

ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

на диссертацию Ольхова Анатолия Александровича на тему: «Гетерогенные матрично-фибриллярные материалы на основе полигидроксибутирата: структура, функции, применение» на соискание ученой степени доктора химических наук по специальности

1.4.7 – Высокомолекулярные соединения

Диссертационная работа Ольхова А.А. посвящена созданию и исследованию структурной организации и физико-химических свойств гетерофазных и гетерогенных пленочных и волокнистых материалов на основе бактериального биоразлагаемого полимера – поли-3-гидроксибутирата (ПГБ). Бинарные смеси на основе синтетических полимеров различной химической структуры и ПГБ, рассматриваемые в диссертационной работе, представляют собой биоразлагаемые системы с регулируемыми физико-механическими, сорбционно-диффузионными свойствами. Гетерогенные ультра- и нановолокнистые фибриллярные материалы на основе ПГБ, созданные в работе, обладают уникальным комплексом диффузионно-транспортных свойств, биосовместимостью, биорезорбцией и др. Использование таких биосовместимых, биоразлагаемых и экологически безопасных материалов в упаковочной индустрии, медицине, гигиене, защите экологии и сельском хозяйстве позволит получить изделия и конструкции с требуемым комплексом эксплуатационных показателей.

1. Актуальность темы диссертации.

В настоящее время замена традиционных биостойких синтетических полимеров (т.н. «полимеров-загрязнителей») для производства одноразовых изделий, на полимеры природного происхождения («зеленые» полимеры) и биоразлагаемые синтетические полимеры является безусловно актуальным и интенсивно развивающимся направлением полимерного материаловедения. Вследствие своих уникальных свойств биополимеры могут образовывать композиции с синтетическими полимерами, придавая им дополнительные полезные для эксплуатации свойства. Поэтому разработка новых биополимерных многокомпонентных и высокопористых композиционных материалов для упаковочной промышленности, сельского хозяйства и особенно для медицины (регенеративная хирургия, терапия, ортопедия, травматология, гигиена и др.) представляет чрезвычайно важную актуальную научно-техническую задачу современной науки о полимерных материалах. Расширение диапазона свойств биополимеров можно успешно реализовать путем модификации их структуры и создания композиций с полимерами различного химического

строения. Этой актуальной и практически важной теме посвящена диссертационная работа Ольхова А.А. Автор на примере бактериального ПГБ подробно рассмотрел способы модификации ПГБ путем создания композиций с полимерами другого типа и гетерогенных фибриллярных материалов на основе ультратонких волокон с одновременным глубоким анализом структуры получаемых матрично-фибрилярных систем.

Грамотная постановка научных задач и использование современных экспериментальных методов исследования позволили автору диссертации получить новые результаты и создать материалы с заданным комплексом требуемых эксплуатационных свойств.

2. Новизна результатов диссертационной работы

Динамика таких процессов, как диффузия низкомолекулярных веществ, биodeградация в окружающей среде и живых системах, окисление и фотоокисление полимерных и композиционных материалов, безусловно, зависит от строения и термической предистории полимера, т.е. от сформированной молекулярной и надмолекулярной структуры. Поэтому автором работы сделана успешная попытка обобщения закономерностей структурообразования в гетерофазных полимерных материалах.

В результате многоплановой экспериментальной работы автором сделан фундаментальный вывод о корреляционной взаимосвязи между динамикой физико-химических процессов и структурной организацией гетерогенных матрично-фибрилярных материалах на основе ПГБ. Основная роль в формировании структурно-динамических параметров отводится автором силам межмолекулярного взаимодействия на границах раздела полимерных фаз, имеющих различную степень гидрофильности. Отнесение полимеров по степеням гидрофильности автором диссертации было сделано с использованием фундаментальной теории Флори-Хаггинса, основанной на параметрах растворимости воды в полимерах. Таким образом *впервые* для биodeградируемых композиционных систем на основе ПГБ, установлены корреляционные зависимости между их функциональным поведением и первичной химической структурой (степенью гидрофильности), уровнем межмолекулярного взаимодействия, особенностью гетерофазного строения, а также кристаллической организацией. На основании данного комплексного анализа выявлены закономерности диффузионно-транспортных процессов в матрично-фибрилярных материалах на основе ПГБ, что позволяет проводить моделирование и программирование сорбции водных сред и высвобождения биологически активных и лекарственных веществ, а также кинетики биodeградации в условиях окружающей среды и

биорезорбции в живых организмах. В совокупности, все перечисленное выше в обладает безусловной научной новизной.

3. Практическая значимость диссертационной работы.

По результатам проведенных автором комплексных исследований структурной организации и функциональных параметров в гетерогенных пленках и ультратонких волокнах на основе ПГБ были разработаны оригинальные материалы и изделия, имеющие высокую практическую перспективу: биodeградируемые экологически безопасные упаковочные и сельскохозяйственные пленки различного назначения; уникальные нетканые нановолокнистые материалы на основе ПГБ для фильтрации различных сред, выращивания живых клеток, создания пористых матриц для контролируемого высвобождения лекарственных препаратов и др. В качестве структурных модификаторов для ультратонких волокон ПГБ *впервые* были использованы нанокристаллический кремний и наноразмерный карбид кремния. На основе разработанного ультра- и нановолокнистого материала ПГБ был предложен способ повышения регенерационного потенциала имплантатов для восстановительной хирургии соединительной ткани; получен новый класс нетканых ультраволоконных материалов с высоким антибактериальным эффектом на основе полигидроксibuтирата, полилактида или их смесей с комплексами марганца(III) с тетрафенилпорфирином; создан эффективный биodeградируемый сорбирующий материал для сбора нефти и нефтепродуктов на основе нетканых волоконных матриц ПГБ и его смесей. Автором получены 8 патентов РФ на изобретение.

4. Содержание диссертации.

Диссертация построена традиционно и состоит из введения, литературного обзора, описания материалов и методов исследования, результатов и их обсуждения, заключения, выводов, списка сокращений и условных обозначений и списка использованной литературы.

В большом литературном обзоре (594 источника !), приведены подробные сведения о ПГБ (синтез и свойства полимера, получение и свойства композиций на его основе, применение в различных областях народного хозяйства). Подробно описаны пленочные и волоконные материалы на основе ПГБ для применения в упаковке и биомедицине, как наиболее перспективных направлениях для эффективного использования данных материалов. На основании анализа литературы диссертант четко и убедительно сформулировал цель и задачи своего масштабного исследования:

- разработка новых биоразлагаемых композиционных систем в пленочной и фибриллярной формах на основе ПГБ как одного из перспективных материалов природного происхождения.

- предложить основные принципы функционирования этих систем в исходном и модифицированном состоянии при различных условиях эксплуатации.

В главе, посвященной материалам и методам, достаточно полно описаны методики приготовления экспериментальных образцов, методы исследования структуры и основных эксплуатационных характеристик. Автором использованы современные физико-химические и аналитические методы исследования.

Глава, посвященная результатам и обсуждению, состоит из 2 больших разделов, включающих несколько отдельных тематических частей. В первом разделе приводятся результаты исследований бинарных гетерофазных пленочных материалов на основе ПГБ и синтетических полимеров различной гидрофильности. Показано влияние межфазной границы и ориентации элементов надмолекулярной структуры на механическое поведение, процессы сорбции и диффузионного транспорта в гетерофазных смесевых матрицах на основе ПГБ с полимерами различной степени гидрофильности, а также продемонстрирована роль релаксационных процессов в кинетике паропроницаемости пленочных материалов.

Во втором разделе представлены результаты исследования гетерогенных нетканых матриц на основе ультратонких и модифицированных волокон ПГБ, полученных методом электроформования. Показано влияние технологических параметров процесса формования, характеристик полимера и раствора на морфологию волокон. Установлены общие закономерности формирования надмолекулярной структуры волокна ПГБ, модифицированного малыми концентрациями биологически - активных и лекарственных веществ, наноразмерных частиц окисей титана и кремния. Автором сформулирован фундаментальный принцип структурообразования в ультратонких волокнах ПГБ, содержащих малые количества полярных низкомолекулярных и нанодисперсных веществ: рост степени кристалличности и уплотнение аморфных областей в результате усиления межмолекулярного взаимодействия, приводит к торможению сегментальной подвижности полимерных цепей и реализации нуклеирующего эффекта в области межмолекулярного взаимодействия.

В диссертации представлен большой объем результатов исследований различными методами структуры и свойств гетерогенных пленочных и нетканых матриц, согласно предполагаемой области их использования. Полученные данные позволили автору сделать

обоснованный вывод о возможности применения созданных материалов в качестве биосовместимых, биоразлагаемых и биорезорбируемых матриц различного типа, скаффолдов тканевой инженерии, сорбентов и упаковок.

Достоверность полученных результатов и достоверность выводов работы не вызывает сомнений и обеспечена использованием теоретически обоснованных и практически апробированных методов, а также статистической воспроизводимостью результатов.

Выводы по диссертационной работе вполне конкретны и точно отражают существо выполненной работы и полученные в ней результаты. Список литературы содержит 594 (!) наименований использованных источников. Автореферат и опубликованные работы соответствуют содержанию диссертации и сделанным выводам. По теме диссертации автором опубликовано 53 печатные работы, в том числе 42 научные статьи в журналах, индексируемых в базах данных РИНЦ, WoS, Scopus и RSCI, а также входящих в список рекомендованных журналов ВАК для защиты диссертаций по соответствующей специальности, 3 монографии и 8 патентов РФ.

В качестве замечаний следует отметить следующее:

1. Из методической части работы не понятно, каким образом контролировалось качество смешения полимеров.

2. Известно, что биополимеры, в частности ПГБ, имеют небольшую термостабильность при переработке в расплаве. Как это учитывалось при изготовлении смесевых пленок расплавленным методом?

3. Автором работы указывалось в актуальности диссертации, что ПГБ имеет высокую кристалличность и жесткость цепи. Можно было бы снизить эти параметры, используя быстрое охлаждение расплава полимера и смесей?

4. На рис. 61 диссертации приведены кинетические кривые высвобождения дипиридамола (ДПД). На рисунке видно, что скорости высвобождения ДПД из волокон с 1% лекарства заметно отличается от волокон, содержащих 3 и 5%. Из обсуждения не ясно по какой причине скорость высвобождения ДПД на линейном участке выше для волокон с 1% ДПД по сравнению с волокнами, содержащих более высокие концентрации лекарственного вещества?

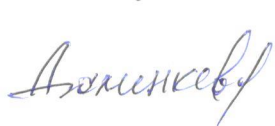
Все выше перечисленные замечания не имеют принципиального характера и не в коей мере не умаляют достоинств и значения работы. Диссертация Ольхова Анатолия Александровича «Гетерогенные матрично-фибриллярные материалы на основе полигидроксibuтирата: структура, функции, применение» полностью отвечает требованиям,

установленным ВАК РФ к докторским диссертациям и соответствует требованиям пунктов 9-11, 13, 14 Постановления Правительства РФ «О порядке присуждения учёных степеней» № 842 от 24 сентября 2013 г. в редакции с изменениями, утвержденными Постановлением Правительства РФ от 1 октября 2018 года №1168., а её автор заслуживает присуждение ученой степени доктора химических наук по специальности 1.4.7 – Высокомолекулярные соединения.

Официальный оппонент:

доктор химических наук, главный научный сотрудник Отделения надежности и исследования материалов, Акционерное общество «Центральный научно-исследовательский институт специального машиностроения»

Далинкевич Андрей Александрович

 /Далинкевич А.А./
«27» сентября 2023 г.

Контактные данные:

Тел.: 8 (916) 561-34-93, e-mail: dalinkevich@yandex.ru

Специальность, по которой официальным оппонентом защищена диссертация: 1.4.7 – Высокомолекулярные соединения

Адрес места работы: Россия, 141371, Московская область, Сергиево-Посадский г.о., г. Хотьково, ул. Заводская, д.34

Подпись Далинкевича А.А. удостоверяю,

секретарь ИТС АО ЦНИИСМ Краснова Г.В.



«27» сентября 2023 г.