

УТВЕРЖДАЮ

Ректор
ФГБОУ ВО "Санкт-Петербургский
государственный технологический
институт (технический университет)",

д-р техн. наук, доцент

Шевчик Шевчик А.П.

«12» мая 2025 г.



ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования "Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)" на диссертацию **Ильичевой Натальи Сергеевны** «Синтез и свойства биоразлагаемых полимеров на основе яблочной кислоты и ее эфиров», представленную на соискание учёной степени кандидата химических наук по специальности 1.4.7. Высокомолекулярные соединения.

Актуальность избранной темы диссертационной работы

Диссертационная работа посвящена синтезу новых биоразлагаемых полиэфиров на основе янтарной кислоты, 1,4-бутандиола, яблочной кислоты или дибутилового эфира яблочной кислоты и изучению влияния состава полученных сополимеров на структуру, термические свойства, твердость синтезированных полиэфиров, гидрофильность поверхности и на скорость биоразложения в широком диапазоне pH. Изучаемая в работе проблематика является актуальной, так как в последние десятилетия остро стоит вопрос разработки биоразлагаемых полимеров. Так, по состоянию на 2024 год объём мирового производства биопластиков составил 2,47 млн тонн, что составляет всего 0,5% от общего количества полимерных материалов. В последнее время в мире возник значительный интерес к яблочной кислоте как к мономеру для получения биоразлагаемых и биосовместимых полимеров. Используемая в диссертационной работе Ильичёвой Н.С. в качестве основы для синтеза яблочная кислота обладает уникальными свойствами полифункциональности,

т.к. полиэфиры на ее основе содержат в структуре карбоксильные и гидроксильные функциональные группы. Наличие перечисленных функциональных групп значительно повышает скорость биоразложения и биосовместимость с живым организмом.

Структура и содержание работы

Диссертационная работа Ильичёвой Натальи Сергеевны выполнена на кафедре «Технология органического и нефтехимического синтеза» федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Самарский государственный технический университет», изложена на 124 страницах, содержит 67 рисунков, 21 таблицу, включает введение, 3 главы, заключение, список литературы из 154 источников и оформлена в соответствии с требованиями ВАК.

Во введении автор обосновывает актуальность представляемой к защите работы, её научную новизну и практическую значимость, формулирует цели и задачи исследования и основные положения, выносимые на защиту.

Глава 1. «Современные способы получения мономеров и биоразлагаемых полиэфиров на основе природных кислот (литературный обзор)» содержит анализ современных литературных источников по способам получения и применению полиэфиров яблочной и янтарной кислот, а также конъюнктуры исходного сырья из нефтяных и растительных источников. В результате литературного анализа показано, что яблочная кислота и ее сложные эфиры нашли широкое применение в качестве мономеров для синтеза полиэфиров, обладающих свойствами биоразложения и биосовместимости.

Глава 2. «Экспериментальная часть» содержит данные о характеристиках исходных веществ, изложены методики синтеза полиэфиров и сложных эфиров яблочной кислоты, представлены схемы реакций и подбор условий их прохождения, а также методики анализа полученных продуктов.

Глава 3. «Обсуждение результатов» посвящена выбору и обоснованию сложного эфира яблочной кислоты для синтеза полиэфиров. Автор приводит экспериментальные данные о влиянии различных гомо- и гетерогенных катализаторов на синтез дибутилового эфира яблочной кислоты и свойства получаемых продуктов, результаты изучения кинетических параметров реакции этерификации яблочной кислоты *n*-бутанолом. Большая часть диссертационной работы Ильичёвой Н.С. посвящена определению условий синтеза и установлению влияния природы исходных мономеров на структуру полиэфиров, приводятся данные ИК-Фурье спектроскопии и ¹H ЯМР-спектроскопии полиэфиров, полученных на основе яблочной кислоты и дибутилмалата. Проведен подбор оптимальной температуры синтеза искомого продукта, изучены поликонденсация яблочной кислоты и ее сложного эфира с диолами и сополиконденсация янтарной кислоты, яблочной кислоты/дибутилмалата с 1,4-бутандиолом. Описано влияние соотношения сомономеров на физико-механические и термические свойства. Так, было установлено, что по результатам испытаний максимальная твердость по Шору наблюдается при введении 20% яблочной кислоты и 10% сложного эфира яблочной кислоты. Дальнейшее увеличение фрагментов яблочной кислоты в структуре ПБС приводит к значительной потере твердости. При анализе сополимеров методом ДСК было показано, что с увеличением фрагментов яблочной кислоты снижается кристалличность полибутиленсукцината, что влияет на температуру размягчения сополимера. Так температура размягчения ПБС равна 115°C, а при введении 50% яблочной кислоты – 80°C. Та же тенденция наблюдается при добавлении к предполимеру дибутилмалата. Приведены данные о влиянии состава и структуры сополимера на скорость биоразложения в широком диапазоне pH и о влиянии метансульфоновой кислоты на скорость поликонденсации/полиперэтерификации.

Выводы понятно сформулированы и отражают результаты, полученные в рамках выполнения диссертационной работы.

Автореферат представляет собой сжатое изложение результатов диссертационной работы Н.С. Ильичёвой и адекватно отражает содержание диссертации.

Новизна исследования и полученных результатов

Научная новизна состоит в том, что в работе впервые определены кинетические характеристики реакции получения дибутилового эфира яблочной кислоты на отечественном катализаторе КУ-23. Впервые на основе янтарной кислоты, 1,4-бутандиола и дибутилового эфира яблочной кислоты получены линейные полиэфиры медицинского назначения со свободными гидроксильными группами. Показано, что применение яблочной кислоты в качестве сомомера приводит к образованию разветвленных фрагментов и неопределённых связей в макромолекуле за счёт реакций самоконденсации и дегидратации. Установлено, что повышение концентрации гидроксильных групп в цепи сополимера приводит к снижению степени кристалличности и увеличению скорости биоразложения.

Практическая значимость

Данные, полученные Ильичёвой Н.С. вносят вклад в развитие теоретических представлений о зависимости свойств получаемых сополимеров от количественного и качественного состава исходных соединений, что позволяет получать биоразлагаемые материалы с заранее заданными свойствами и прогнозируемыми сроками биodeградации. Выявлено, что модификация полибутиленсукцината яблочной кислотой и сложным эфиром яблочной кислоты на этапе синтеза приводит к снижению степени кристалличности полиэфира.

Полученные кинетические данные по реакции этерификации яблочной кислоты *n*-бутанолом вносят вклад в развитие представлений о реакционной способности яблочной кислоты и могут быть использованы для разработки современных промышленных технологий синтеза дибутилмалата, предназначенного для синтеза сополиэфиров.

Большой практический интерес представляют результаты исследования полиэфиров на основе янтарной и яблочной кислот с различным содержанием фрагментов яблочной кислоты, что позволяет регулировать физико-химические, физико-механические, теплофизические свойства сополимеров. Показана возможность регулирования степени кристалличности, твердости по Шору сополимеров, краевого угла смачивания жидкости, что является одной из характеристик гидрофобно-гидрофильных свойств поверхности твердого материала.

Научный и практический интерес представляют результаты исследования влияния состава и структуры сополимеров на их гидролитическую деструкцию в растворах с различными значениями pH и на скорость биоразложения.

Установлено, что включение фрагментов яблочной кислоты или дибутилового эфира яблочной кислоты в структуру сополимера повышает гидрофильность материала и ускоряет гидролитическую деструкцию и процесс деградации сополиэфиров.

Обоснованность и достоверность выводов

Представленные в диссертационной работе Ильичёвой Н.С. выводы отражают полученные результаты и соответствуют проведенным в рамках работы исследованиям.

В работе применены современные методы исследований и приборная база, для определения свойств синтезированных полимеров. Использовались методы ИК-Фурье спектроскопии, ядерного магнитного резонанса (ЯМР), дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК), сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). Определение вязкостных характеристик проводили на лабораторных капиллярных вискозиметрах.

Кинетические исследования реакции этерификации яблочной кислоты н-бутанолом проводили по начальным скоростям суммарного расходования кислотных групп от времени. Для анализа и идентификации сложных эфиров яблочной кислоты использовали хроматографический анализ на базе

программно-аппаратного комплекса «Кристалл-2000М» и хромато-масс-спектрометрию на приборе Finnigan Trace DSQ.

Диссертационная работа прошла апробацию на всероссийских конференциях, по материалам исследований опубликовано 10 работ, в том числе 3 статьи в научных журналах, включенных в перечень российских рецензируемых научных журналов и изданий для опубликования основных научных результатов диссертаций, рекомендованных ВАК, зарегистрированные в базах Scopus и Web of Science, 6 тезисов научных докладов, получен патент РФ на изобретение.

Замечания по диссертационной работе

1. В тексте диссертации встречаются досадные опечатки, например, на странице 65 «Степень кристалличность рассчитывали как отношение теплоты плавления сополиэфиров (ΔH_m) к теоретическому значению для идеально кристаллического ПБС»; на странице 88 «Более значения характеристической вязкости полиэфиров с добавлением дибутилмалата можно связать с меньшей скоростью реакции перэтерификации».
2. В диссертационной работе неоднократно фигурируют утверждения о наличии в синтезированных полиэфирах на основе яблочной кислоты свободных гидроксильных групп, однако их количественная оценка в работе не представлена, отсутствуют данные по определению гидроксильного числа разработанных полиэфиров.

Указанные замечания не носят принципиального характера и не снижают достоинств работы.

Рекомендации по использованию результатов диссертационной работы

Полученные зависимости состава материала от физико-механических характеристик могут быть использованы для создания изделий с заданными эксплуатационными свойствами. Результаты работы могут быть полезны в медицинской области для создания саморассасывающихся имплантов на

основе разработанных сополимеров как альтернатива титановым материалам. Кинетические данные вносят вклад в определении необходимых параметров для проектирования технологии в целях промышленного получения дибутилмалата.

Соответствие диссертации критериям и требованиям ВАК РФ

Анализ диссертации, автореферата и публикаций автора, соответствующих основному содержанию работы, позволяет сделать вывод, что диссертация Ильичёвой Н.С. является научным исследованием, самостоятельно выполненным в актуальной области химии высокомолекулярных соединений, связанной с разработкой получения новых видов биоразлагаемых пластиков. В ней решена задача, имеющая важное теоретическое и практическое значение в области создания полимеров медицинского назначения с регулируемыми свойствами. Результаты работы отличаются научной новизной. Все положения диссертации обоснованы, показана достоверность результатов, они подкреплены теоретическим анализом и экспериментами. По всем главам работы сделаны обоснованные выводы.

Заключение

Диссертационная работа Ильичёвой Натальи Сергеевны «Синтез и свойства биоразлагаемых полимеров на основе яблочной кислоты и её эфиров» является научно-квалификационной работой, в которой изложены научно обоснованные решения, направленные на получение биоразлагаемых пластиков на основе яблочной кислоты и полиэфиров, что имеет важное значение для развития отечественной полимерной промышленности и медицины. Диссертационная работа является самостоятельной законченной научно-исследовательской работой, и по своей актуальности, научной новизне, уровню выполнения, объёму, научной и практической значимости полученных результатов полностью отвечает требованиям п.п. 9-14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства от 24 сентября 2013 г. №842 (в действующей

редакции), предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата химических наук, а её автор Ильичёва Наталья Сергеевна, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.7. Высокомолекулярные соединения.

Содержание диссертации, автореферата и отзыва обсуждены и одобрены на заседании кафедры химической технологии полимеров СПбГТИ(ТУ) 15 мая 2025 года, протокол №13.

Отзыв составили

Доцент кафедры
химической технологии полимеров СПбГТИ(ТУ),
кандидат технических наук по специальности
05.17.06 – технология и переработка
полимеров и композитов, доцент

Дмитрий Александрович Панфилов

Доцент кафедры
химической технологии полимеров СПбГТИ(ТУ),
кандидат технических наук по специальности
05.17.06 – технология и переработка
полимеров и композитов, доцент

Игорь Михайлович Дворко

Заведующий кафедрой
химической технологии полимеров СПбГТИ(ТУ),
кандидат химических наук по специальности
02.00.08 – химия элементоорганических
соединений, доцент

Димитрий Андреевич де Векки

Вх. № 0111-65-37	« 06 » 06 2025г.	ВолгГТУ
« 08 »	ЛИСТОВ	

С отзывами ознакомлена 10.06.2025 г. Ильичёва Наталья Сергеевна

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)».

190013, Санкт-Петербург, Московский пр., дом 24-26/49, литера А.
Тел. (812) 494-93-64, e-mail: panfilov@spbti.ru

Подпись Панфилова Дмитрий Александрович,
Дворко Игорь Михайлович
Начальник отдела кадров