

ОТЗЫВ

на автореферат Ильичевой Натальи Сергеевны на тему :
«СИНТЕЗ И СВОЙСТВА БИОРАЗЛАГАЕМЫХ ПОЛИМЕРОВ НА
ОСНОВЕ ЯБЛОЧНОЙ КИСЛОТЫ И ЕЕ ЭФИРОВ», представленной на
соискание ученой степени кандидата химических наук по
специальность 1.4.7. Высокомолекулярные соединения

Проблема создания биodeградируемых материалов стоит очень остро в связи с получением и использованием большого арсенала неразлагаемых синтетических полимерных материалов. Мировое производство биоразлагаемых пластиков несоизмеримо мало. Существует некий парадокс. Требуется все большее количество полимерных материалов с высоким комплексом показателей, в том числе стойких к воздействию окружающей среды. Однако, изделия из таких материалов, отслужив свой срок будучи депонированы, десятилетиями остаются не биоразлагаемыми, загрязняя окружающую среду.

В это связи тема диссертационной работы, касающаяся синтеза биоразлагаемых полимеров, актуальна и целесообразна.

Работа Ильичевой Н.С. построена традиционно: состоит из введения, аналитического обзора, главы, посвященной объектам и методам исследования, обсуждения результатов исследования, заключения и списка литературных источников.

Касаясь объектов исследования, отмечено, что автор справедливо выбрал достаточное количество вариантов полимеров, ориентируясь на их использование в медицинских целях.

Третья глава - собственно исследование: отработка технологии получения полимеров, характеристика получаемых продуктов, оценка их свойств с точки зрения основного комплекса показателей и способности к биodeградации.

При этом автор привлекает для исследования широкий арсенал методов: ИК-Фурье спектроскопия, ядерный магнитный резонанс (ЯМР), дифференциальную сканирующую калориметрию (ДСК), сканирующую электронную микроскопию (СЭМ) и т.п.

Выводы, сделанные в работе, отражают результаты и дают ответ на поставленные задачи исследования.

В тоже время к работе есть замечания и вопросы.

1. Каким пунктам паспорта специальности 1.4.7. Высокомолекулярные соединения отвечает содержание работы?

2. Автор использует довольно широкий ряд катализаторов. Из каких соображений они выбраны и почему именно катализатор КУ-23 оказался предпочтительней?

3. Оценивая механические свойства полученных полимеров, автор пользуется только твердостью. Для медицинских целей только этот показатель важен? А прочность эластичность и т.п. не важны? Вообще существуют ли какие-то критерии для биodeградируемых полимеров, используемых для медицины. И какие изделия из этих полимеров предполагается изготавливать?

4. Оценивая биоразложение полученных полимеров по степени растворения и изменения pH среды, автор ничего не говорит о влиянии продуктов биodeградации на организм человека.

Тем не менее указанные недостатки не снижают общего положительного впечатления от работы.

Рецензируемая работа соответствует критериям, предъявляемым к диссертационным работам ВАК РФ, в том числе п. 9 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением правительства РФ № 842 от 24.09.2013 г. (в действующей редакции), предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата химических наук, а ее автор, Ильичева Наталья Сергеевна достойна присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.7. Высокомолекулярные соединения

Федеральное государственное
бюджетное образовательное
учреждение высшего образования
«Казанский национальный
исследовательский технологический
университет» (ФГБОУ ВО «КНИТУ»),
профессор кафедры технологии
синтетического каучука, доктор
технических наук (специальность
05.17.06 – Технология переработки
полимеров и композитов)

Зенитова Любовь Андреевна

420015, г. Казань, ул. Карла Маркса 68, тел. 89173949767,

E-mail: Liubov_zenitova@mail.ru

С отзывом ознакомлена

22.06.25г.

Ильичева

« 02 » ЛИСТОВ	Вх. № 0.11-65-69 « 22 » 06 2025 г. ВолгГТУ
------------------	--



Зенитова Л.А.	
удостоверяю Начальник отдела общего делопроизводства ФГБОУ ВО «КНИТУ»	
21	06 2025 г. И.А. Храмова

ОТЗЫВ НА АВТОРЕФЕРАТ ДИССЕРТАЦИИ

Ильичевой Натальи Сергеевны «**Синтез и свойства биоразлагаемых полимеров на основе яблочной кислоты и её эфиров**», представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности
1.4.7. Высокомолекулярные соединения

Диссертация Ильичевой Н.С. посвящена развивающемуся направлению разработки методик синтеза биоразлагаемых полимеров, содержащих карбоксильные и гидроксильные группы, значительно улучшающих эксплуатационные характеристики полимерных материалов.

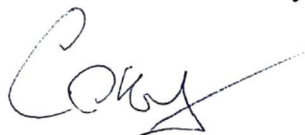
Главное достижение работы и автора лично заключается во всестороннем изучении кинетических особенностей реакции получения дибутилового эфира яблочной кислоты в условиях гетерогенного катализа на катионите КУ-23. В результате работы Ильичевой Н.С. было показано, что применение яблочной кислоты в качестве сомономера позволяет получать разветвленную структуру. Проварьировано большое количество каталитических систем как гетерогенного, так и гомогенного характера.

Сама по себе химия предлагаемых реакций довольно простая и понятная, все вновь полученные соединения описаны современными методами физико-химического анализа. Спектры ЯМР ^1H хорошо иллюстрируют изменение в структуре сополимеров в результате изменения состава исходных компонентов и их соотношения.

По автореферату диссертации можно сделать некоторые замечания. Так, в рамках работы автор несколько раз фиксирует внимание на возможности применения полиэфиров в медицинском назначении, однако в автореферате нигде не приведены доводы в пользу этого суждения. Не хватает более четкого позиционирования автором преимуществ применения в промышленности в роли катализатора именно катионита вместо кислот, так как по таблице 3 конверсия с применением кислот выше за указанное время. Возможно, снижение температуры реакционной массы снизило бы и количество побочных продуктов.

Сделанные замечания ни в коей мере не умаляют достоинств этой актуальной, интересной и практико-ориентированной диссертационной работы. Автор работы, Ильичева Наталья Сергеевна, безусловно, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.7. Высокомолекулярные соединения.

Доцент центра медицинской химии Тольяттинского государственного университета, кандидат химических наук по специальности 1.4.3. Органическая химия



Соков Сергей Александрович

ФГБОУ ВО Тольяттинский государственный университет, 445020, Самарская область, г. Тольятти, ул. Белорусская, д.14, +7 (8482) 44-91-51, htir@tltsu.ru

«12» ЛИСТОВ	Вх. № 0.11-65-30 «28» 05 2025 г. ВолгГТУ
----------------	--

С отзвсом ознакомлена
16.06.2025
Лилия



Подпись Соква С. А.

ЗАВЕРЯЮ
Менеджер по персоналу
отдела управления персоналом
С. В. Кузнецова
«20» 05 2025 г.

О Т З Ы В

на автореферат диссертации

Ильичевой Натальи Сергеевны

**на тему «Синтез и свойства биоразлагаемых полимеров яблочной кислоты и ее эфиров»,
представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности**

1.4.7. Высокомолекулярные соединения

В настоящее время большое внимание ученых и практиков сосредоточено на создании биоразлагаемых полимеров и материалов на их основе с целью снижения экологической нагрузки на окружающую среду. Биоразлагаемые, биосовместимые полимеры находят широкое применение и в современных медицинских технологиях. Несмотря на значительные достижения в этой области, проблема получения биоразлагаемых полимеров с заданными характеристиками не решена окончательно. Одним из возможных путей ее решения является разработка способов получения биоразлагаемых полиэфиров с заданными характеристиками и материалов на их основе. В связи с этим, исследование 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 является важной научной задачей, решению которой и посвящена диссертационная работа Ильичевой Н.С.

В рамках диссертационной работы автор исследовала процесс синтеза дибутилового эфира яблочной кислоты в присутствии ряда катализаторов. Показано, что использование отечественного катализатора КУ-23 позволяет получать продукт с содержанием основного вещества 98,7%. Получен ряд полиэфиров на основе янтарной кислоты, 1,4-бутандиола и дибутилового эфира яблочной кислоты со свободными гидроксильными группами и установлены их физико-механические свойства. Интересные результаты получены при изучении реакции яблочной кислоты с 1,4-бутандиолом. Методом ^1H ЯМР-спектроскопии доказано не только наличие разветвлённых фрагментов цепи в образующихся макромолекулах, но и протекание побочной реакции дегидратации яблочной кислоты с образованием ненасыщенной связи. Наталья Сергеевна справедливо сделала выводы о гидролитической деструкции сополиэфиров яблочной кислоты по уменьшению значений pH водных сред, находящихся в контакте с ними. Полученные в работе результаты не вызывают сомнений и вносят существенный вклад в науку о высокомолекулярных соединениях, в части полимеров яблочной кислоты и ее эфиров, и имеют практическую значимость, что подтверждено публикациями в журналах, индексируемых базами данных Web of Science и Scopus и патентом на изобретение.

Работа Ильичевой Н.С. содержит все признаки диссертационного исследования. Выполнена на высоком экспериментальном уровне, изложена понятным научным языком.

Замечание:

Из текста автореферата непонятно, каким образом результаты исследования динамики уменьшения pH от 9.5 при гидролитической деструкции сополиэфиров позволили сделать предположение о возможности их применения в медицинской промышленности для изготовления заместительной костной ткани. Для предположения о возможной деградации сополиэфиров в организме человека, с целью заключения о потенциальной применимости их в качестве заместительной костной ткани, следовало бы провести эксперимент не только при температуре 70 °С, но и в условиях постоянства pH=7.4, рекомендованных ГОСТ ИСО 13781-2011.

Указанное замечание не снижает ценности полученных результатов и общего положительного впечатления от диссертационной работы. Диссертация соответствует п. 9-14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013г №842 в действующей редакции, а соискатель Ильичева Наталья Сергеевна заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.7. Высокомолекулярные соединения

Согласен на включение моих персональных данных в аттестационное дело и их автоматизированную дальнейшую обработку.

А. Кокин Кокин Артем Владимирович
03.06.2025г.

Доцент кафедры «Химическая технология биологически активных веществ и полимерных композитов» Ярославского государственного технического университета, кандидат химических наук (специальность 02.00.06 Высокомолекулярные соединения) e-mail: kominav@ystu.ru

Подпись Комина А.В. заверяю:
Начальник управления персонала ЯГТУ



Спиридонова И.А.

Контактная информация:

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Ярославский государственный технический университет» 150023, г. Ярославль, Московский просп., д. 88.

Тел.+7(4852) 40-21-99 E-mail: info@ystu.ru

С ответом ознакомлена
16.06.2025г
Спиридонова И.А.

« 02 » ЛИСТОВ	Вх.№ 0.11-65-45 « 10 » 06 2025г. ВолГТУ
------------------	---

ОТЗЫВ

на автореферат диссертации Ильичевой Натальи Сергеевны «Синтез и свойства биоразлагаемых полимеров на основе яблочной кислоты и ее эфиров», представленной на соискание учёной степени кандидата химических наук по специальности 1.4.7 Высокомолекулярные соединения

Диссертационная работа Ильичевой Н.С. посвящена исследованию особенностей синтеза и оценке свойств полиэфиров со свободными гидроксильными группами на основе янтарной кислоты, 1,4-бутандиола, яблочной кислоты или её дибутилового эфира.

Эти полимеры в силу особенностей химического строения являются биоразлагаемыми и биосовместимыми, что открывает широкие перспективы для получения на их основе таких материалов как биопластики, биоэластомеры, сшитые 3D-каркасные материалы для медицинского применения в тканевой инженерии, для создания скаффолдов и материалов с памятью формы.

Актуальность и востребованность темы исследования обусловлена тем, что синтез биоразлагаемых полимеров сегодня признается как одно из инновационных решений глобальной проблемы накопления в окружающей среде отходов бионеразлагаемых синтетических полимеров. Символично, что работа защищается в 2025 году, на конец которого намечено подписание Глобального договора о пластике – международного соглашения, направленного на решение проблемы загрязнения пластиком на всех стадиях его жизненного цикла.

Как заслугу автора следует отметить тот факт, что несмотря на то, что прошло более ста лет с начала выпуска яблочной кислоты в промышленных масштабах, в рамках выполнения данного исследования были получены новые сополиэфиры на её основе. Научную новизну полученных результатов составляют впервые определенные кинетические характеристики реакции получения дибутилового эфира яблочной кислоты с использованием ионообменного катализатора КУ-2, обеспечивающего минимальное количество побочных продуктов реакции. Впервые на основе янтарной кислоты, 1,4-бутандиола и дибутилового эфира яблочной кислоты получены линейные полиэфиры и разветвленные в случае использования яблочной кислоты в качестве сомомера. Для линейных полиэфиров впервые предложен двухстадийный синтез без дополнительной стадии защиты. Исследована гидролитическая устойчивость полученных сополимеров в зависимости от их состава и значения pH среды. Новизну представленных в диссертационной работе данных подтверждает получение патента РФ на способ синтеза новых полиэфиров.

Теоретическая значимость работы заключается в развитии представлений о зависимости свойств получаемых сополимеров от

количественного и качественного состава исходных соединений, что позволяет получать биоразлагаемые материалы с заранее заданными свойствами и сроками биodeградации. Полученные кинетические данные, характеризующие реакции этерификации яблочной кислоты *n*-бутанолом вносят вклад в развитие представлений о реакционной способности яблочной кислоты и могут быть использованы при разработке технологии синтеза дибутилмалата, как прекурсора сополиэфиров медицинского назначения, что определяет и практическую значимость работы.

Степень достоверности полученных результатов не вызывает сомнения, автором был использован комплекс современных физико-химических методов исследования: ИК-Фурье спектроскопии, ЯМР, ДСК, СЭМ и хромато-масс-спектрометрии. Результаты опубликованы в научной печати (3 статьи в журналах, рекомендованных ВАК и журналах, индексируемых базами данных Web of Science и Scopus) и представлены докладами на двух Всероссийских и одной Международной конференциях.

В качестве уточнений и пожеланий отметим следующие:

1. На стр. 10 указано, что «Измерение характеристической вязкости осуществляли с помощью вискозиметра ВПЖ-2». Характеристическая вязкость не измеряется, а определяется путем экстраполяции значений приведенной вязкости к нулевому значению концентрации полимера в разбавленном растворе. Непосредственно измеряют времена истечения растворов полимера и чистого растворителя.
2. На стр. 20 в пункте 4 «Исследование влияния состава и структуры сополимеров на скорость биоразложения в широком диапазоне рН» приводятся данные по косвенной оценке процесса биоразложения *in vitro*, когда в качестве определяемого параметра биodeградации взято изменение химического состава среды, в которой она происходит. Однако, картина была бы более полной и более убедительной, если бы еще была приведена кинетика изменения характеристик самого биоразлагаемого полимера: его молекулярной массы, молекулярно-массового распределения.

В целом данную работу отличает большой объем выполненного эксперимента и комплексный подход к решению поставленных задач. Предложенные в работе методы синтеза биоразлагаемых сополимеров важны для расширения ассортимента биоразлагаемых полимерных материалов медицинского назначения с регулируемой скоростью деградации в средах организма.

На основании вышеизложенного считаю, что диссертационная работа Ильичевой Натальи Сергеевны «Синтез и свойства биоразлагаемых полимеров на основе яблочной кислоты и ее эфиров» по своей актуальности, научной новизне, теоретической и практической значимости и достоверности полученных результатов полностью соответствует требованиям п.п.9-14 Положения о присуждении ученых степеней,

утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. №842 (в действующей редакции), предъявляемым к кандидатским диссертациям, а соискатель Ильичева Н.С. заслуживает присуждения ей ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.7. Высокомолекулярные соединения.

Профессор кафедры физической химии
и электрохимии химического факультета
Белорусского государственного университета,
доктор химических наук
(02.00.06 – высокомолекулярные соединения),
профессор

Савицкая Татьяна Александровна



Белорусский государственный университет,
химический факультет,
2200030 г. Минск, ул. Ленинградская, 14, кабинет 209
www.bsu.by
savitskayaTA@bsu.by
+3752095544

« 03 » ЛИСТОВ	Вх. № 0.11-65-62 « 16 » 06 20 25 ВолгГТУ
------------------	--

С отзвеш ознаменена
19.06.25
Линия

ОТЗЫВ

на автореферат диссертационной работы 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.

Увеличение объемов производства биоразлагаемых полимеров связано с их активным внедрением вместо традиционных трудно разлагаемых полимерных материалов. Однако до сих пор применение биопластиков ограничивается их дороговизной, часто неудовлетворительными физико-механическими характеристиками и достаточно длительными временами разложения. Поэтому разработка новых биоразлагаемых полимеров и усовершенствование методов их синтеза является **актуальной задачей**. Диссертационная работа Ильичевой Н.С. посвящена разработке подходов по получению различных полиэфиров на основе янтарной кислоты, 1,4-бутандиола, яблочной кислоты и дибутилового эфира яблочной кислоты, выявлению влияния мономерного состава на свойства полученных сополимеров и способность их к разложению.

Ильичевой Н.С. выполнен впечатляющий объем разнообразной экспериментальной работы от изучения кинетических особенностей синтеза мономера дибутилового эфира яблочной кислоты и сополимеров на основе янтарной и яблочной кислот с различным мономерным составом до характеристики полимерных материалов, полученных на их основе (определение степени кристалличности, твердости по Шору), а также скорости гидролитической деструкции при различных pH 2 ÷ 9. Показано, что увеличение содержания яблочной кислоты приводит к уменьшению степени кристалличности сополимеров, увеличению их гидрофильности и скорости гидролитической деструкции. Результаты получены с использованием современного оборудования и методов исследования (ЯМР и ИК-Фурье спектроскопия, метод вискозиметрии, ДСК, электронная микроскопия), а также грамотно интерпретированы.

Научная новизна работы заключается в первую очередь в разработке синтетических схем для синтеза линейных полиэфиров различного состава на основе янтарной кислоты, 1,4-бутандиола и дибутилового эфира яблочной кислоты, содержащих свободные гидроксильные группы. Показано, что использование яблочной кислоты в качестве сомономера приводит к образованию разветвленных полимерных цепей, содержащих непредельные связи.

Работа, несомненно, имеет **практическую значимость**, так как полученные полиэфиры разной степени гидрофильности могут найти свое применение в качестве материалов для медицины.

Автореферат содержит 6 таблиц и 13 рисунков с экспериментальными данными, что указывает на большой объем проделанной работы. Он хорошо отражает суть диссертационной работы, а также дает представление об актуальности работы, основных научных результатах и их новизне. Приведенные в работе выводы адекватно отражают полученные экспериментальные результаты.

По материалам диссертации опубликовано 3 научные статьи в рецензируемых журналах, рекомендованных ВАК, и изданиях, индексируемых в международных базах данных, получен 1 патент. Результаты работы докладывались на Всероссийских и международной конференциях.

При прочтении автореферата возникли некоторые вопросы и замечания:

1. В качестве основной характеристики молекулярной массы в работе используется значение характеристической вязкости. Можно ли оценить, какой молекулярной массе соответствуют данные величины?

2. Для определения степени кристалличности полученных сополимеров в работе использовалось теоретическое значение энтальпии плавления для идеально кристаллического полибутиленсукцината? Насколько правомерно это делать?

3. В работе указано, что полученные данные по исследованию деструкции полиэфиров в водных средах при 70°C и различных pH позволяют делать вывод о скорости их биоразложения. Однако данный эксперимент скорее говорит о скорости гидролитической деструкции в данных условиях. Изменялась ли масса полимерных образцов в процессе деструкции?

Указанные замечания не являются принципиальными и не снижают уровня работы. Представленные в автореферате диссертации данные свидетельствуют о высоком экспериментальном и научном уровне работы.

Диссертационная работа Ильичевой Натальи Сергеевны, представленная на соискание ученой степени кандидата химических наук, соответствует паспорту заявленной специальности 1.4.7. Высокомолекулярные соединения. По объему материала, своей актуальности, научной новизне и практической значимости достигнутых результатов диссертационная работа полностью соответствует требованиям п. 9-14 «Положения о присуждении ученых степеней» (Постановление Правительства РФ № 842 от 24.09.2013 в действующей редакции), а ее автор Ильичева Наталья Сергеевна заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.7. Высокомолекулярные соединения.

Трофимчук Елена Сергеевна,

канд. хим. наук по специальности 02.00.06 - Высокомолекулярные соединения, старший преподаватель, кафедра высокомолекулярные соединения химического факультета Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова» (МГУ имени М.В. Ломоносова)

E-mail: trofimchuk@vms.chem.msu.ru

Адрес организации:

119991, Москва, Ленинские горы, дом 1, строение 3, ГСП-1, МГУ, химический факультет
телефон: (495) 939-16-71, факс: (495) 932-88-46

Дата: 16.06.2025г.

« 01 » ЛИСТОВ	Вх. № 0.11-65-61 « 18 » 06 2025г. ВолгГТУ
------------------	---

Подпись Трофимчук Е.С. заверяю



С отзывом
о замечаниях
19.06.2025г.
Левина