

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

Высокая био- и гемосовместимость гелей поливинилового спирта обеспечили устойчивый интерес к их применению в медицине и биологии. Так, следует отметить повсеместное применение гелей поливинилового спирта в качестве раневых повязок, послеоперационных антиспаечных бандажных материалов и подложек для культивирования клеток. Кроме того, гели поливинилового спирта могут использоваться для создания материалов-носителей биологически активных и природных веществ, способных к контролируемому высвобождению, что открывает перспективы для генной терапии и направленной доставки лекарственных препаратов. Также одной из наиболее перспективных и быстро развивающихся областей применения гелей поливинилового спирта является создание на их основе хрящевых тканей живых организмов (в частности, пульпозных ядер межпозвонковых дисков). В научной литературе отмечается перспективность применения гелей поливинилового спирта и для изготовления эндопротезов кровеносных сосудов и клапанов сердца.

Химические гели поливинилового спирта, наряду с ограниченным набуханием в воде и биосовместимостью, характеризуются высокой механической прочностью. Физические гели поливинилового спирта по сравнению с химическими гелями обладают гораздо меньшей механической прочностью, но большей биосовместимостью, так как не содержат остатков сшивающих агентов, используемых при получении химических гелей и высвобождаемых из химических гелей только при тщательной и довольно трудоемкой очистке. Поэтому **поиск новых подходов**, способствующих приданию гелям поливинилового спирта совокупности хорошей биосовместимости и высокой механической прочности при сохранении

способности к ограниченному набуханию в воде в условиях физиологических температур, является актуальной задачей. Такие материалы могут быть получены формированием из водных сред при беспрепятственном удалении остатков сшивающего агента и продуктов его гидролиза. В русле решения этой актуальной задачи в диссертации М.В. Стенькиной предложен подход, заключающийся в формировании гидрогелей на основе продуктов разветвления цепи поливинилового спирта в результате его взаимодействия с эпихлоргидрином в щелочном водном растворе, а сама диссертация нацелена на установление закономерностей синтеза разветвленных полимеров из поливинилового спирта и поиск перспективных направлений для их применения. Об актуальности темы диссертации также говорит финансовая поддержка исследования Министерством науки и высшего образования Российской Федерации в рамках государственного задания (проект FSSM-2020-0004).

Диссертация состоит из введения, трех глав (обзор литературы, обсуждение результатов, экспериментальная часть), заключения и списка литературы (130 ссылок на литературные источники), изложена на 103 страницах, содержит 44 рисунка и 2 таблицы.

Во введении представлены актуальность и степень разработанности темы, цель и задачи, научная новизна, теоретическая и практическая значимость, выносимые на защиту положения, методология и методы исследования, сведения о достоверности результатов, сведения об апробации работы на научных конференциях, личном вкладе автора, публикациях, объеме и структуре работы.

Обзор литературы обосновывает актуальность темы и цель диссертационного исследования. В обзоре литературы рассмотрены термодинамические и кинетические свойства растворов поливинилового спирта, рассмотрены пути формирования физических и химических гелей поливинилового спирта, отражены направления применения гелей поливинилового спирта в медико-биологических областях.

В обсуждении результатов представлено основное содержание диссертации. Обсуждение результатов разделено на 5 пунктов:

- 1) кинетические закономерности взаимодействия поливинилового спирта с эпихлоргидрином в щелочной среде;
- 2) разветвление цепи поливинилового спирта при модификации эпихлоргидрином в щелочной среде;
- 3) динамика изменения вязкости реакционной системы во времени в условиях модификации поливинилового спирта эпихлоргидрином в щелочной среде;
- 4) кинетика набухания пленок на основе разветвленного поливинилового спирта;
- 5) применение пленок на основе разветвленного поливинилового спирта.

В экспериментальной части описаны свойства используемых исходных веществ (поливинилового спирта, эпихлоргидрина, гидроксида натрия, хлорида натрия, этанола, стандарт-титров соляной кислоты, фенолфталеина), методики проведения синтезов (16 методик), методы исследования (гель-проникающая хроматография, вискозиметрия, кондуктометрия, XRD исследование, определение механической прочности пленок, определение биосовместимости пленок) и реализующая их приборная база.

Заключение содержит выводы, которые дают ответы на поставленные задачи. **Содержащиеся в заключении выводы полностью соответствуют научным положениям, выносимым на защиту. Из совокупности представленных в диссертации результатов следует, что задачи решены и поставленная цель достигнута.** Кроме того, заключение содержит информацию о перспективах дальнейшего развития темы диссертационного исследования: 1) установление граничных условий, обеспечивающих переход от разветвленных полимеров из поливинилового спирта к трехмерным полимерным сеткам; 2) усовершенствование методик получения биосовместимых материалов на основе разветвленного поливинилового спирта; 3) поиск новых направлений применения разветвленных полимеров из поливинилового спирта.

В списке литературы преобладают зарубежные источники научной литературы. Очевидно, это связано с тем, что диссертация М.В. Стенькиной является первой крупной отечественной работой в данной области

исследований. Отмечу, что в списке литературы присутствуют ссылки на собственные публикации. Количество ссылок на источники последних 10 лет составляет около 30% от общего числа ссылок. По моему мнению, учитывая актуальность темы, их количество вполне можно было довести до 50-70%.

Обоснованность и достоверность научных положений, выносимых на защиту, и результатов диссертации обусловлена взаимной согласованностью экспериментальных данных и использованием комплекса общепринятых надежных физико-химических методов исследования, адекватных поставленным задачам.

Личный вклад М.В. Стенькиной состоял в выборе темы диссертации, планировании и постановке экспериментов, интерпретации их результатов, написании диссертации и автореферата, участии в подготовке публикаций.

Основная научная новизна исследования заключается в том, что на основании логической связи массива полученных кинетических экспериментальных данных и кинетического моделирования установлены и проанализированы механизм и кинетические закономерности синтеза разветвленных цепей при модификации линейного поливинилового спирта эпихлоргидрином в щелочном водном растворе. Кроме того, впервые определены (в результате решения обратной кинетической задачи) и проанализированы параметры (предэкспоненциальный множитель и энергия активации) аррениусовых температурных зависимостей констант скоростей элементарных реакций механизма синтеза разветвленных цепей при модификации линейного поливинилового спирта эпихлоргидрином в щелочном водном растворе.

Теоретическая значимость результатов диссертации гораздо шире сформулированной в диссертации («разработан количественный подход к описанию кинетики разветвления цепи поливинилового спирта при взаимодействии с эпихлоргидрином с учетом побочных реакций, а также предложены методы определения параметров кинетической модели (констант скоростей)»). К теоретической значимости следует отнести и то, что установлено существование пороговой концентрации, температуры и молекулярной массы исходного линейного полимера, при которых

образуется физическая сетка зацеплений в процессе взаимодействия поливинилового спирта с эпихлоргидрином в щелочном водном растворе.

Практическая значимость результатов диссертации очевидна и убедительна: автор показал возможность формирования пленок на основе разветвленного поливинилового спирта, способных к ограниченному набуханию в воде при физиологических температурах, сохраняющих значительную прочность в набухшем состоянии и проявляющих био- и гемосовместимость. Полученные пленки рекомендованы автором к использованию в качестве подложек для культивирования клеток, послеоперационных антиспаечных бандажных материалов, не уступающих коммерческому материалу сравнения «Allevin-non-adhesive», и материалов для эндопротезов кровеносных сосудов.

Результаты, представленные в диссертации М.В. Стенькиной, могут быть использованы для проведения научных и научно-технических исследований в области получения гемосовместимых и барьерных материалов в Казанском национальном исследовательском технологическом университете, Казанском (Приволжском) федеральном университете, Российском химико-технологическом университете имени Д.И. Менделеева, Федеральном исследовательском центре химической физики им. Н.Н. Семенова РАН, Институте биохимической физики им. Н.М. Эмануэля РАН, Московском государственном университете имени М.В. Ломоносова и других профильных организациях и учреждениях.

По характеру цели и задач, научной новизны, содержанию сформулированных выводов диссертация М.В. Стенькиной в полной мере соответствует паспорту специальности 1.4.7. Высокомолекулярные соединения в частях 2, 4 и 9.

Автореферат полностью отражает содержание диссертации.

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 аррениусовой 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.

Опубликованные работы (4 статьи в рецензируемых научных журналах: 1 статья в Журнале общей химии, 2 статьи в Журнале прикладной химии, 1 статья в журнале «Все материалы. Энциклопедический справочник»; 6 работ в сборниках материалов международных и всероссийских научных конференций) полностью передают содержание диссертации.

Диссертация и автореферат оформлены в соответствии с требованиями ГОСТ Р 7.0.11-2011.

Таким образом, 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.

Официальный оппонент:

заведующий кафедрой общей химической технологии,

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Казанский национальный исследовательский технологический университет» (ФГБОУ ВО «КНИТУ»),
доктор химических наук

(02.00.06 – Высокомолекулярные соединения),

профессор

(02.00.06 – Высокомолекулярные соединения)

Улитин Николай Викторович


Н. В.
ю.

Тел.: +7 (843) 231-41-62, +7 927-034-10-89

E-mail: n.v.ulitin@mail.ru



420015, г. Казань, ул. К. Маркса, 68, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Казанский национальный исследовательский технологический университет», тел.: +7 (843) 231-42-16, e-mail: office@kstu.ru