

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА
РХТУ.2.6.05 РХТУ им. Д.И. Менделеева
по диссертации на соискание ученой степени кандидата наук

аттестационное дело № 16/22
решение диссертационного совета
от 04 июля 2022 г. № 5

О присуждении ученой степени кандидата химических наук Стенькиной Маргарите Вячеславовне, представившей диссертационную работу на тему «Синтез и применение разветвленных полимеров на основе поливинилового спирта» по научной специальности 1.4.7. Высокомолекулярные соединения.

Принята к защите 01 июня 2022 г., протокол № 4 диссертационным советом РХТУ.2.6.05 РХТУ им. Д.И. Менделеева.

Состав диссертационного совета утвержден в количестве 15 человек приказом ректора РХТУ им. Д.И. Менделеева № 185А от «25» мая 2022 г.

Соискатель **Стенькина Маргарита Вячеславовна** 1992 года рождения, в 2013 году окончила бакалавриат федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева» диплом серия ВБА номер 0404726 (диплом бакалавра), в 2015 году окончила магистратуру федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева» диплом серия 107718 номер 0608968 (диплом магистра).

В 2019 году окончила аспирантуру федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева» диплом серия 107731 номер 0177738 (диплом об окончании аспирантуры).

Соискатель работает младшим научным сотрудником кафедры биоматериалов в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева».

Диссертация выполнена на кафедре биоматериалов федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева».

Научный руководитель доцент, доктор химических наук **Межуев Ярослав Олегович**, федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева», кафедра биоматериалов, заведующий кафедрой.

Официальные оппоненты:

профессор, доктор химических наук **Улитин Николай Викторович**, федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Казанский национальный исследовательский технологический университет» (ФГБОУ ВО «КНИТУ»), кафедра общей химической технологии, заведующий кафедрой;

профессор, доктор химических наук **Зеленецкий Александр Николаевич**, федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН (ИСПМ РАН), лаборатория твердофазных химических реакций, главный научный сотрудник;

доктор химических наук **Капустин Дмитрий Валерьевич**, федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт биоорганической химии им. академиков М. М.

Шемякина и Ю. А. Овчинникова РАН (ИБХ РАН), лаборатория полимеров для биологии, старший научный сотрудник.

Основные положения и выводы диссертационного исследования в полной мере изложены в десяти научных работах, опубликованных соискателем, в том числе в трех публикациях в изданиях, индексируемых в международных базах данных.

Опубликованные работы общим объемом 29 страниц полностью отражают основные результаты, представленные в диссертации. 9 научных публикаций выполнено в соавторстве, а один тезис конференции написан М.В. Стенькиной единолично. В научных публикациях, выполненных в соавторстве личный вклад М.В. Стенькиной составляет от 50% до 80% и состоит в получении результатов, их обработке и анализе, а также написании текста статей.

Наиболее значимые научные публикации по теме диссертации:

1. Семенова М.В. Кинетические закономерности реакции поливинилового спирта с эпихлоргидрином в щелочной среде / М.В. Семенова, Я.О. Межуев, С.В. Осадченко, М.И. Штильман // Журнал общей химии. – 2017. – Т. 87. – № 5. – С. 860 - 865. (Semenova M.V. Kinetic features of the reaction of polyvinyl alcohol with epichlorohydrin in an alkaline medium / M.V. Semenova, Ya.O. Mezhuev, S.V. Osadchenko, M.I. Shtil'man // Russian Journal of General Chemistry. – 2017. – V. 87. – № 5. – P. 1047 - 1052).

2. Семенова М.В. Синтез гемосовместимых материалов на основе разветвленного поливинилового спирта / М.В. Семенова, С.В. Осадченко, Я.О. Межуев, М.И. Штильман, И.Н. Семенова // Журнал прикладной химии. – 2016. – Т. 89. – № 8. – С. 1037 - 1042. (Semenova M.V. Synthesis of hemocompatible materials based on branched polyvinyl alcohol / M.V. Semenova, S.V. Osadchenko, Ya.O. Mezhuev, M.I. Shtil'man, I.N. Semenova // Russian Journal of Applied Chemistry. – 2016. – V. 89. – № 8. – P. 1286 - 1291).

3. Межуев Я.О. Получение и кинетика набухания в воде биосовместимых пленок на основе разветвленного поливинилового спирта / Я.О. Межуев, М.В. Стенькина, С.В. Осадченко, М.И. Штильман // Журнал прикладной химии. – 2020. – Т. 93. – № 2. – С. 174 - 180. (Mezhuev Y.O. Production and Kinetics of Swelling in Water of Biocompatible Branched Polyvinyl Alcohol Films / Y.O. Mezhuev, M.V. Sten'kina, S.V. Osadchenko, M.I. Shtil'man // Russian Journal of Applied Chemistry. – 2020. – V. 93. – P. 176 - 181)

На диссертацию и автореферат поступили отзывы:

В отзыве доктора химических наук, профессора, начальника лаборатории Государственного научного центра РФ АО «Государственный научно-исследовательский институт химии и технологии элементоорганических соединений» **Лахтина Валентина Георгиевича** на автореферат отмечается актуальность темы диссертации, научная новизна, практическая значимость полученных результатов и соответствие паспорту специальности 1.4.7. Высокомолекулярные соединения. Отзыв положительный. Имеется следующее замечание: хотя диссертация выполнена на высоком научном уровне, в автореферате следовало бы подробнее рассмотреть аспекты применения полученных материалов на основе разветвленного поливинилового спирта. Отмечается, что данное замечание относится к стилю подачи материала и не влияет на высокую оценку исследования в целом. Материалы, представленные в автореферате, позволяют заключить, что диссертация Маргариты Вячеславовны Стенькиной в полной мере соответствует требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям, а ее автор достойна присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.7. Высокомолекулярные соединения.

В отзыве доктора химических наук, профессора, профессора кафедры «Химии и технологии высокомолекулярных соединений им. С.С. Медведева» федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «МИРЭА — Российский технологический университет» **Грицковой Инессы Александровны** на автореферат отмечается актуальность темы диссертации, практическая значимость и научная новизна полученных результатов. Отзыв положительный. Замечаний по содержанию автореферата не имеется. В отзыве отмечается: судя по автореферату, работа М.В. Стенькиной «Синтез и применение разветвленных полимеров на основе поливинилового

спирта» обладает высокой актуальностью, научной новизной, практической значимостью и соответствует всем требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям. Считаю, что Маргарита Вячеславовна Стенькина достойна присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.7. Высокомолекулярные соединения.

В отзыве кандидата химических наук, научного сотрудника Автономной некоммерческой образовательной организации высшего образования «Сколковский институт науки и технологий» **Рудаковской Полины Григорьевны** на автореферат отмечается актуальность, научная новизна и практическая значимость работы. Отзыв положительный. Замечаний по содержанию автореферата не имеется. В заключении констатируется: актуальность, прикладная значимость и научная новизна работы, отраженные в автореферате, позволяют заключить, что диссертация «Синтез и применение разветвленных полимеров на основе поливинилового спирта» соответствует требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям, а ее автор Маргарита Вячеславовна Стенькина заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.7. Высокомолекулярные соединения.

Выбор официальных оппонентов обосновывается их компетентностью, наличием публикаций в рецензируемых журналах, в том числе высокорейтинговых изданиях, а также известными научными достижениями в научных исследованиях с близкой тематикой.

В отзыве официального оппонента, профессора, доктора химических наук, заведующего кафедрой общей химической технологии федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Казанский национальный исследовательский технологический университет» (ФГБОУ ВО «КНИТУ») **Улитина Николая Викторовича** отражены актуальность темы, научная новизна, теоретическая и практическая значимость диссертации, достоверность полученных результатов, соответствие паспорту специальности 1.4.7. Высокомолекулярные соединения, а также общий обзор диссертации. Отзыв положительный.

По диссертации возникли следующие замечания:

1. Целесообразнее было начинать обзор литературы диссертации с описания областей практического применения гелей поливинилового спирта, после чего переходить к методам формирования физических и химических гелей поливинилового спирта и завершать рассмотрением термодинамических и кинетических свойств растворов поливинилового спирта. В диссертации обзор литературы построен наоборот.

2. На мой взгляд, полученное автором крайне низкое значение предэкспоненциального множителя $1.29 \cdot 10^2$ л/(моль·с) в аррениусовской температурной зависимости константы k_3 (с. 46 диссертации) требует объяснения не только с позиций диффузионного контроля реакции, как это представлено в диссертации, а еще и с позиций более сложного механизма этой реакции.

3. Есть некоторые замечания по оформлению диссертации. Так, на с. 38 нумерация реакций в тексте не соответствует нумерации реакций, приведенных на рисунке 24. На рисунке 27 не представлены графические изображения погрешностей экспериментальных точек, хотя на отражающих аналогичные зависимости рисунках 22 и 25 графические изображения погрешностей представлены. В последнем абзаце с. 54 автор ссылается на рисунок 17, хотя явно речь должна идти о рисунке 32. В тексте диссертации имеются опечатки, в отдельных случаях пропущены слова и запятые, есть лишние запятые.

Отмеченные замечания не затрагивают сущности диссертации и не отражаются на ее общей высокой положительной оценке.

В заключении указано, что диссертация М.В. Стенькиной является научно-квалификационной работой и представляет собой самостоятельно выполненное, законченное научное исследование, содержащее решение задачи по установлению и анализу механизма и кинетических закономерностей разветвления линейного поливинилового спирта при модификации его цепей эпихлоргидрином в щелочном водном растворе для синтеза полимеров, перспективных в качестве материалов медико-биологического назначения.

Решение этой задачи важно для развития химической отрасли знаний, представленной в паспорте специальности 1.4.7. Высокомолекулярные соединения. По своей актуальности, научной новизне, теоретической и практической значимости диссертация полностью соответствует критериям, установленным Положением о порядке присуждения ученых степеней в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева», утвержденным приказом ректора № 1523ст от 17.09.2021 г. для диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук, а ее автор – **Стенькина Маргарита Вячеславовна** – **заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.7. Высокомолекулярные соединения.**

В отзыве официального оппонента, профессора, доктора химических наук, главного научного сотрудника лаборатории твердофазных химических реакций федерального государственного бюджетного учреждения науки «Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН» (ИСПМ РАН) **Зеленецкого Александра Николаевича** отражены актуальность темы, научная новизна, теоретическая и практическая значимость диссертации, достоверность полученных результатов, соответствие паспорту специальности 1.4.7. Высокомолекулярные соединения, а также содержание диссертации по разделам. Отзыв положительный.

Хотя работа М.В. Стенькиной выполнена на высоком научном уровне по ее содержанию можно сформулировать следующие замечания и рекомендации:

1. не лишним было бы определить константу скорости разветвления цепи поливинилового спирта в результате взаимодействия иммобилизованных глицидильных групп и алколюлят-ионов поливинилового спирта более чем при одной температуре;
2. для кинетических кривых набухания пленок на основе разветвленного поливинилового спирта в воде не проведены количественные расчеты, которые могли бы расширить представления о взаимосвязи структуры и свойств полученных материалов;
3. на рисунках 32 – 41 не построено доверительных интервалов, хотя для некоторых данных, преимущественно использованных для кинетических расчетов, доверительные интервалы присутствуют;
4. на рисунках 32 и 34 – 36 на оси ординат отложена относительная вязкость реакционной смеси. Хотя понятно, что речь идет об отношении текущей вязкости реакционной системы и начальной, как правило, относительной вязкостью называют отношение вязкости раствора полимера в вязкости растворителя. Поэтому правильнее в терминологическом отношении было бы представление на оси ординат не относительной вязкости, а отношения текущей вязкости системы к начальной.

Перечисленные замечания не затрагивают основного содержания работы, носят рекомендательный характер и не способны повлиять на безусловно положительную оценку диссертации М.В. Стенькиной в целом.

В заключении отмечено, что по совокупности актуальности, научной новизны и практической значимости диссертация Стенькиной Маргариты Вячеславовны «Синтез и применение разветвленных полимеров на основе поливинилового спирта» является законченной научно-квалификационной работой, в которой содержится решение научной задачи по установлению кинетики и механизма реакции разветвления цепи поливинилового спирта при взаимодействии с эпихлоргидрином в щелочной среде, имеющей важное значение для развития отрасли знаний в части синтеза и применения разветвленных полимеров на основе поливинилового спирта, и соответствующей требованиям, установленным Положением о порядке присуждения ученых степеней в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева», утвержденным приказом ректора № 1523ст от 17.09.2021 г., предъявляемым к диссертационным работам на соискание ученой степени кандидата наук, а ее автор Стенькина Маргарита Вячеславовна достойна присуждения

ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.7. Высокомолекулярные соединения.

В отзыве официального оппонента, доктора химических наук, старшего научного сотрудника лаборатории полимеров для биологии федерального государственного бюджетного учреждения науки «Институт биоорганической химии им. академиков М. М. Шемякина и Ю. А. Овчинникова РАН» (ИБХ РАН) **Капустина Дмитрия Валерьевича** отражены актуальность темы, научная новизна, теоретическая и практическая значимость диссертации, достоверность полученных результатов, соответствие паспорту специальности 1.4.7. Высокомолекулярные соединения, а также дан анализ содержания работы по главам. Отзыв положительный.

По содержанию диссертации М.В. Стенькиной следует сделать следующие замечания и сформулировать следующие вопросы:

- 1) в результате одной из побочных реакций — гидролиза эпоксидных групп, связанных с цепью поливинилового спирта, — образуются первичные гидроксильные группы, которые могут отличаться по реакционной способности от вторичных гидроксильных групп поливинилового спирта, что не учитывается предложенным механизмом реакции при построении кинетической модели;
- 2) для полученных пленочных материалов на основе разветвленного поливинилового спирта следовало бы провести более расширенные исследования по оценке цитотоксичности;
- 3) закономерно возникает вопрос - известны ли адекватные методы стерилизации материалов на основе разветвленного поливинилового спирта?;
- 4) в таблице 2 приведены данные морфологического анализа эритроцитарной массы после взаимодействия с покрытиями на основе разветвленного поливинилового спирта по сравнению с образцом производства ПО «Север», которые указывают на гемосовместимость всех исследованных образцов. Поэтому на страницах 70 и 71 не следовало бы специально подчеркивать повышенную гемосовместимость образца 3, которая по этому показателю незначительно превосходит прочие материалы;
- 5) диссертацию украсило бы сравнительное исследование морфологии поверхности различных гемосовместимых покрытий, однако такие исследования не были проведены;
- 6) в тексте диссертации допущен ряд опечаток, описок и пунктуационных ошибок, перечислять которые здесь нет необходимости и возможности.

Перечисленные замечания не влияют на положительную оценку диссертации М.В. Стенькиной, которая по научному уровню, качеству проведенных исследований и по глубине анализа полученных результатов отвечает требованиям, предъявляемым к кандидатский диссертациям.

В заключении отмечено, что диссертация Стенькиной Маргариты Вячеславовны отличается актуальностью, научной новизной, теоретической и практической значимостью и является законченной научно-квалификационной работой, в которой содержится решение научной задачи по установлению закономерностей образования разветвленных макромолекул поливинилового спирта и их применению в биомедицине, что имеет существенное значение для развития отрасли знаний о водорастворимых разветвленных макромолекулах. Диссертация Стенькиной Маргариты Вячеславовны на тему «Синтез и применение разветвленных полимеров на основе поливинилового спирта» соответствует всем требованиям, установленным Положением о порядке присуждения ученых степеней в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева», утвержденным приказом ректора № 1523ст от 17.09.2021 г., предъявляемым к диссертационным работам на соискание ученой степени кандидата наук, а ее автор Стенькина Маргарита Вячеславовна заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.7. Высокомолекулярные соединения.

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем

исследований:

показана адекватность экспериментальным данным выведенных уравнений формальной кинетики, описывающих закономерности модификации линейного поливинилового спирта эпихлоргидрином в щелочной среде;

предполагается диффузионно-контролируемый характер щелочного гидролиза эпоксидных групп исходного эпихлоргидрина в присутствии поливинилового спирта и глицидильных групп, иммобилизованных на полимерной цепи, а также акта разветвления цепи в результате взаимодействия иммобилизованных глицидильных групп и алкоголят-ионов гидроксильных групп поливинилового спирта;

установлены некоторые важные аспекты формирования механически прочных, биосовместимых и гемосовместимых материалов на основе продуктов разветвления цепи линейного поливинилового спирта после реакции с эпихлоргидрином в присутствии гидроксида натрия.

Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что:

предложены уравнения формальной кинетики, описывающие изменения концентрации гидроксид-ионов и эпоксидных групп во времени в условиях разветвления цепи поливинилового спирта при взаимодействии с эпихлоргидрином в присутствии гидроксида натрия;

выведено кинетическое уравнение, устанавливающее взаимосвязь между среднечисловой молекулярной массой продуктов разветвления цепи поливинилового спирта, концентрацией реагентов и продолжительностью модификации эпихлоргидрином в щелочной среде, учитывающее побочные реакции гидролиза эпоксидных групп;

изложены положения устанавливающие качественные и количественные взаимосвязи между глубиной модификации поливинилового спирта эпихлоргидрином в щелочной среде и его свойствами, включая молекулярную массу, вязкость водных растворов, способность к набуханию в воде и механическую прочность, образующихся разветвленных макромолекул; Значение полученных соискателем результатов исследования для практики подтверждается тем, что:

разработаны механически прочные, способные к ограниченному набуханию в воде пленки на основе продуктов химической реакции поливинилового спирта с эпихлоргидрином и гидроксидом натрия;

показаны перспективы создания биосовместимых и гемосовместимых материалов на основе синтезированного разветвленного поливинилового спирта для применения в качестве эндопротезов кровеносных сосудов, подложек для культивирования клеток и послеоперационных бандажей (барьерных материалов).

Оценка достоверности результатов исследования выявила: достоверность полученных результатов гарантируется их взаимной согласованностью и использованием адекватного поставленным задачам комплекса методов исследования, в том числе: кислотно-основного титрования, кондуктометрии, эксклюзионной хроматографии, дифракции рентгеновских лучей, вискозиметрии, тестирования прочности изготовленных образцов на разрывной машине, качественной оценки токсичности и биосовместимости, гематологического и морфофункционального анализа эритроцитарной массы после контакта с пленками на основе разветвленного поливинилового спирта; достоверность теоретических результатов и выведенных уравнений подтверждается их адекватностью экспериментальным данным, логичностью, математической корректностью и непротиворечивостью.

Выводы, сформулированные в диссертации в достаточной степени теоретически и экспериментально обоснованы и не вызывают сомнений.

Личный вклад соискателя состоит в участии на всех этапах процесса подготовки диссертации и включает выбор темы работы, планирование, постановку и интерпретацию результатов экспериментов, написание диссертации и автореферата, а также непосредственное участие в написание публикаций по теме диссертации.

По объектам, методам исследования, сформулированным выводам и научной новизне диссертация Стенькиной Маргариты Вячеславовны в полной мере соответствует паспорту специальности научных работников 1.4.7. Высокомолекулярные соединения (пункты 2, 4 и 9).

Диссертационный совет пришел к выводу, что диссертация Маргариты Вячеславовны Стенькиной является завершенной научно-квалификационной работой, в которой решена актуальная научная задача установления кинетических закономерностей разветвления цепи поливинилового спирта в результате реакции с эпихлоргидрином в щелочной среде, позволяющая прогнозировать свойства образующихся полимеров и имеющая важное значение для развития отрасли синтеза и применения разветвленных макромолекул.

По актуальности, научной новизне, теоретической и практической значимости диссертация Стенькиной Маргариты Вячеславовны «Синтез и применение разветвленных полимеров на основе поливинилового спирта» соответствует требованиям, установленным Положением о порядке присуждения ученых степеней в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева», утвержденным приказом ректора № 1523ст от 17.09.2021 г., предъявляемым к диссертационным работам на соискание ученой степени кандидата наук, а ее автор Стенькина Маргарита Вячеславовна достойна присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.7. Высокомолекулярные соединения.

На заседании диссертационного совета РХТУ.2.6.05 РХТУ им. Д.И. Менделеева 04.07.2022, принято решение о присуждении ученой степени кандидата химических наук Стенькиной Маргарите Вячеславовне.

Присутствовало на заседании 12 членов диссертационного совета, в том числе докторов наук по научной специальности, отрасли науки рассматриваемой диссертации 6 членов диссертационного совета

в том числе в режиме видеоконференции 2 члена диссертационного совета.

При проведении голосования члены диссертационного совета по вопросу присуждения ученой степени проголосовали.

Результаты тайного голосования:

«за» – 8,

«против» – нет,

«воздержались (недействительно)» – 2.

Проголосовало 2 члена диссертационного совета, присутствовавшие на заседании в режиме видеоконференции:

«за» – 2,

«против» – нет,

«воздержались (недействительно)» – нет.

Итоги голосования:

«за» – 10,

«против» – нет,

«воздержались (недействительно)» – 2

Председатель диссертационного совета
профессор, доктор химических наук

Ученый секретарь диссертационного совета,
доцент, кандидат химических наук



Филатов Сергей Николаевич

Биличенко Юлия Викторовна