

Отзыв официального оппонента о диссертации

Силантьва Владимира Евгеньевича

**«Бионаноконпозиты хитозана с наноразмерными частицами,
получаемые методом регулируемой самоорганизации»,**

представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук
по специальности 02.00.04 (физическая химия)

Диссертационная работа Е.В. Силантьева посвящена важной задаче современного материаловедения – разработке методов формирования гомогенных композитов биосовместимых полимеров с наночастицами различной природы. В качестве полимерной матрицы таких наноконпозитов был выбран хитозан, востребованность которого в биомедицинских технологиях обусловлена наличием возобновляемой сырьевой базы для производства этого полимера, его ранозаживляющей и антисептической активностью, нетоксичностью и биodeградируемостью. Кроме того, в кислых водных растворах макромолекулы хитозана обладают положительным зарядом и образуют прочные комплексы с противоположно заряженными макромолекулами и наночастицами. Все это обуславливает перспективность хитозана как материала для разработки полимерных биodeградируемых упаковочных материалов, свойства которых могут быть значительно улучшены за счет включения отрицательно заряженных наночастиц в положительно заряженную хитозановую матрицу. Между тем, прямое смешение растворов хитозана и наночастиц приводит, как правило, к выпадению осадка и не позволяет формировать гомогенные полимеры и пленки. Для этого ранее требовалось проводить химическую модификацию хитозана, что значительно усложняет процесс приготовления конечного материала и повышает стоимость его производства, что, конечно, недопустимо, для крупнотоннажных упаковочных материалов. Поэтому актуальность и своевременность диссертационной работы В.Е. Силантьева, направленной на разработку метода который формирования гомогенных

бионаноконпозитных гидрогелей и пленок из хитозана с противоположно заряженными наноразмерными частицами различной природы, не вызывают сомнения.

К постановке именно этой цели диссертационной работы автор логично приходит на основании глубокого анализа литературных данных о достигнутых успехах и нерешенных проблемах в области хитозановых бионаноконпозитов, которые представлены в подробном и хорошо структурированном литературном обзоре (глава 1). Эти данные, с одной стороны, не оставляют сомнений в необходимости получения наноконпозитов хитозана с отрицательно заряженными наночастицами для улучшения механических свойств хитозана, и, с другой стороны, свидетельствуют о нерешенности задачи преодоления быстрых электростатических взаимодействий положительно заряженных макромолекул хитозана с противоположно заряженными наночастицами, что приводит к выпадению в осадок образующегося ассоциата.

В процессе выполнения диссертационной работы автору удалось получить ряд новых важных результатов, имеющих как высокую научную значимость, так и несомненную практическую ценность.

Здесь следует отметить, в первую очередь, разработанный автором метод регулируемого заряжения полисахарида при комнатной температуре, не требующий его химической модификации и химической сшивки, который состоит в постепенном смещении рН раствора в кислую область путем добавления глюколактона, при контакте с водой гидролизующегося с образованием глюконовой кислоты. С помощью этого метода автором впервые были получены однородные гидрогели из хитозана с наночастицами сапонита. Были определены критические концентрации хитозана и наночастиц, при достижении которых можно избежать фазового расслоения.

Автором предложен убедительный механизм формирования бионаноконпозитов хитозана с наночастицами, которое начинается с диспергирования микрочастиц хитозана в растворе дисперсии наночастиц,

сопровождается постепенным набуханием микрочастиц полисахарида и выходом в раствор его макромолекул при постепенном их зарядении вследствие смещения рН за счет гидролиза добавляемого глюколактона и приводит, в результате постепенно усиливающихся электростатических взаимодействий с противоположно заряженными наночастицами, к самоорганизации хитозана и наночастиц в фибриллы с образованием структурно упорядоченной трехмерной сетчатой структуры. При получении пленок из бионанокompозита хитозана с наночастицами сапонита эта структурная упорядоченность проявляется в формировании слоистых пластин наноразмерной толщины. Важным в научном отношении результатом работы является установленный автором факт, что структурная упорядоченность в наибольшей степени выражена при стехиометрическом соотношении положительно заряженных звеньев хитозана и отрицательно заряженных групп на поверхности наночастиц, когда реализуются наиболее сильные электростатические взаимодействия. С точки зрения практического применения бионанокompозитов, получаемых в таких условиях, в качестве упаковочного материала, особенно ценными свойствами являются их стабильность, минимальная степень набухания и максимальная механическая прочность.

Важно отметить, что в диссертационной работе В.Е. Силантьева определены границы применимости разработанного им метода постепенного зарядения макромолекул хитозана, приводящего к регулируемой их самоорганизации в композиты с отрицательно заряженными наночастицами, касающиеся поверхностной плотности заряда наночастиц. Так, было показано, что предложенный метод не позволяет сформировать однородные гидрогели хитозана с наночастицами сепиолита и окисленными многостенными углеродными нанотрубками вследствие недостаточно высокой плотности поверхностного отрицательного заряда этих наночастиц. Тем не менее, автор предложил способ преодоления этого препятствия и расширения границ предложенного им метода формирования гидрогелей и

пленок с помощью добавления в систему отрицательно заряженных макромолекул полисахарида ксантана.

Говоря о практической значимости результатов диссертационной работы В.Е. Силантьева, следует отметить продемонстрированную в работе высокую бактериостатическую активность пленок бионаноккомпозитов хитозана с сапонитом.

Таким образом, научная новизна и практическая значимость диссертационной работы В.Е. Силантьева также не вызывают сомнения. Автор проявил высокую квалификацию в использовании широкого ряда физико-химических методов исследования полимерных наноккомпозитов, что обуславливает достоверность полученных им результатов и правомерность сделанных выводов.

По диссертации В.Е. Силантьева следует сделать следующие замечания.

1. Отнесение хитина и хитозана к классу углеводов с общей формулой $[C_m(H_2O)_m]_n$ (стр. 13) не вполне правомерно, так как эти полимеры содержат также и азот.
2. Определение композитов как материалов, состоящих «из полимера и неорганического наполнителя» (стр. 32) не вполне верно, так как композиты – это любые материалы, состоящие из нескольких компонентов, необязательно полимерных и/или неорганических.
3. На стр. 55 автор ошибочно ссылается на рисунок 3.2в, а не рис. 3.4, как иллюстрацию отклонения механических свойств наноккомпозитов от модели Максвелла.
4. На стр. 81, говоря о формировании блоков сапонит-хитозан, автор ошибочно ссылается на рис. 3.8 вместо рис. 3.10.
5. Основные замечания касаются одного из центральных результатов работы, отраженного в третьем выводе, о том, что низкая плотность поверхностного заряда наночастиц сепиолита не позволяет сформировать однородный гидрогель по разработанному автором

методу постепенного заряжения хитозана путем подкисления раствора. Не может ли при этом подкислении также происходить постепенная нейтрализация поверхностного заряда наночастиц, которая, естественно, имела бы наиболее негативные последствия в случае наночастиц с низкой поверхностной плотностью заряда, таких как СЕП и ОУНТ? Здесь было бы желательно измерить ζ -потенциал, например, наночастиц СЕП при разных значениях рН.

6. В этой связи, хотелось бы видеть в экспериментальной части данные о том, сколько глюколактона добавляли в итоге для подкисления, и какого значения при этом достигал рН раствора в процессе приготовления гидрогелей и пленок.

Необходимо подчеркнуть, что приведённые замечания носят дискуссионный или редакционный характер и не снижают высокой положительной оценки работы.

Диссертационная работа В.Е. Силантьева «Бионаноконкомпозиты хитозана с наноразмерными частицами, получаемые методом регулируемой самоорганизации», представляет собой актуальное научное исследование, в результате которого получены новые данные, имеющие важное фундаментальное и практическое значение. Работа выполнена на высоком экспериментальном и теоретическом уровне. Основные результаты работы опубликованы в ведущих отечественных и зарубежных журналах, докладывались на представительных международных конференциях. Автореферат правильно и полно отражает содержание диссертации. Диссертация по научной новизне, актуальности, объему и обоснованности научных результатов полностью отвечает требованиям ВАК РФ, предъявляемых к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук. Работа соответствует критериям п. 9-14 «Положения о порядке присуждения научных степеней», утвержденного постановлением правительства РФ от 24.09.2013 № 842, а её автор, СИЛАНТЬЕВ ВЛАДИМИР ЕВГЕНЬЕВИЧ,

заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия.

Федеральное государственное бюджетное
Учреждение науки Институт высокомолекулярных
соединений Российской академии наук (ИВС РАН),
199004 Санкт-Петербург, Большой пр. 31,
Заместитель директора по научной работе,
заведующий лабораторией полимерных
наноматериалов и композиций
для оптических сред,
доктор химических наук (02.00.06)

Якиманский Александр Вадимович

Тел. +7-812-3231070

E-mail: yakimansky@yahoo.com

29 сентября 2017 г.

