЭК происходит частичная кристаллизация слоя хитозана. **Обнаружено** присутствие двух модификаций кристаллического хитозана: гидратированной и безводной формы. На основании данных рентгенофазового анализа была **оценена** степень кристалличности слоя хитозана в композитах. Исследованы мультислойные пленки, сформированные на механически прочных подложках (пленках) из полиамидоимидов, при этом **выявлено** влияние скин-слоя подложек на структуру композитной пленки, а также зависимость фазового состава мультислойных пленок от структуры подложки.

Сопоставление структурных характеристик исследованных мультислойных композитов (прототипов первапорационных мембран) с их свойствами **показало**, что структура полимерных цепей участвующих в формировании ПЭК полисахаридов, а также микроструктура и толщина ПЭК-слоя существенно влияют на селективность диффузионной мембраны. **Значение полученных соискателем результатов исследований для практики подтверждается тем, что: впервые** для подробной характеристики структуры мультислойных композитов на основе природных полисахаридов

подобран комплекс современных методов структурной диагностики полимерных материалов, включающий растровую и просвечивающую электронную микроскопию, рентгеновскую дифрактометрию, энергодисперсионную спектрометрию и методы компьютерного моделирования. Разработаны методики для изучения полимерных систем, чувствительных к воздействиям пучка ускоренных электронов, которые в дальнейшем могут быть применены для структурной характеристики разных типов полимеров.

На основе полученных данных были разработаны лабораторные прототипы высокоселективных мембран, которые показали улучшенные характеристики при разделении смесей пропан-толуол / водная смесь (до 100 мас. % воды в пермеате) и вода / этанол (до 98 мас. % воды в пермеате).

**Достоверность результатов** диссертационной работы подтверждается тем, что результаты получены соискателем с применением современного оборудования и экспериментальных методик, сертифицированных в соответствии с международными стандартами, и совпадением результатов, полученных различными методами. Обоснованность положений, выносимых соискателем на защиту, подтверждается хорошей согласованностью полученных экспериментальных данных с литературными источниками. По материалам диссертации опубликовано **8 статей** в рецензируемых международных научных журналах, цитируемых в системе Web of Science и **входящих** в список изданий, рекомендованных ВАК, а также представлены доклады на национальных и международных научных конференциях.

**Личный вклад соискателя** состоял в проведении электронно-микроскопических экспериментов, обработке и интерпретации полученных в ходе эксперимента данных, построении моделей мультислойных композитов для первапорационных мембран. Автор активно участвовал в обсуждении и обобщении полученных результатов и формировании научных выводов, а также в подготовке научных публикаций в журналах и докладов на национальных и международных конференциях, школах и симпозиумах.

Диссертация отвечает на ключевые вопросы поставленной научной проблемы и соответствует критерию внутреннего единства. Объединяющим фактором и основной идейной линией являются изучение структурных особенностей формирования полиэлектролитного комплекса в мультислойных композитах на основе природных полисахаридов с применением комплекса методов современной электронной микроскопии, рентгеновской дифрактометрии, а также интерпретация полученных результатов. Результаты работы представляют интерес как с методической точки зрения, поскольку соискателем разработан ряд оригинальных методик для исследования структурных особенностей полимерных систем, так и с точки зрения

сопоставления полученных структурных характеристик со свойствами формируемых полислоистых мембранных систем для практических применений в качестве новых высокоселективных мембран нового поколения.

Диссертация представляет собой законченную научно-квалификационную работу, которая полностью соответствует критериям, установленным Положением о порядке присуждения учёных степеней, утверждённым постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842.

На заседании 1 октября 2019 года диссертационный совет принял решение присудить Орехову Антону Сергеевичу учёную степень кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.18 – «кристаллография, физика кристаллов».

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 17 человек, из них 5 докторов наук по специальности 01.04.18 – «кристаллография, физика кристаллов», участвовавших в заседании, из 25 человек, входящих в состав совета, проголосовали: за + 17, против – 0, недействительных бюллетеней – 0.

Председатель диссертационного совета,  
член-корреспондент РАН

М.В. Ковальчук

Учёный секретарь диссертационного совета,  
кандидат физико-математических наук

К.В. Фролов

« 1 » октября 2019 г.

Учёный секретарь ФНИЦ  
«Кристаллография и фотоника» РАН  
к.ф.-м.н.

Л.А. Дадинова

