

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА 24.1.243.01,  
СОЗДАННОГО НА БАЗЕ ФЕДЕРАЛЬНОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО  
БЮДЖЕТНОГО УЧРЕЖДЕНИЯ НАУКИ ФЕДЕРАЛЬНОГО  
ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКОГО ЦЕНТРА ХИМИЧЕСКОЙ ФИЗИКИ ИМ. Н.Н.  
СЕМЕНОВА РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК, ПО ДИССЕРТАЦИИ НА  
СОИСКАНИЕ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ ДОКТОРА НАУК

Аттестационное дело № \_\_\_\_\_  
решение диссертационного совета от «18» октября 2023 г. № 22

О присуждении Ольхову Анатолию Александровичу, гражданину РФ, ученой степени доктора химических наук

Диссертация «Гетерогенные матрично-фибриллярные материалы на основе полигидроксипропаната: структура, функции, применение» по специальности 1.4.7. высокомолекулярные соединения принята к защите «04» июля 2023 г. (протокол заседания № 14) диссертационным советом 24.1.243.01, созданным на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки Федерального исследовательского центра химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук, 119991, Москва, ул. Косыгина, д.4, приказ о создании диссертационного совета № 105нк от 11 апреля 2012 г

Соискатель Ольхов Анатолий Александрович, 02.12.1972 года рождения,

Диссертацию на соискание ученой степени кандидата технических наук «Экологически безопасные саморазрушающиеся композиционные пленки на основе полиэтилена и полигидроксипропаната» защитил в 2001 году в диссертационном совете, созданном на базе Государственного образовательного учреждения Московской государственной академии тонкой химической технологии им. М. В. Ломоносова (МИТХТ) работает старшим научным сотрудником в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Федеральном исследовательском центре химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук.

**Диссертация выполнена** в лаборатории диффузионных явлений в полимерных системах Федерального государственного бюджетного учреждения науки Федерального исследовательского центра химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук.

**Научный консультант** – доктор химических наук, Иорданский Алексей Леонидович, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук, лаборатория диффузионных явлений в полимерных системах, главный научный сотрудник.

**Официальные оппоненты:**

Далинкевич Андрей Александрович, доктор химических наук, Акционерное общество «Центральный научно-исследовательский институт специального

машиностроения», Отделение надежности и исследования материалов, главный научный сотрудник

Кирш Ирина Анатольевна, доктор химических наук, доцент, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Российский биотехнологический университет (РОСБИОТЕХ), кафедра промышленного дизайна, технологии упаковки и экспертизы, заведующий кафедрой

Марков Анатолий Викторович, доктор технических наук, профессор Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «МИРЭА - Российский технологический университет» (РТУ-МИРЭА), Институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова, кафедра химии и технологии переработки пластмасс и полимерных композитов, профессор

дали положительные отзывы на диссертацию.

**Ведущая организация** Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Российский государственный университет им. А.Н. Косыгина (Технологии. Дизайн. Искусство)», г. Москва в своем положительном отзыве, подписанном Боковой Еленой Сергеевной, доктором технических наук, профессором кафедры химии и технологии полимерных материалов и нанокompозитов указала, что тема диссертационной работы Ольхова А.А. посвящена актуальному направлению современного материаловедения - разработке биосовместимых, биорезорбируемых и биodeградируемых многокомпонентных гетерогенных пленочных и волокнистых систем на основе природного полимера – поли-3-гидроксibuтирата (ПГБ). Данные продукты являются очень востребованными в медицине, косметологии, ветеринарии, упаковке и защите экологии. Особый практический интерес представляют биополимерные нетканые волокнистые материалы на основе полигидроксibuтирата, модифицированные лекарственными, антисептическими и биологически активными функциональными веществами, которые не только удовлетворяют требованиям биосовместимости, биорезорбируемости и биodeградации в окружающей среде, но при этом имеют уникальное сочетание эксплуатационных характеристик. В диссертационной работе Ольхова А.А. получены достоверные и значимые результаты для решения поставленных задач по научному направлению химии и технологии высокомолекулярных соединений на основе экспериментального материала, имеющего несомненную научную новизну и практическую ценность. Таким образом, диссертационная работа Ольхова Анатолия Александровича «Гетерогенные матрично-фибриллярные материалы на основе полигидроксibuтирата: структура, функции, применение» является завершенной научно-исследовательской работой. Диссертация полностью отвечает требованиям, установленным ВАК РФ к докторским диссертациям, а её автор заслуживает присуждение ученой степени доктора химических наук по специальности 1.4.7 – Высокомолекулярные соединения.

Соискатель имеет 264 опубликованные работы, в том числе по теме диссертации опубликовано 53 работы, из них в рецензируемых научных изданиях опубликовано 42 работы, 1 монография, 2 главы в монографиях, 8 патентов РФ на изобретение.

В диссертационной работе отсутствует заимствованный материал без ссылки на автора и (или) источник заимствования, а также результаты научных работ, выполненные в соавторстве, без ссылок на соавторов. В диссертации отсутствуют недостоверные сведения об опубликованных соискателем ученой степени работах, в которых изложены основные научные результаты диссертации.

Наиболее значимые научные работы по теме диссертации:

1. Olkhov A.A., Vlasov S.V., Iordanskii A.L., Zaikov G.E., Lobo V.M. Water transport, structure features and mechanical behavior of biodegradable PNB/PVA blends // J. of Appl. Polym. Sci. – 2003. - V. 90. - № 6. – P. 1471 – 1476.
2. Ol'khov A.A., Iordanskii A.L., Danko T.P. Morphology of poly(3-hydroxybutyrate) – polyvinyl alcohol extrusion films // Journal of Polymer Engineering. - 2015. - V. 35. - P. 765-771
3. Карпова С.Г., Ольхов А.А., Шилкина Н.Г., Попов А.А., Филатова А.Г., Кучеренко Е.Л., Иорданский А.Л. Влияние лекарственного вещества на структуру и сегментальную подвижность ультратонких волокон поли(3-гидроксibuтирата) // Высокомолекулярные соединения. Серия А. - 2017. – Т. 59. - № 1. - С. 53–62.
4. Карпова С.Г., Ольхов А.А., Бакиров А.В., Чвалун С.Н., Шилкина Н.Г., Попов А.А. Матрицы поли(3-гидроксibuтирата), модифицированные комплексом железа(III) с тетрафенилпорфирином. анализ структурно-динамических параметров // Химическая физика. - 2018. - Т. 37. - № 2. - С. 64-77
5. Карпова С.Г., Ольхов А.А., Жулькина А.Л., Попова А.А., Иорданский А.Л. Нетканые материалы на основе ультратонких волокон поли(3-гидроксibuтирата) с комплексом хлорид олова–порфирин, полученных электроформованием // Высокомолек. Соед. Серия А. – 2021. – Т. 63. - № 4. С. 249–262
6. Karpova S.G., Lobanov A.V., Olkhov A.A., Chumakova N.A., Iordanskii A.L., Vetcher A.A. Evaluation and characterization of ultrathin poly(3-hydroxybutyrate) fibers loaded with tetraphenylporphyrin and its complexes with Fe(III) and Sn(IV) // Polymers. - 2022. - V. 14. - № 3. - P. 610.

На диссертацию и автореферат поступили отзывы:

**От ведущей организации - Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российского государственного университета им. А.Н. Косыгина (Технологии. Дизайн. Искусство)».**

Отзыв положительный, содержит следующие критические замечания:

1. В методической части видно, что полимеры, используемые в работе, имеют различную молекулярную массу. Будет ли влиять молекулярная масса на формирование структуры и свойств гетерофазных материалов?
2. Для более детального исследования межмолекулярного взаимодействия полимеров в смесях было бы правильно также использовать реологический метод, который обладает высокой структурной чувствительностью.
3. На некоторых зависимостях не показан интервал разброса данных.
4. Будет ли влиять технология получения пленок на уровень межфазного взаимодействия?
5. Роль полярности и межфазного взаимодействия в смесях полимеров в диссертации достаточно подробно обобщена. Однако отсутствует обобщение влияния полярных низкомолекулярных веществ и наночастиц на структурообразование в волокнах ПГБ. При этом экспериментальные результаты показывают явное воздействие этих веществ на надмолекулярную структуру.

**От официального оппонента Далинкевича Андрея Александровича – отзыв положительный, содержит следующие критические замечания:**

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?

**От официального оппонента Кириш Ирины Анатольевны - отзыв положительный, содержит следующие критические замечания:**

В качестве замечаний и вопросов следует отметить следующее:

1. Методом электронной микроскопии при сравнении образцов смесей ПГБ-ПА, полученных методами на подложку и прессованием (рис.28, 29) не указан масштаб, что затрудняет восприятие результатов. Целесообразно привести результаты исследований по изучению зависимости структурно-морфологических свойств смесей ПГБ-ПА от времени испарения растворителя (с. 162) для получения более полной картины формирования структур полимерных смесей.

2. При изучении зависимости плотности в смесях от содержания ПГБ в ПЭНП установлен факт резкого уменьшения плотности композиций при содержании ПБГ 4-8% до уровня ниже плотности ПЭ. Автор связывает это с высокой относительной пористостью материала. Однако на зависимости паропроницаемости пленок от содержания ПГБ в ПЭ отмечаются низкие значения паропроницаемости в интервале 4-8%, что свидетельствует о наличии барьерных свойств образцов в этом интервале концентраций. В связи с этим, целесообразно провести исследования для выявления закономерностей в интервале содержания ПГБ 4-8% в ПЭ.
3. При рекомендации полимерных композиций в качестве медицинских изделий целесообразно привести исследования их санитарно-химических свойств с точки зрения безопасности и миграции низкомолекулярных веществ. Для медицинского использования многие материалы предварительно подвергаются стерилизации. В работе об этом нет упоминания.
4. Автором диссертации отмечается, что пленочные материалы на основе смесей ПГБ являются биоразлагаемыми. Не указаны методы исследования.
5. В диссертации имеются опечатки, в том числе в списке литературы. На некоторых зависимостях не приведены доверительные интервалы статистической обработки результатов.

**От официального оппонента Маркова Анатолия Викторовича - отзыв** положительный, содержит следующие критические замечания:

1. В литературном обзоре не хватает описания процесса биосинтеза полигидроксibuтирата.
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 не 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 «биорезорбимруемых» 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.

**Отзыв от Бонарцевой Гарины Александровны** – кандидата биологических наук, старшего научного сотрудника лаборатории биохимии азотфиксации и метаболизма азота Федерального государственного учреждения «Федерального исследовательского центра «Фундаментальные основы биотехнологии» Российской академии наук.

Отзыв положительный, содержит следующее критическое замечание:

1. На стр. 31 автореферата приведены кинетические профили высвобождения дипиридамола (ДПД). Из рисунка 30 не понятно, сколько в процентном отношении выделяется ДПД на начальной диффузионной стадии (нелинейной) и конечной (линейной) стадии, сопровождающейся гидролизом ПГБ. Из-за этого нельзя точно рассчитать выход препарата в модельную среду.

**Отзыв от Мураева Александра Александровича** – доктора медицинских наук, профессора кафедры челюстно-лицевой хирургии и хирургической стоматологии Медицинского института Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования "Российского университета дружбы народов имени Патриса Лумумбы" (РУДН).

Отзыв положительный, содержит следующее критическое замечание:

1. Отсутствие в методической части работы описания метода и условий стерилизации биополимерных нетканых волокнистых матриц и изготовленных с их использованием искусственных имплантатов.

**Отзыв от Котина Александра Владимировича** - доктора технических наук, профессора, профессора кафедры механизации переработки сельскохозяйственной продукции и **Кузьмина Антона Михайловича** - кандидата технических наук, доцента кафедры механизации переработки сельскохозяйственной продукции Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования

«Национального исследовательского Мордовского государственного университета им. Н.П. Огарёва».

Отзыв положительный, содержит следующие критические замечания:

1. Из автореферата не ясно из каких соображений выбраны тест-культуры *S. aureus* р 209 (Золотистый стафилококк), *S. typhimurium* (Сальмонелла тифимуриум), *E. coli* 1257 (Эшерехиа коли) для оценки бактерицидных свойств композиционных систем.

2. В работе использовался полигидроксibuтират фирмы «Biomer». Однако не понятно будут ли воспроизводиться результаты для ПГБ других производителей.

3. В автореферате отсутствуют сравнительные данные приведенного метода лечения сухожилий с существующими. В связи с чем затруднительно оценить эффективность разработанного способа.

4. Технологические режимы получения пленочных композиций описаны очень кратко.

Отзыв от Бонарцева Антона Павловича - доктора биологических наук, доцента биологического факультета Московского государственного университета им. М.В.Ломоносова.

Отзыв положительный, не содержит критических замечаний.

**Отзыв от Власова Валерия Владимировича** - кандидата технических наук, доцента кафедры «Химическая технология биологически активных веществ и полимерных композитов» Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Ярославского государственного технического университета».

Отзыв положительный, не содержит критических замечаний.

**Выбор официальных оппонентов и ведущей организации обосновывается** их высокой профессиональной квалификацией, наличием публикаций по проблематике, связанной с темой диссертации и компетенцией в вопросах, имеющих отношение к теме работы:

Далинкевич Андрей Александрович, доктор химических наук, специалист в области диффузии и сорбции в процессах старения полимерных материалов, изучения механических свойств полимеров и полимерных композиционных материалов и старения полимерных материалов.

Кириш Ирина Анатольевна, доктор химических наук, специалист в области биодegradации полимеров, полимерных материалов с антибактериальными свойствами, смесей синтетических полимеров и биополимеров, технологии получения и модификации полимерных пленочных материалов.

Марков Анатолий Викторович, доктор технических наук, специалист в области получения смесей полимеров, пористых полимерных и композиционных материалов, электропроводящих полимерных композиционных материалов, технологии переработки пластических масс и полимерных композитов.

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Российский государственный университет им. А.Н.

Косыгина (Технологии. Дизайн. Искусство)». Ведущая организация широко известна своими теоретическими и экспериментальными научными исследованиями в области химии, физики и технологии переработки полимеров, полимерных композиционных материалов, нанокompозитов. Фундаментальные и прикладные научные работы связаны с изучением структуры, свойств, модификации пленочных и волокнистых материалов на основе синтетических полимеров и биополимеров и их применением. Исследования в данных областях отражены в публикациях ученых и преподавателей ведущей организации в российских и международных публикациях.

Официальные оппоненты и ведущая организация не имеют совместных проектов и публикаций в соавторстве с соискателем.

**Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:**

разработана научная концепция создания гетерогенных матрично-фибриллярных композиционных материалов на основе биополимера – поли-3-гидроксibuтирата (ПГБ), основанная на корреляции между их функциональным поведением и первичной химической структурой (степенью гидрофильности), уровнем межмолекулярного взаимодействия, особенностью гетерофазного строения, а также кристаллической организацией, технологическими и эксплуатационными свойствами;

предложены подходы к формированию фазовой и надмолекулярной структуры в матричных и фибриллярных материалах на основе ПГБ, используя структурно-динамические методы исследования

**Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что:**

изложены основные теоретические представления о межмолекулярном взаимодействии в бинарных смесях ПГБ и полимеров различной степени гидрофильности, что позволило разработать уникальные качественные пленочные и фибриллярные системы широкого спектра использования в биомедицине, упаковочной промышленности и для защиты окружающей среды;

раскрыто влияние межфазной границы и ориентации элементов надмолекулярной структуры на процессы сорбции и диффузионного транспорта в гетерофазных матрицах на основе ПГБ и в смесях с полимерами различной степени гидрофильности, а также продемонстрирована роль релаксационных процессов на кинетику паропроницаемости пленочных материалов;

применительно к проблематике диссертации результативно (эффективно, то есть с получением обладающих новизной результатов) использован количественный анализ диффузии и сорбции воды в матрицах на основе комбинации ПГБ и полимеров различной гидрофильности;

изучены гибридные фибриллярные матрицы ПГБ с включением наночастиц оксида титана и кремния и установлены закономерности влияния наноразмерных частиц и технологических характеристик на структурно-динамические параметры волокон.



**Значение полученных соискателем результатов исследования для практики подтверждается тем, что:**

созданы биodeградируемые материалы на основе умеренно гидрофобного ПГБ и гидрофобного полиэтилена для применения в качестве экологически безопасных упаковочных и сельскохозяйственных пленок различного назначения, например, водоупорных экранов в подпахотный горизонт почвы, что позволяет оптимизировать контур распространения влаги в корнеобитаемом слое почвы и гарантировать обеспечение влагой как прорастающих семян, так и вегетирующих растений;

созданы уникальные нетканые нановолокнистые материалы на основе ПГБ, которые могут применяться для фильтрации различных сред, выращивания живых клеток, создания пористых матриц для контролируемого высвобождения лекарственных препаратов и др.;

создан искусственный биорезорбируемый имплантат для восстановительной хирургии соединительной ткани с высоким регенерационным потенциалом на основе разработанного ультра- и нановолокнистого материала ПГБ;

создан новый нетканый ультраволоконный материал с высоким антибактериальным эффектом;

создан эффективный биodeградируемый сорбирующий материал для сбора нефти и нефтепродуктов на основе нетканых волоконных матриц ПГБ, полилактида и их смесей.

**Оценка достоверности результатов исследования выявила:**

использованы сертифицированные приборы и современные методы исследования; представленные в работе выводы и основные положения обоснованы, согласуются между собой и не противоречат принятым концепциям химии и физики высокомолекулярных соединений;

установлено, что все полученные в работе экспериментальные результаты и их интерпретация опубликованы в рецензируемых отечественных и международных журналах, главах, книгах и патентах, представлены на научных конференциях и приняты научным сообществом;

идеи, высказанные в работе, базируются на всестороннем анализе практики, обобщении передового опыта в области химии и физики высокомолекулярных соединений.

**Личный вклад соискателя состоит в:**

определении направления исследований, формулировке основных задач работы, проведении анализа литературных источников, обобщении полученных экспериментальных результатов, непосредственном участии соискателя в получении и анализе экспериментальных данных, написании научных статей, заявок на патенты и подготовке и представлении научных докладов на различных научных конференциях.

Автореферат и публикации полностью отражают основное содержание диссертации.

В ходе защиты диссертации не были высказаны критические замечания.

Соискатель Ольхов А.А. ответил на задаваемые ему в ходе заседания вопросы.

На заседании «18» октября 2023 года диссертационный совет принял решение: за решение научной проблемы создания биоразлагаемых гетерогенных матрично-фибрилярных композиционных материалов на основе биополимера – поли-3-гидроксibuтирата, имеющей важное хозяйственное значение для медицины, сельского хозяйства и защиты окружающей среды присудить Ольхову А.А. ученую степень доктора химических наук.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 15 человек, из них 6 докторов химических наук по специальности рассматриваемой диссертации, участвовавших в заседании, из 21 человека, входящих в состав совета, проголосовали: за 15, против нет, недействительных бюллетеней нет.

Председатель  
диссертационного совета



Берлин Александр Александрович

Ученый секретарь  
Диссертационного совета

Ладыгина Татьяна Александровна

«19» октября 2023 г.