

## ОТЗЫВ

официального оппонента о диссертации Стенькиной Маргариты Вячеславовны на тему «Синтез и применение разветвленных полимеров на основе поливинилового спирта», представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.7. Высокомолекулярные соединения

Разработка разветвленных полимеров в качестве альтернативы линейному и сшитому поливиниловому спирту открывает новые возможности формирования изделий, а также позволяет рассчитывать на достижение высокой механической прочности и биосовместимости материалов на основе поливинилового спирта. Работа Маргариты Вячеславовны Стенькиной, направленная на выявление физико-химических закономерностей разветвления поливинилового спирта в водном растворе в присутствии щелочи и эпихлоргидрина преследует цель создания прочных, технологичных и биосовместимых материалов, что составляет бесспорную актуальность темы диссертационной работы.

Диссертация изложена на 103 страницах, содержит 44 рисунка, две таблицы и состоит из введения, обзора литературы, обсуждения результатов, экспериментальной части и заключения. Структура диссертации является традиционной. Во введении обозначена актуальность темы, степень ее разработанности, сформулирована цель диссертации, а также научная новизна, теоретическая и практическая значимость, положения, выносимые на защиту, приведена сводка об апробации и сведения о печатных работах, опубликованных по теме диссертации. Основные результаты М.В. Стенькиной опубликованы в трех журналах, входящих в международные базы данных Scopus и Web of Science. Результаты диссертации были представлены в виде докладов на шести конференциях различного уровня, четыре из которых относятся к категории международных. Таким образом, диссертация Маргариты Вячеславовны Стенькиной по числу

**публикаций в изданиях, входящих в международные базы данных Scopus и Web of Science и широте апробации результатов соответствует требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям.**

Обзор литературы посвящен обобщению данных о свойствах водных растворов поливинилового спирта, методах формирования физических гелей поливинилового спирта и сшивки цепей поливинилового спирта. Краткий раздел отведен для описания направлений применения поливинилового спирта и гидрогелей на его основе. Материал, представленный в обзоре литературы, безусловно способствовал правильной постановки цели и формулировке круга задач, подлежащих разрешению в рамках диссертационной работы.

Обсуждение результатов является основной частью работы и включает теоретическое рассмотрение полученных кинетических данных, построение количественных математических моделей кинетики взаимодействия поливинилового спирта с эпихлоргидрином в щелочной среде. Отдельное внимание уделено исследованию увеличения вязкости реакционной системы во времени, а также описанию способности полученных пленок к набуханию и их механических свойств. В качестве перспективных направлений применения рассматривается получение гемосовместимых и барьерных материалов на основе разветвленного поливинилового спирта.

Экспериментальная часть построена как приложение к обсуждению результатов, в которой суммированы рецептуры проведения синтезов, методики исследования кинетики взаимодействия поливинилового спирта с эпихлоргидрином, даны сведения о физико-химических методах исследования и марках реагентов, использованных при проведении экспериментальных исследований. Методики описаны достаточно подробно для воспроизведения полученных экспериментальных результатов.

В заключении приведены выводы по теме диссертации и перспективы развития направления. Выводы по диссертационной работе являются непротиворечивыми и подтверждены комплексом исследований,

проведенных на современном уровне. **Результаты диссертационной работы М.В. Стенькиной являются достоверными и не вызывают сомнений.**

**Научная новизна** диссертации М.В. Стенькиной состоит в следующем:

- предложена кинетическая модель разветвления цепи поливинилового спирта в результате реакции с эпихлоргидрином в растворе гидроксида натрия и определены ее параметры с учетом побочных реакций щелочного гидролиза эпоксидных групп;
- показано, что значительная вязкость реакционной системы, обусловленная присутствием поливинилового спирта, приводит к уменьшению скорости щелочного гидролиза эпихлоргидрина вследствие уменьшения предэкспоненциального множителя;
- установлено, что процессы щелочного гидролиза глицидильных групп, иммобилизованных на поливиниловом спирте, а также разветвления цепи в результате взаимодействия иммобилизованных глицидильных групп с алколят-ионами поливинилового спирта, протекают в диффузионной области;
- впервые предложено кинетическое уравнение для расчета среднечисловой молекулярной массы разветвленного поливинилового спирта, которое учитывает побочные реакции гидролиза эпоксидных групп исходного эпихлоргидрина и глицидильных групп, иммобилизованных на цепи поливинилового спирта;
- установлено существование пороговой концентрации, температуры и молекулярной массы исходного линейного полимера, при которых в реакционной системе образуется физическая сетка зацеплений в реакции взаимодействия поливинилового спирта с эпихлоргидрином в щелочной среде;
- показано уменьшение размера упорядоченных областей, образованных цепями разветвленного поливинилового спирта, при сохранении почти постоянной степени кристалличности после модификации линейного поливинилового спирта эпихлоргидрином в щелочном водном растворе.

Таким образом, **теоретическая значимость диссертации** состоит в разработке нового подхода к оценке кинетических параметров для процесса разветвления цепи поливинилового спирта в условиях щелочной химической модификации эпихлоргидрином и прогнозированию среднечисловых молекулярных масс образующегося разветвленного поливинилового спирта.

**Практическая значимость** диссертации М.В. Стенькиной заключается в разработке материалов на основе разветвленного поливинилового спирта, обладающих биосовместимостью и гемосовместимостью наряду со значительной механической прочностью после достижения равновесной степени набухания в воде. Свойства полученных материалов на основе разветвленного поливинилового спирта определяют возможные области их применения, такие как создание эндопротезов сосудов, барьерных материалов медицинского назначения и подложек для культивирования клеток.

Результаты диссертации М.В. Стенькиной могут быть полезны для проведения исследований по получению биосовместимых материалов в РХТУ им. Д.И. Менделеева, МГУ им. М.В. Ломоносова, ИХФ РАН, ИБХ РАН, ИБХФ РАН, ИСПМ РАН, МИРЭА – Российском технологическом университете и других профильных организациях, связанных с синтезом и применением полимеров в том числе в медико-биологических областях.

**По объектам, методам исследования, тематике, новым научным положениям и выводам диссертация Маргариты Вячеславовны Стенькиной соответствует паспорту специальности научных работников 1.4.7. Высокмолекулярные соединения в части 2, 4 и 9.**

**Автореферат отражает содержание диссертации.**

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 алкоголят-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.

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.

Официальный оппонент:

Профессор, главный научный сотрудник лаборатории твердофазных химических реакций, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С.

Ениколопова РАН (ИСПМ РАН), доктор химических наук (02.00.06 — Высокомолекулярные соединения)

**Зеленецкий Александр Николаевич**

Подпись Зеленецкого А.Н. заверяю

Ученый секретарь ИСПМ РАН,

к.х.н.



*В. Е. Гетманова*  
2022 г.

Е.В. Гетманова

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт синтетических полимерных материалов имени Н.С. Ениколопова Российской академии наук (ИСПМ РАН)

Почтовый адрес: 117393, Москва, ул. Профсоюзная, д. 70

Телефон: +7 (905) 791-58-55

E-mail: anzel@ispm.ru