

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

Химические гели на основе поливинилового спирта характеризуются высокой механической прочностью и биосовместимостью, однако при получении материалов на их основе нередко возникают проблемы, связанные с формованием изделий, вследствие неспособности сшитых полимеров к растворению. Альтернативой химическим гелям являются физически сшитые криоструктурированные гели поливинилового спирта, в которых роль узлов сетки выполняют кристаллиты. Такой подход значительно облегчает процесс формования изделий, однако получаемые материалы обладают в целом недостаточной механической прочностью. Поэтому тема диссертации М.В. Стенькиной, посвященной вопросам получения прочных и биосовместимых полимеров на основе разветвленного поливинилового спирта, пригодных для формования пленок из водных растворов, является актуальной.

Диссертация М.В. Стенькиной (103 стр., 44 рис., 2 табл.) построена традиционно и включает введение, обзор литературы, обсуждение результатов, экспериментальную часть и выводы, а также список цитируемой литературы. Введение суммирует общие сведения о работе, такие как актуальность и степень разработанности темы, цель, научная новизна, теоретическая и практическая значимость диссертации, методологическая стратегия проведения исследований, сведения об апробации и публикациях в изданиях, входящих в международные базы данных Web of Science и Scopus.

В обзоре литературы подробно освещены способы структурирования водных растворов поливинилового спирта, включающие химическую сшивку цепей и формирование кристаллитов при пониженной температуре.

Рассмотрены подходы к оценке термодинамических свойств описываемых систем. Значительное внимание уделено вопросам применения гидрогелей на основе поливинилового спирта. Приведены важные сведения о кинетике и механизмах реакций структурирования гелей на основе поливинилового спирта, которые подчеркивают необходимость дальнейшего проведения научных исследований в этом направлении. Таким образом, выбор темы диссертации, формулировка цели и задач тщательно мотивированы автором.

Основное внимание в диссертации М.В. Стенькиной уделено кинетике и механизму разветвления цепи линейного поливинилового спирта, что способствует углублению понимания деталей этой сложной и важной в синтетическом отношении реакции. Этим вопросам посвящена большая часть обсуждения результатов в диссертации. В главе «Обсуждение результатов» последовательно рассмотрены вопросы кинетики глицидилирования цепи поливинилового спирта, закономерности изменения молекулярной массы образующихся разветвленных полимеров во времени и особенности структурирования водных растворов поливинилового спирта в процессе его модификации эпихлоргидрином в водном растворе NaOH. Важное место отводится исследованию набухания пленок из разветвленного поливинилового спирта в воде и диффузии ионов через пленки. Завершается глава демонстрацией возможности применения разветвленных полимеров на основе поливинилового спирта в областях, связанных с биомедициной.

Экспериментальная часть включает описание свойств исходных веществ, материалов и методов, а также методики проведения экспериментов. Методики описаны подробно и соответствуют задачам, обозначенным в диссертации.

Заключение резюмирует выводы по диссертации и предлагает перспективы развития работы. Выводы сформулированы корректно, они подтверждены экспериментальными данными и достоверны.

Достоверность результатов работы подтверждается взаимной согласованностью выводов, использованием современных физико-

химических методов исследования, отвечающих цели и задачам диссертации, и не вызывает сомнений.

Список цитируемой литературы составлен корректно. По тексту обсуждения результатов диссертант подробно отражает вклад соавторов, что соответствует этическим нормам, принятым при оформлении диссертаций.

Таким образом, в диссертации Маргариты Вячеславовны Стенькиной «Синтез и применение разветвленных полимеров на основе поливинилового спирта» развиты новые представления о кинетике процесса разветвления цепи поливинилового спирта при химической модификации эпихлоргидрином в присутствии гидроксида натрия, получены уравнения для расчета среднечисловой молекулярной массы продуктов разветвления цепи, показано, что процессы гидролиза эпоксидных групп и взаимодействия эпоксидных групп, связанных с цепью поливинилового спирта, с алкоholes-ионами поливинилового спирта происходят в диффузионной области. Показано, что варьирование температуры, концентрации и молекулярной массы исходного линейного поливинилового спирта может приводить к образованию физической сетки зацеплений в водных растворах в результате разветвления цепи. Обнаружено, что разветвление цепи поливинилового спирта не сказывается на валовой степени кристалличности образца, однако оказывает влияние на размер кристаллитов. Это согласуется с малым значением константы скорости разветвления цепи поливинилового спирта в результате взаимодействия связанных с полимерной цепью эпоксидных групп с алкоholes-ионами, образующимися в результате установления равновесия между гидроксильными группами поливинилового спирта и гидроксид-ионами. Полученные диссертантом данные и их детальный анализ характеризуют высокий уровень научной новизны и теоретической значимости диссертации Маргариты Вячеславовны Стенькиной «Синтез и применение разветвленных полимеров на основе поливинилового спирта».

Практическая значимость работы М. В. Стенькиной состоит в установлении подходов к прогнозированию условий, способствующих образованию разветвленного поливинилового спирта с заданной

молекулярной массой, а также в получении макромолекул, представляющих интерес для создания биосовместимых, в частности, гемосовместимых, а также барьерных материалов.

Выводы и основные положения диссертации представляют интерес для организаций и учреждений, научно-исследовательская работа которых связана с получением и применением полимеров в биологии: МГУ им. М.В. Ломоносова, ИБХ РАН, ИБХФ РАН, МИРЭА – Российский технологический университет, РХТУ им. Д.И. Менделеева.

Результаты диссертации Маргариты Вячеславовны Стенькиной опубликованы в трех статьях в изданиях, цитируемых в системах Web of Science и Scopus, в одной статье, цитируемой в RSCI, а также были представлены в виде докладов на шести конференциях, в том числе, международных. По числу и уровню публикаций по теме диссертации, работа М.В. Стенькиной соответствует установленным требованиям для соискателей ученой степени кандидата химических наук.

Автореферат вполне отражает содержание диссертации и написан лаконичным ясным стилем.

Диссертация Маргариты Вячеславовны Стенькиной как по области исследуемых объектов, использованным методам и сформулированным выводам, так и по научной новизне в полной мере соответствует паспорту специальности 1.4.7. Высокомолекулярные соединения (пункты 2, 4 и 9).

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 кандидатским диссертациям.

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.

Официальный оппонент:

Старший научный сотрудник Лаборатории полимеров для биологии Государственного научного центра Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института биоорганической химии им. академиков М. М. Шемякина и Ю. А. Овчинникова РАН (ИБХ РАН), доктор химических наук

(03.01.06 — Биотехнология (в том числе бионанотехнологии), 02.00.06 — Высокомолекулярные соединения)

Капустин Дмитрий Валерьевич

Тел.: +7(916)-277-60-94

e-mail: kapustin@ibch.ru

117997, Российская Федерация, Москва, ГСП-7, улица Миклухо-Маклая, дом 16/10, Государственный научный центр Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт биоорганической химии им. академиков М. М. Шемякина и Ю. А. Овчинникова РАН (ИБХ РАН), тел.: +7 (495) 335-01-00, e-mail: office@ibch.ru, web-site: www.ibch.ru.

Подпись Капустина Д.В. заверяю:

Ученый секретарь ИБХ РАН

д.ф.-м.н. проф.

16 июня 2022 г.



В.А. Олейников