



**МОСКОВСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ
имени М.В.ЛОМОНОСОВА
(МГУ)**

Ленинские горы, Москва,
ГСП-1, 119991
Телефон: 8-495-939-10-00
Факс: 8-495-939-01-26

10.10.2014 № 1213-14/013-03
На № _____

«Утверждаю»

Проректор Федерального государственного
бюджетного образовательного учреждения
высшего образования «Московский государственный
университет имени М.В.Ломоносова»


А.А.Федянин
_____ 2017г.

ОТЗЫВ

ведущей организации на диссертацию

Силантьева Владимира Евгеньевича на тему “Бионаноконпозиты хитозана с наноразмерными частицами, получаемые методом регулируемой самоорганизации”, представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – Физическая химия

Диссертационная работа Владимира Евгеньевича Силантьева посвящена получению бионаноконпозитов на основе природного биополимера – хитозана - с использованием метода регулируемой самоорганизации. Хитозан входит в число наиболее интенсивно изучаемых биополимеров, так как это единственный катионный полиэлектролит природного происхождения, обладающий антисептической и ранозаживляющими видами активности. Благодаря отмеченным свойствам хитозан находит широкое практическое применение для изготовления таких материалов, как пленки и гидрогели, применяемые в различных областях медицины и промышленности. Особую значимость имеет

возобновляемая сырьевая база хитозана, которая является большим преимуществом по сравнению с ограниченными ресурсами для получения синтетических полимеров. Кроме того, опасность загрязнения окружающей среды, возникающая при вторичной переработке синтетических полимеров, переводит проблему их замены на биополимеры в число приоритетных задач современных науки и техники.

Однако наряду с несомненными экологическими преимуществами, материалы на основе биополимеров уступают по своим потребительским свойствам синтетическим полимерам: они менее прочные и термоустойчивые. Это в полной мере относится и к хитозану. Перспективным направлением улучшения свойств таких материалов является создание бионанокмозитов за счет включения наночастиц в структуру биополимера. В силу полиэлектролитных свойств ассоциация хитозана с наночастицами и формирование устойчивых структур обычно достигается за счет электростатических взаимодействий. Однако зачастую такой подход приводит к формированию осадка даже при добавлении следовых концентраций противоположно заряженных полимера и наноразмерных частиц. В результате таким методом практически невозможно изготовить гомогенные гидрогели и пленки, которые в случае хитозана получают химической модификацией полисахарида или сшивкой макромолекул. Поэтому актуальность темы диссертационной работы, цель которой – разработка метода формирования бионанокмозитов с гомогенной структурой из хитозана с противоположно заряженными наноразмерными частицами различной природы, не вызывает сомнения.

В качестве такого метода автором предложено использовать регулируемую самосборку путем градиентного увеличения заряда на полимере хитозана. Выбор данного метода для достижения поставленной цели определяет полное соответствие диссертационной работы специальности 02.00.04 - Физическая химия, как по пункту 4 «Теория растворов, межмолекулярные и межчастичные взаимодействия», так и по пункту 10 «Связь реакционной способности реагентов с их строением и условиями осуществления химической реакции».

Структура и содержание диссертационной работы

Диссертация состоит из списка сокращений, введения, 3 глав, выводов и списка используемой литературы, включающего 141 источник. Содержание работы изложено на 125 страницах машинописного текста, содержит 4 таблицы и 60 рисунков.

Во **введении** обоснована актуальность диссертационной работы, сформулированы цели и задачи, отражены научная новизна и практическая значимость работы.

Первая глава является обзором литературы. В нем приведены исчерпывающие сведения о специфике хитозана – единственном природном катионном полиэлектролите, основном биополимерном компоненте получаемых бионанокompозитов. Подробно рассмотрены классификация и свойства алюмосиликатных глин, которые используются в работе в качестве наноразмерных наполнителей. Дано достаточно полное описание бионанокompозитных материалов. Обзор литературы заканчивается критическим анализом приведенных данных. Сделанные выводы послужили обоснованием постановки цели и задач диссертационной работы. Обзор литературы написан хорошим литературным языком и снабжен графическими цветными иллюстрациями процессов формирования биокompозитов на основе хитозана, которые весьма облегчают восприятие текста.

Вторая глава – это экспериментальная часть, которая содержит достаточно полную информацию по используемым реактивам, методикам приготовления бионанокompозитов, по методам исследования их структуры и физико-химических свойств, подробное описание всех технических приемов, использованных или предложенных автором при выполнении экспериментов.

Третья глава – результаты и их обсуждение - самая обширная глава диссертации, которая содержит десять подпунктов с изложением экспериментальных данных по синтезу и исследованию структуры и физико-химических свойств бионанокompозитных гидрогелей и пленок, полученных на

основе хитозана. Глава начинается с формулировки общих положений разработанного автором метода формирования бионанокompозитов на основе положительно заряженного биополимера - хитозана и отрицательно заряженных неорганических наночастиц, который предусматривает создание материала «снизу вверх» путем регулируемого заряжения молекулы полисахарида и использования кооперативных электростатических взаимодействий. Важной авторской находкой является применение глюколактона для постепенного повышения заряда на полисахариде. Это достигается за счет медленного гидролиза глюколактона при поступлении в водную среду с образованием глюконовой кислоты. Замедленный процесс нарастания положительного заряда на полисахариде позволяет избежать его мгновенного осаждения при смешении с отрицательно-заряженными наночастицами. Как следствие, формирование структуры бионанокompозита происходит при комнатной температуре, без использования химической модификации и сшивки. Автор особо отмечает универсальность данного подхода: в работе показана его применимость как для формирования бионанокompозитов хитозана с отрицательно заряженными неорганическими наноразмерными частицами, так и с отрицательно заряженными микрочастицами латекса. В то же время мы считаем определение «универсальный» не совсем точным, так как дальнейшее чтение диссертации показывает, что автору пришлось модифицировать предложенный подход для работы со слабо-заряженными неорганическими частицами, а именно, вводить в систему еще один отрицательно-заряженный полиэлектролит – ксантан.

Решив сложную методологическую задачу по разработке метода формирования бионанокompозита, автор приступил к получению гидрогелей и пленок на основе хитозана с добавлением различных неорганических наноразмерных наполнителей и к изучению их физико-химических свойств. В качестве указанных наполнителей выступали наноразмерные частицы двух типов глины – сапонита и сепеолита - и окисленные углеродные нанотрубки.

Исследование гидрогелей на основе хитозана и сапонита показало, что они формируются только при достижении критических концентраций полисахарида и

наночастиц. В противном случае происходит фазовое расслоение. Методом динамической реологии установлено, что полисахарид является основным структурообразующим компонентом: его концентрация определяет механическую прочность бионанокompозитов. Дальнейшие исследования показали существенное влияние формы, поверхностного заряда и природы наноразмерных включений на формирование и свойства бионанокompозитных гидрогелей.

Помимо гидрогеля, на основе системы хитозан-сапонит с использованием разработанного подхода автором были получены пленки. Изучение пленок было проведено методами рентгенофазового анализа, ИК-спектроскопии, сканирующей электронной микроскопии, а также выполнено исследование термоустойчивости. На основании полученных данных сделан вывод о формировании прочного упорядоченного комплекса хитозана с наночастицами сапонита по типу «кирпичной кладки», в котором «кирпичиками» служат параллельно расположенные наночастицы глины, разделенные друг от друга бислоем макромолекул полисахарида.

В отличие от сапонита (следует отметить, что автор использовал синтетический сапонит), применение разработанного подхода для формирования гидрогелей на основе хитозана с природной глиной – сепиолитом, а так же с окисленными углеродными нанотрубками (ОУНТ), потребовало доработки метода, а именно, введения анионного полиэлектролита – ксантана – в систему. Без этой модификации гидрогели в системе хитозан-сепиолит и хитозан- ОУНТ не образовывались. Полученный результат автор объясняет существенно меньшим поверхностным зарядом сепиолита и окисленных углеродных нанотрубок, что не позволило добиться их равномерного распределения в матрице хитозана. Свои выводы автор базирует на основе изучения системы хитозан-сепиолит и хитозан – окисленные углеродные нанотрубки комплексом физико-химических методов, которые были использованы и описаны выше для системы хитозан-сапонит.

Последний класс отрицательно-заряженных частиц, которые были использованы в работе для получения биокompозитов на основе хитозана, – это микрочастицы полистирольного латекса, модифицированного карбоксильными

группами. На примере данного объекта автором убедительно продемонстрирована применимость разработанного подхода для получения пленок хитозана с отрицательно заряженными микрочастицами. Для них определена область устойчивости и изучены механические свойства.

Заключительный раздел третьей главы посвящен рассмотрению результатов исследования бактериостатической активности полученных в работе бионанокompозитов диско-диффузионным методом. Установлено, что бионанокompозит на основе хитозана обладает локальным действием, ингибируя рост бактерий только под пленкой. В разделе так же продемонстрирована перспективность использования разработанных материалов в качестве защитной упаковки для пищевых продуктов.

После изложения всех результатов автор дает краткое заключение с анализом всей совокупности полученных данных, на основании которого формулирует основные особенности протекающих процессов и предлагает механизм формирования бионанокompозитов хитозана с наночастицами.

Основные результаты диссертации обобщены в шести выводах, которые являются научно-обоснованными, подтвержденными полученными экспериментальными данными.

В целом можно сделать заключение о завершенности и целостности структуры диссертации, логической связанности всех глав и разделов. Автор показал навыки структурированного описания, грамотного изложения и обобщения полученных в ходе работы результатов. Стил ь изложения четкий и ясный. Как обзор литературы, так и результаты хорошо иллюстрированы с использованием компьютерной графики и полноцветной печати. Диссертация оформлена в соответствии с требованиями ВАК.

Научная новизна. К наиболее важным результатам диссертационной работы, определяющим ее научную новизну, следует отнести:

- разработку нового, достаточно универсального метода формирования бионанокompозитных гидрогелей хитозана с отрицательно заряженными наночастицами различной природы, геометрии и поверхностным зарядом,

осуществляемого в режиме регулируемого заряжения полисахарида при комнатной температуре, не требующего химической модификации и сшивки. Показана применимость разработанного метода для систем с микрочастицами на примере полистирольного латекса с карбоксильными группами;

- установление основных закономерностей и механизма формирования бионанокompозитных гидрогелей и пленок по разработанному методу, осуществляемому в режиме самоорганизации, в ходе которой образуются иерархически организованные структуры: трехмерная сетка из фибрилл в объеме гидрогелей и слоистые пластины наноразмерной толщины в пленках. Показано, что структурная упорядоченность в наибольшей степени выражена в области стехиометрического соотношения противоположно заряженных биополимеров хитозана и наночастиц, в которой имеются наиболее сильные электростатические взаимодействия.

Достоверность полученных в диссертации результатов обеспечена применением совокупности взаимодополняющих физико-химических методов исследования, таких как сканирующая электронная микроскопия, просвечивающая электронная микроскопия, рентгенофазовый анализ, малоугловое рентгеновское рассеяния, термогравиметрический анализ, инфракрасная спектроскопия, динамическая реология, растяжение до разрыва пленок, исследование степени набухания и бактерицидной активности диско-диффузионным методом, воспроизводимостью экспериментально полученных результатов, соответствием выводов, сделанных в работе, современным представлениям о механизмах формирования, структуре и свойствах бионанокompозитных материалов, а также публикацией основных результатов диссертации в печатных трудах и апробацией в докладах конференций. По результатам работы опубликовано 4 статьи в журналах, цитируемых в Базе Данных Web of Science, и 20 тезисов докладов в материалах конференций.

Практическое значение результатов работы. Практическая значимость диссертации заключается в том, что разработан новый метод формирования гидрогелей хитозана с наночастицами, не имеющий аналога, который исключил

фазовое расслоение, вызванное ассоциацией за счет кооперативных электростатических взаимодействий. С его помощью впервые изготовлены гомогенные бионаноккомпозиты – гидрогели и пленки, которые могут найти широкое практическое применение. Показана применимость гидрогелей для хранения свежих фруктов и овощей на протяжении длительного времени. Нанесенные оболочки из хитозана с наночастицами глины замедляют испарение влаги из продуктов, а также тормозят развитие микроорганизмов за счет бактерицидного действия полисахарида. Материалы работы могут использоваться в ИФХЭ РАН им. А.Н. Фрумкина, Институте проблем химической физики РАН, ИСПМ РАН им. Е.Н. Ениколопова, ИХФ РАН им. Н.Н. Семенова, ИБХФ РАН им. Н.М. Эмануэля, РХТУ имени Д.И. Менделеева и других научных центрах.

В то же время в процессе критического рассмотрения работы возникли следующие **замечания и вопросы**:

1. При формулировке новизны, практической значимости и при описании подхода, положенного автором в основу формирования бионаноккомпозитов на основе хитозана, автор постоянно характеризует его как «универсальный», применимый для разного типа наночастиц. В то же время данный подход был использован автором для получения бионаноккомпозитов в двух различных вариантах: постепенной зарядки хитозана в результате медленного гидролиза глюколактона, который хорошо работал на сильно заряженных частицах сапонита, где происходило загеливание и формирование композитной структуры. Для слабо заряженных частиц природной глины сепиолита и окисленных углеродных нанотрубок такой подход не сработал, - авторам пришлось дополнительно вводить отрицательно заряженный полисахарид – ксантан, в присутствии которого и достигалось загеливание с образованием гидрогелей. Считаем, что наличие таких ограничений метода требует дополнительных комментариев для позиционирования разработанного подхода как универсального, применимого для разного типа частиц.

2. Замечание по второму пункту научной новизны: автор констатирует, что в работе выполнено систематическое исследование полученных бионаноккомпозитов

комплексом физико-химических методов. Само по себе исследование не может служить научной новизной – необходимо было указать, какие новые факты или закономерности были открыты в результате выполненного исследования.

3. В качестве общего замечания к изложению результатов следует отметить избыточность описания химических реакций словами: вместо этого хотелось бы видеть больше уравнений химических реакций, которые бы гораздо более убедительно раскрывали химизм превращений, происходящих при формировании структуры бионаноккомпозитов на основе хитозана.

4. Следует отметить отсутствие описания гранулометрического и химического состава глин, использованных в работе в качестве наполнителей. Особенно это касается количества и качества противоионов, присутствующих в составе природного сепиолита, которые непосредственно влияют на поверхностный заряд глинистых частиц и на результаты электростатических взаимодействий.

5. В подписи к рисунку 3.3 с описанием «псевдофазовой» диаграммы состояния отсутствует температура, при которой получена данная диаграмма.

6. Более принятой формулировкой названия главы «Обсуждение результатов» является «Результаты и их обсуждение».

7. В работе имеется ряд неудачных выражений. Например, на с. 100: «Их анализ опускается, поскольку он подробно сделан в параграфе 3.6.6»

Заключение

Указанные недостатки не влияют на высокую оценку работы, выполненной В.Е. Силантьевым. Диссертационная работа выполнена на высоком научном уровне, представляет собой законченную научно-квалификационную работу, теоретические и практические аспекты которой хорошо обоснованы и внесут существенный вклад в разработку общей методологии получения бионаноккомпозитов с заданными свойствами на основе хитозана. Автореферат хорошо передает особенности и содержание сделанных разработок. Актуальность, новизна и практическая значимость полученных результатов позволяют утверждать, что представленная диссертационная работа удовлетворяет всем требованиям Постановления правительства Российской Федерации о порядке

присуждения ученых степеней от 24.09.2013 г. № 842, предъявляемым к кандидатским диссертациям, а ее автор — Силантьев Владимир Евгеньевич — заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 — «Физическая химия».

Диссертация и автореферат обсуждены и отзыв одобрен на заседании коллоквиума лаборатории природных гуминовых систем кафедры медицинской химии и тонкого органического синтеза химического факультета МГУ 21 сентября 2017 г., протокол заседания №1.

Заведующий лабораторией природных гуминовых систем
кафедры медицинской химии и тонкого органического синтеза
химического факультета МГУ
профессор, доктор химических наук,
ведущий научный сотрудник



Перминова И.В.

Декан
химического факультета МГУ
академик РАН, профессор

Лунин В.В.

Перминова Ирина Васильевна – заведующий лабораторией природных гуминовых систем, ведущий научный сотрудник, профессор по специальности 03.02.08 – «Экология», доктор химических наук по специальности 02.00.02 – «Аналитическая химия».

Почтовый адрес: 119991 Москва, Ленинские горы 1-3
Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова
Электронная почта: iperm@med.chem.msu.ru
Тел: 8(495)9395546

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова» (МГУ имени М.В.Ломоносова или МГУ)