

ОТЗЫВ официального оппонента

к.х.н. Гомзяка Виталия Ивановича на диссертационную работу

Ильичевой Натальи Сергеевны на тему:

**«СИНТЕЗ И СВОЙСТВА БИОРАЗЛАГАЕМЫХ ПОЛИМЕРОВ НА
ОСНОВЕ ЯБЛОЧНОЙ КИСЛОТЫ И ЕЕ ЭФИРОВ»,**

представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук
по научной специальности 1.4.7 – Высокомолекулярные соединения

Серьезная проблема загрязнения окружающей среды, вызванная широким использованием пластика, стимулировала исследования биоразлагаемых полимеров (биопластиков). Благодаря успехам в области создания биоразлагаемых полимерных материалов в настоящее время объем их промышленного производства неуклонно растет. В России разработка биополимерных технологий пока еще находится в стадии становления, но, учитывая текущие реалии, развитие этого направления представляется особенно интересным.

В настоящее время биопластики используются во многих промышленных областях и в биомедицинских устройствах, таких как повязки для ран, биорезорбируемые имплантаты и системы транспортировки лекарств. К биополимерам, применяющимся в медицинских целях, предъявляются высокие требования по биосовместимости и биорезорбируемости. Биосовместимостью обладают как инертные полимерные материалы (полиэтилен или силиконовые полимеры), так и простые и сложные полиэфиры. Но важное свойство биорезорбции в основном отмечают для полиэфирных материалов.

Существуют разные мнения по биосовместимости и биорезорбции изделий из биоразлагаемых полиэфиров. Активно используемые в медицине и тканевой инженерии полилактид (PLA), полигликолид (PGA), их сополимеры (PLGA), поли-ε-капролактон (PCL), несмотря на биосовместимость, не обладают функциональными группами, необходимыми для иммобилизации биомолекул. Модификация физических свойств и сроков биodeградации медицинских изделий из биоразлагаемых полиэфиров достигается путем сополимеризации или сополиконденсации.

В качестве альтернативной основы для медицинских изделий интерес представляют полимеры на основе яблочной и янтарной кислот. Полибутиленсукцинат (PBS) — это хорошо известный алифатический полиэфир с доказанной биоразлагаемостью. PBS может быть получен из

возобновляемых ресурсов, что делает его полностью биооснованным. PBS и сополимеры на его основе находят применение в тканевой инженерии.

Свойства полимерных систем на основе PBS существенно зависят от стратегии синтеза и от вида используемого сомономера. Степень кристалличности и смачиваемость являются важными параметрами, которые могут влиять как на скорость биodeградации, так и на биосовместимость материала. Хорошо известно, что чем выше степень кристалличности, тем ниже скорость гидролитической и ферментативной деградации. С другой стороны, ферментативная деградация происходит быстрее при сбалансированном соотношении гидрофобности и гидрофильности, поскольку взаимодействие ферментов с поверхностью полимера контролируется этим параметром.

В связи с вышесказанным, проведенные Ильичевой Н.С. исследования особенностей синтеза и биоразложения полиэфиров медицинского назначения со свободными гидроксильными группами на основе янтарной кислоты, 1,4-бутандиола, яблочной кислоты или дибутилового эфира яблочной кислоты, являются **актуальными** и, несомненно, обладают научной новизной.

Анализ содержания, оформления работы и ее завершенность

Диссертационная работа имеет классическую структуру, состоит из введения, обзора литературных источников, экспериментальной части, включающей описания объектов и методов исследования, обсуждения результатов, заключения и списка литературы, включающего 154 наименования. Текст диссертационной работы изложен на 124 страницах, содержит 67 рисунков и 21 таблицу.

Во введении обоснована актуальность работы, определена степень разработанности темы исследования, сформулированы цель и задачи работы, научная новизна и практическая значимость, представлены положения, выносимые на защиту.

В первой главе (обзор литературы по теме диссертационной работы) проведен анализ публикаций о современных способах получения полиэфиров на основе яблочной и янтарной кислот. Особое внимание уделено физико-химическим, механическим свойствам полиэфиров и скорости биоразложения. Рассмотрены катализаторы, применяемые для получения полиэфиров путем поликонденсации. Проведен обзор мономеров и методов их получения из

растительного сырья. Приведены сведения о применении сложных эфиров дикарбоновых кислот в качестве мономеров и кинетические параметры их получения. На основании литературного обзора установлено, что яблочная кислота и ее сложные эфиры являются перспективным сырьем для получения полифункциональных материалов, а также показано, что практически отсутствуют данные по исследованию реакции этерификации яблочной кислоты спиртами.

Во второй главе охарактеризованы объекты исследования. Описаны методики синтеза полиэфиров на основе янтарной кислоты, 1,4-бутандиола, яблочной кислоты или дибутилового эфира яблочной кислоты, методики получения сложных эфиров яблочной кислоты и изучения кинетических закономерностей реакции этерификации яблочной кислоты *n*-бутанолом. В этой же главе описаны методы определения вязкости, исследования структуры и состава, теплофизических свойств, краевого угла смачивания, характера поверхности полимера, твердости, гидролитической деструкции полученных полимеров, а также методы анализа сложных эфиров яблочной кислоты. Используемые методы анализа, методики обработки полученных данных отвечают современному уровню и соответствуют поставленным задачам.

В третьей главе диссертации, состоящей из четырех разделов, представлены оригинальные экспериментальные данные и их интерпретация. В разделе 3.1 описаны результаты синтеза сложных эфиров яблочной кислоты и обоснование выбора в качестве мономера для синтезов полиэфиров. Проведен анализ содержания примесей при получении дибутилмалата на гомогенных и гетерогенных катализаторах и охарактеризованы кинетические параметры его получения. Показано, что метансульфоновая кислота проявила самую высокую каталитическую активность, но для промышленной схемы получения был выбран отечественный гетерогенный катализатор КУ-23.

В разделе 3.2 приведены результаты получения полиэфиров на основе яблочной кислоты и дибутилмалата с диолами линейного строения. Установлено, что в процессе полимеризации яблочной кислоты с 1,4-бутандиолом с увеличением температуры синтеза возрастает доля побочных реакций самоконденсации и дегидратации, что приводит к получению разветвленных фрагментов макромолекул полиэфира. Полиэфир на основе дибутилмалата имеет линейную полимерную цепь со свободными гидроксильными группами. В случае анализа структур сополиэфиров на основе

янтарной кислоты, 1,4-бутандиола, яблочной кислоты или дибутилмалата, сохраняется данная тенденция. Автором подтверждены структуры полученных полимеров методами ИК и ЯМР (^1H , ^{13}C) спектроскопии.

В разделе 3.3 приводятся результаты определения физико-механических и термических свойств сополимеров янтарной кислоты с разным содержанием яблочной кислоты и дибутилмалата. Установлено, что их введение в структуру полибутиленсукцината на этапе синтеза снижает температуру размягчения и кристаллизации, а также уменьшается степень кристалличности. По изменению значений твердости по Шору сополиэфиры, содержащие 20% яблочной кислоты и 10% дибутилмалата, имеют максимум, дальнейшее увеличение фрагментов яблочной кислоты приводит к значительной потере твердости.

В разделе 3.4 описывается изучение закономерностей гидролитической деструкции, на основании полученных результатов проведено моделирование с целью установления скорости биодеструкции от количества введенного в полибутиленсукцинат яблочной кислоты или дибутилмалата в водных средах с различным pH. Полученные зависимости можно применить для создания материала с заданной скоростью биоразложения. В разделе 3.5 представлены результаты синтеза сополимеров с применением метансульфоновой кислоты в качестве катализатора.

В **заключении** представлены выводы, отражающие основные результаты исследований, приведенных в рамках данной диссертационной работы. Выводы диссертационной работы являются обоснованными и научно значимыми.

Соответствие паспорту научной специальности

Диссертационное исследование Ильичевой Натальи Сергеевны соответствует паспорту научной специальности 1.4.7 – Высокомолекулярные соединения в пунктах: п. 2 «Синтез олигомеров, в том числе специальных мономеров, связь их строения и реакционной способности. Разработка новых и усовершенствование существующих методов синтеза полимеров и полимерных форм», п. 9 «Целенаправленная разработка полимерных материалов с новыми функциями и интеллектуальных структур с их применением, обладающих характеристиками, определяющими области их использования в заинтересованных отраслях науки и техники».

Соответствие содержания автореферата основным положениям и выводам диссертации

Основные положения диссертации отражаются в автореферате, раскрывают научную новизну исследований, соответствуют содержанию, основным выводам, задачам и цели. Автореферат изложен в полном объеме, достаточном для понимания существа проведенных исследований и оформлен в соответствии с предъявленными требованиями. Автореферат и опубликованные научные труды полностью отражают содержание диссертации.

По содержанию диссертационной работы имеются некоторые вопросы и замечания:

1. В диссертационной работе не представлены данные по исследованию полимеров методом гель-проникающей хроматографии.

2. Проводилась ли оценка степени разветвленности полимеров?

3. В таблице 11 на странице 68 приведены температуры кипения сложных эфиров яблочной кислоты и спиртов. Согласуются ли эти температуры с литературными данными?

4. Как известно, в зависимости от изомерии используемой молочной кислоты, образующийся в ходе димеризации лактид может иметь три оптических изомера. Различные изомеры лактида мало отличаются друг от друга по физико-химическим свойствам, но существенно влияют на свойства продуктов полимеризации, например, на механические свойства, скорость кристаллизации и деградации и т.д. В литературном обзоре желательно указывать данные о стереоспецифичности материалов на основе лактида и его сополимеров.

Приведенные замечания не снижают ценности и значимости диссертационного исследования и носят, скорее, рекомендательный характер.

Диссертационная работа Ильичевой Натальи Сергеевны представляет собой **завершенное** научно-квалификационное исследование, выполненное на высоком научном уровне с использованием современных теоретических научных представлений и физико-химических методов исследования. Полученные автором результаты открывают новые возможности для развития работ в области синтеза биоразлагаемых полиэфиров и решения практических задач, например, для получения материалов медицинского назначения.

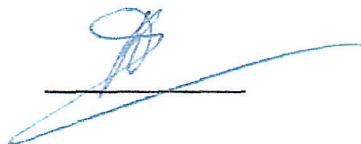
Основные результаты диссертации изложены в трех статьях, опубликованных в рецензируемых научных журналах, входящих в Перечень ВАК и индексируемых в базах данных РИНЦ, «Scopus» и «Web of Science».

По актуальности, научной новизне, практической значимости, полученным результатам и выводам диссертационная работа Ильичевой Натальи Сергеевны «Синтез и свойства биоразлагаемых полимеров на основе яблочной кислоты и ее эфиров» полностью отвечает требованиям пп. 9-14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24 сентября 2013 года, (в действующей редакции), предъявляемым к кандидатским диссертациям, а ее автор, Ильичева Наталья Сергеевна, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.7. Высокомолекулярные соединения.

Официальный оппонент:

Кандидат химических наук
по научной специальности 02.00.06 – Высокомолекулярные соединения,
Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт»,
Курчатовский комплекс НБИКС-природоподобных технологий,
научный сотрудник лаборатории полимерных материалов

Гомзяк Виталий Иванович



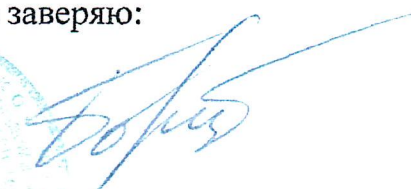
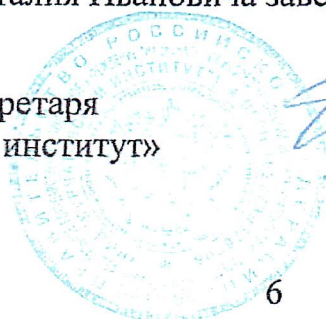
«27» мая 2025 г.

Контактные данные:

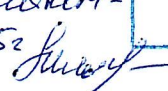
123182, Россия, Москва, пл. Академика Курчатова, д. 1
Федеральное государственное бюджетное учреждение
«Национальный исследовательский центр „Курчатовский институт“»
(<http://nrcki.ru>, +7-499-1969539, nrcki@nrcki.ru)
тел.: +7-915-039-73-43, e-mail: vgomzyak@gmail.com

Подпись Гомзяка Виталия Ивановича заверяю:

Первый заместитель
главного учёного секретаря
НИЦ «Курчатовский институт»



К.Е. Борисов

С отзывом ознаком-
лена 10.06.2025г. 

« 6 » ЛИСТОВ	Вх. № 0.11-65-43 « 09 » 06 2025 г. ВолгГТУ
-----------------	--