

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертацию Ольхова Анатолия Александровича на тему «ГЕТЕРОГЕННЫЕ МАТРИЧНО-ФИБРИЛЛЯРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИГИДРОКСИБУТИРАТА: СТРУКТУРА, ФУНКЦИИ, ПРИМЕНЕНИЕ», представленную на соискание ученой степени доктора химических наук по специальности: 1.4.7 – Высокомолекулярные соединения

Актуальность работы

Диссертация Ольхова А.А. посвящена решению важной задачи – разработке конкурентоспособных биополимерных материалов на основе полигидроксibuтирата (ПГБ). Результаты этих исследований актуальны, так как позволяют расширить спектр биополимерных экологически безопасных саморазрушающейся и биоразлагаемых упаковочных полимерных материалов, а также медицинских биорезорбируемых и тромборезистентных волокнистых полимерных материалов на основе. Также актуальной является разработка современных методов химической и физической модификации биополимерных композиций с заданными свойствами. Решение этих задач невозможно без комплексного материаловедческого подхода и использования современных химических и физико-химических методов модификации полимеров. В связи с возрастанием требований к полимерным материалам и ускоренным развитием указанной отрасли тема диссертации Ольхова А.А. является актуальной.

Общая характеристика работы

Диссертация оформлена в соответствии с требованиями ВАК, построена традиционным образом и содержит следующие разделы: введение, литературных обзор, методический раздел с описанием объектов и методов, глава с обсуждением экспериментальных данных, заключение, список используемой литературы (594 наименования). Она изложена на 418 страницах, содержит 22 таблицы и 95 рисунков.

Во введении обоснована актуальность темы диссертационной работы, сформулированы цель и задачи исследований, научная новизна, теоретическая и практическая значимость, степень достоверности полученных результатов, личный вклад автора, приведены данные по апробации результатов и информация о публикациях автора.

В литературном обзоре представлен анализ состояния науки и техники в области исследований автора, проведена оценка современного состояния разработок биоразлагаемых материалов на основе широкого круга природных (целлюлоза и её производные, крахмала, хитин, полиоксиалканоатов) и синтетических полимеров (полилактид, поликапролактона, полипропиленкарбоната, полибутиленсукцината, полиоксиэтилена, поливинилового спирта и др.) и их биоразлагаемых смесей, в том числе пленок и волокон. Обоснован выбор перспективных биоразлагаемых материалов на основе полигидроксibuтирата. Большое внимание уделено перспективным методам физической и химической модификации комплекс свойств этих материалов (механических, барьерных, биосовместимости, биодegradации и др.) смесевых материалов на основе полигидроксibuтирата. Проведенный автором анализ подтверждает целесообразность проведения рецензируемой диссертационной работы и перспективность направления исследований, выбранного автором.

На мой взгляд, данный обзор представляет самостоятельную ценность, так как он характеризует современное состояние данного направления полимерной науки и будет полезен специалистам, но в нем не хватает описания биохимического синтеза исследуемого биополимера – полигидроксibuтирата. Некорректно используются некоторые термины при переводе на русский язык.

Во второй главе «Объекты и методы исследования» представлены характеристики использованных материалов и описаны методики их подготовки, модифицирования совмещения и испытаний. Помимо полигидроксibuтирата в смесевых композициях использовались различные по химической структуре и полярности широко используемые синтетические термопластичные полимеры: полиэтилен, полиамид, поливинилацетат, полиуретан. Описаны методики изготовления пленок различных составов из расплавов и растворов, а также изготовление волокон и волокнистых материалов из них методом электроформования.

Исследования этих образцов проводились с применением современных сертифицированных инструментальных методов, включающих: дифференциальная сканирующая калориметрия и термогравиметрия, метод электронного парамагнитного резонанса, рентгеноструктурный анализ, оптическая и сканирующая электронная микроскопия, УФ- и инфракрасная спектроскопия, а также использовались стандартные механические и физико-химические методики. Для оптимизации составов и технологических процессов широко используются математического моделирования и планирования эксперимента.

Следует отметить, что некоторые методики описаны слишком кратко (например, методика озонирования), в ряде случаев было бы полезно дополнить описание химическими формулами используемых компонентов и уравнениями протекающих реакций.

В третьей главе работы представлены результаты комплексных исследований гетерогенных матричных и фибриллярных материалов на основе ПГБ. Эта глава состоит из нескольких разделов.

Первый раздел посвящен комплексному исследованию структуры гетерофазных смесей основе ПГБ и синтетических полимеров с различной гидрофильностью и их влиянии на диффузионные свойства смесевых пленочных материалов. Изучена гетерофазная структура смесевых образцов различного состава, представляющая собой дисперсно-волоконистые системы, параметры (в том числе величины удельной поверхности раздела фаз, влияющие на паропроницаемость) которых зависят от состава смесей и полярности компонентов. Установлено, что макромолекулы ПГБ при взаимодействии с молекулами гидрофильных полимеров формируют сетку водородных связей, что приводит к уплотнению аморфной фазы. Это оказывает влияние на температуры плавления и степени кристалличности фаз полимеров, вызывая тем самым, сорбционную емкость. Гидрофильные полярные полимеры в смесях с умеренно полярным ПГБ реализуют сильное межмолекулярное взаимодействие. Анализ влияния состава смесей показал, что наличие даже такого слабого взаимодействия приводит к частичной упорядоченности надмолекулярной структуры полимерных фаз, находящей отражение в экстремуме диффузионных и физико-механических свойств концентрационной области непрерывности обеих полимерных фаз. Автором предложена математическая модель (уравнение), связывающее величину коэффициента паропроницаемости смесевых пленок с экстремально изменяющейся при изменении содержания ПГБ величиной и дефектностью поверхности раздела фаз в их структуре.

Второй раздел посвящен комплексному исследованию волоконистых материалов (фибрилярных матрицы), состоящих из модифицированных функциональными добавками ультратонких ПГБ волокон, изготовленных методом электроформования раствора. Подобные материалы могут быть использованы в различных областях медицины.

Показано, что с увеличением полярности растворителя увеличивается его взаимодействие с полярными группами ПГБ, энергия когезии. Качество волокон при этом улучшается. Наиболее качественные образцы формируются растворов ПГБ различной молекулярной массой в хлороформе. Для увеличения электропроводности в этот раствор вводили соль тетрабутиламмоний иодида и муравьиную кислоту в оптимизированных для

электроформования содержаниях. Это позволило получить ультрафибриллярные матрицы в том числе для контролируемого высвобождения лекарственных препаратов с заданной скоростью. Предложено уравнение, описывающее высвобождения лекарственного вещества (ДПД) из волокон как с учетом потери массы при гидролизе ПГБ и за счет диффузии лекарственного вещества.

Получение электроформованием волокнистых матриц с заданной структурой на основе ПГБ с функциональными добавками металлокомплексов тетрафенилпорфирина позволило получить материалы с антибактериальным эффектом. Результаты микробиологических испытаний показали высокую бактерицидную способность материалов. Модифицирование ПГБ волокон наноразмерных частиц окиси титана и кремния, также положительно повлияла на их структуру и механические свойства, а также позволило уменьшить диаметр волокон с 3-5 мкм до 0,8-1,2 мкм. Это позволило получить материалы с более высокой (в 2 раза) способностью к пролиферации живых клеток для регенерации соединительных тканей организма. Изготовленные волокнистые материалы прошли испытания в реальных условиях.

Научная значимость

Я считаю, что научная значимость данной работы в **обобщенном виде** можно сформулировать в следующем виде:

1. Выявлены общие закономерности и механизмы формирования надмолекулярной и фазовой структуры новых биоразлагаемых гетерофазных композиционных материалов различного состава на основе полигидроксибутирата, изготовленных различными методами.

2. Установлены закономерные зависимости между свойствами и структурой новых биоразлагаемых гетерофазных композиционных материалов основе полигидроксибутирата различного состава и назначения.

Практическая значимость

Разработаны новые технологические процессы и биоразлагаемые и биорезорбируемые полимерные пленочные и волокнистые материалы, пригодны для использования в качестве: безопасных упаковочных и сельскохозяйственных пленок, волокнистых материалов для фильтрации различных сред, выращивания живых клеток, создания пористых матриц для контролируемого высвобождения лекарственных препаратов, имплантатов для восстановительной хирургии соединительной ткани и сухожилий, антимикробных материалов и др.

Работа была выполнена при поддержке грантов: № 14-03-01086-а «Структура и свойства биоразлагаемых волокнистых нанокпозиционных систем для направленного транспорта лекарственных веществ» и № 15-59-32401-РТ-оми «Новые мультифункциональные наноструктурированные полимерные материалы» и № 18-29-05017 – мк «Новые биоразлагаемые нанопфибриллярные композиты для селективной очистки сточных вод» РФФИ, что ее подтверждает ее актуальность, научную и практическую значимость.

Полученные соискателем научных и практические результаты по созданию новых биополимерных материалов могут и должны быть использованы во многих областях от упаковки до медицины.

Обоснованность и достоверность полученных результатов

Использование современных методов исследования стандартных сертифицированных методик определения физико-химических и механических свойств материалов и современных инструментальных методов исследования и сертифицированных методик, статистическая обработка и проверка результатов в реальных условиях применения, а также согласованность полученных экспериментальных данных с данными других авторов обеспечили обоснованность и достоверность результатов.

Результаты работы в полной мере отражены в 53 публикациях, в том числе в 42 статьях, опубликованных в российских и международных рецензируемых журналах, входящих в перечень ВАК, индексируемых в РИНЦ, Web of Science и Scopus, а также в 3 монографиях и сборниках, 8 патентах РФ на изобретение, 45 тезисах международных и российских конференций. Автореферат и публикации достаточно полно отражают содержание диссертации и подтверждают соответствие научной квалификации Ольхова А.А. ученой степени доктора химических наук, на которую он претендует.

Оформления диссертации соответствует требованиям ВАК.

Замечания по диссертации и автореферату

1. В литературном обзоре не хватает описания процесса биосинтеза полигидроксипутирата.
2. Уравнение Бики (26) не учитывает изменение вязкости вследствие испарения растворителя, поэтому его нельзя использовать при электроформовании.
3. Не совпадает описание в тексте и содержание рисунков 13,14,15.
4. Не все реагенты и реакции представлены структурными формулами и химическими уравнениями.
5. Некоторые выводы не конкретизированы.
6. Список сокращений на полон, термины расположены не по алфавиту.

7. Некоторые результаты требуют дополнительного объяснения, например:

- Непонятно, учитывалось ли в расчетах по $\Delta n_{пл}$ степеней кристалличности компонентов смесей в табл. 1 и 15 уменьшение их содержаний (и что такое «ПОБ»);
- Почему зависимость оптической плотности от толщины пленки на рис. 12 линейная, а не экспоненциальная (по закону Ламберта-Бугера-Бэра)?
- Сушили ли образцы перед ТГА испытанием (Рис. 30)?
- Действительно ли значение модуля упругости ПГБ превышает 9 ГПа, а ПВС-ВА – 1,5 ГПа?
- Как определяли плотность упаковки волокон на рис. 65?

Некорректно используются некоторые обозначения и термины, например:

на с. 19 вместо «отжиг еще больше увеличили прочность» нужно писать «термофиксация» и далее на с. 20; на с. 21 вместо «три-н-бутил» нужно писать «три-н-бутилцитрат»; на с. 25 вместо «прочность на растяжение увеличилась до 1100%» нужно писать «удлинение при разрыве»; на с. 26 используется термин «повышение вязкости», хотя речь идет об ударной вязкости; на с. 28 вместо «образование ядер», хотя речь идет о сферолитах; на с. 37 вместо «переход стекла», хотя речь идет о стекловании; на с. 44 вместо «амалированный», нужно писать *малеинизированный*; на с. 45 и 88 вместо «не смешиваются», вместо *несовместимы*; на с. 49 «превышали реальную прочность примерно в 0,09–0,23 раза?»; на с. 55 вместо «амалированный», нужно писать *малеинизированный*; на с. 66 «эта величина составляет ~ 1.0%, а для полиамида ~10%», а на рис. 31 наоборот; на с. 239 «биорезорбруемых» вместо *биорезорбируемых*; на с. 246 вместо «ориентация полимера в волокне становится устойчивой только после достижения определенного уровня вязкости, при котором возникает способность к *пластическим деформациям* полимера» нужно *эластичности*.

Заключение

Диссертационная работа Ольхова Анатолия Александровича на тему «Гетерогенные матрично-фибрилярные материалы на основе полигидроксибутирата: структура, функции, применение», представленную на соискание ученой степени доктора химических наук по специальности 1.4.7 – высокомолекулярные соединения содержат принципиально новые результаты и является завершенной научно-квалификационной работой, в которой на основании выполненных автором исследований разработаны теоретические положения, совокупность которых можно квалифицировать как новое крупное научное достижение в создании новых биополимерных материалов. Работа соответствует паспорту специальности 1.4.7 – Высокомолекулярные соединения.

По актуальности, научной новизне, практической значимости, полученным результатам и выводам, диссертационная работа «Гетерогенные матрично-фибриллярные материалы на основе полигидроксibuтирата: структура, функции, применение» соответствует требованиям ВАК, предъявляемым к докторским диссертациям согласно пунктам 9-14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденном постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24 сентября 2013 г. (в редакции от 11.09.2021 г.), а ее автор, Ольхов Анатолий Александрович, заслуживает присвоения ему ученой степени доктора химических наук по специальности 1.4.7 – Высокомолекулярные соединения.

Официальный оппонент:

Марков Анатолий Викторович.

Ученая степень – доктор технических наук.

Специальность, по которой защищена диссертация: 05.17.06

- «Технология и переработка полимеров и композитов».

Ученое звание – профессор.


Должность – профессор кафедры химии и технологии переработки пластмасс и полимерных композитов Института тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет» (РТУ МИРЭА).

Почтовый адрес: 119454, г. Москва, проспект Вернадского, 78.

Телефон: +7 (495) 246-0555 (доб.441).

E-mail: markov@mirea.ru.

Я согласен на обработку моих персональных данных.


«02» 10 2023г.

А.В. Марков

Подпись д.т.н., проф. Маркова заверяю

Начальник
Управления



М.М. Буханова