

В диссертационный совет 24.2.385.01,
созданный на базе ФГБОУ ВО
«Санкт-Петербургский
государственный университет
промышленных технологий и дизайна»
191186, Санкт-Петербург, ул. Большая
Морская, д. 18

ОТЗЫВ

**официального оппонента Хабарова Юрия Германовича
на диссертационную работу Кудрявцевой Екатерины Викторовны
«Модификация полимерных материалов бикомпонентными
наночастицами металлов», представленную на соискание
ученой степени кандидата химических наук
по специальности 2.6.11. – Технология и переработка синтетических и
природных полимеров и композитов**

Диссертационная работа Кудрявцевой Е.В. посвящена модификации полимерных материалов биметаллическими наночастицами медь-серебро и железо-серебро для придания им антимикробных свойств, в т.ч. бактерицидных и фунгицидных, противовирусных, с сохранением этих свойств при эксплуатации. Работа выполнена в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна» на кафедре химических технологий им. проф. А. А. Хархарова.

Актуальность темы диссертационной работы

Волокно- и пленкообразующие полимерные материалы выступают средой для обитания и размножения микроорганизмов, а также передачи вирионов. Существующие антимикробные и противовирусные препараты как правило, действуют только против 5-10 видов штаммов. Поэтому разработка новых антимикробных и противовирусных препаратов комплексного действия является актуальной. Наночастицы серебра обладают более широкими антимикробными свойствами, однако в последние годы были зафиксированы новые штаммы бактерий, резистентные к серебру. Биметаллические наночастицы, например, медь-серебро и железо-серебро, которым посвящена диссертационная работа Кудрявцевой Е.В., оказывают

уничтожающее действие на широкий спектр микроорганизмов, в том числе резистентных к серебру. Актуальность результатов диссертационного исследования обусловлена широким спектром применения разработанного способа модификации полимерных материалов путем применения биметаллических наночастиц металлов для придания противомикробной активности. Такие материалы можно применять как в производстве медицинского текстиля, так и повседневной одежды, а также для производства антимикробной биоразлагаемой упаковки.

Содержание диссертационной работы Кудрявцевой Е.В. отвечает основным направлениям государственной программы «Приоритет 2030».

Научная новизна, теоретическая и практическая значимость результатов диссертационной работы.

Теоретическая значимость работы заключается в том, что автором в области химии полимерных материалов определены особенности синтеза биметаллических наночастиц в растворах с использованием полимерных стабилизаторов, предложен и научно обоснован механизм образования и фиксации наночастиц в субстратах на основе целлюлозы, полипептидов, полиамидов, полиэфиров.

В отношении научной новизны исследования необходимо выделить следующие основные положения:

- во-первых, разработан способ получения стабильных коллоидных растворов, содержащих биметаллические наночастицы, путем восстановления ионов металлов из растворов их солей электронодонорными функциональными группами полимерного стабилизатора и за счет разности окислительных потенциалов пар металлов;
- во-вторых, разработан способ модификации полимерных материалов натурального и химического происхождения биметаллическими наночастицами на поверхности и непосредственно в структуре полимера путем восстановления электронодонорными функциональными группами полимера и за счет разности окислительных потенциалов пар металлов;
- в-третьих, предложен возможный механизм образования и фиксации биметаллических наночастиц Cu-Ag и Fe-Ag в волокнистых и пленочных материалах на основе целлюлозы, полипептидов, полиамидов, полиэфиров.

Таким образом, полученные результаты диссертационного исследования имеют важное значение и представляют собой основу для создания современных антимикробных волокнистых и пленочных материалов.

Практическая значимость результатов диссертационной работы Кудрявцевой Е.В. подтверждена положительными результатами опытно-производственных испытаний и заключается в разработке способа и определении наиболее благоприятных условий синтеза биметаллических наночастиц в растворах и модификации полимерных материалов, обладающих высоким антимикробным и противовирусным действием.

Содержание диссертационной работы

Диссертационная работа состоит из введения, анализа отечественной и зарубежной научно-технической литературы, методологической, экспериментальной и технологической частей, основных выводов. Работа изложена на 228 страницах и состоит из четырех глав и четырех приложений. Список литературных источников составляет 156 наименований. Текст диссертации изложен логично и грамотно, на высоком научном уровне. Содержание работы полностью соответствует поставленным целям и задачам.

Во **введении**, дано обоснование актуальности диссертационного исследования, сформулированы цели и задачи, основные положения научной новизны, теоретическая и практическая значимость работы, приведена информация об объектах и методах экспериментального исследования. Дана оценка достоверности полученных результатов, подтвержденной их апробацией на конференциях соответствующего профиля и публикациями в рейтинговых журналах. Представлены сведения о структуре и объеме диссертации.

Первая глава является обзором научно-технической литературы по теме диссертации. Автором достаточно подробно излагаются современные представления об антимикробных свойствах наночастиц металлов, об их применении и способах их получения в растворах и нанесения на полимерные материалы с целью модификации их поверхности. Дана оценка современных разработок в области создания антимикробных полимерных материалов. Рассмотрены механизмы синтеза наноразмерных частиц металлов в растворах и их закрепления на различных субстратах. Проведенный анализ научной литературы позволил сформулировать задачи и определить актуальные направления исследования.

Вторая глава посвящена описанию характеристики исследуемых полимерных материалов и методов диссертационного исследования с использованием современной приборной техники: спектрофотометрия и спектроколориметрия, ИК-Фурье и КР-спектроскопия, микроскопия, энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия и рентгеновское картирование элементного состава, рентгеноструктурный анализ.

Модифицированные образцы были исследованы на бактерицидное, фунгицидное, вирулицидное действие, сохранность свойств в процессах стирки и цитотоксичность. Используемые автором физико-химические и аналитические методы соответствуют требованиям стандартов и нормативов, обеспечены современной приборной базой и позволяют получать воспроизводимые и достоверные результаты.

В третьей главе (экспериментальной части диссертации) приведены результаты исследований. **Раздел 3.1** посвящен получению коллоидных растворов моно- и биметаллических наночастиц меди и серебра с использованием полимерных стабилизаторов. Получены стабильные коллоидные растворы, сохраняющие агрегативную устойчивость в течение 24 мес. Наночастицы имеют сферическую форму и размеры преимущественно 1,6–2,3 нм.

Раздел 3.2 посвящен получению биметаллических наночастиц металлов на поверхности и непосредственно в структуре полимерных материалов на основе целлюлозы, полипептидов, полиамидов, полиэфигов, исследованию их физико-механических и химических свойств, а также антимикробного и противовирусного действия. Автором установлены особенности структуры биметаллических наночастиц Cu-Ag: оболочка состоит из серебра(0) и ядро – из меди. Предложен механизм образования и фиксации биметаллических наночастиц медь-серебро на поверхности и в структуре полимерных материалов за счет образования химических связей в дополнение к физическим, при взаимодействии катионов металлов с функциональными группами субстрата ($-\text{COOH}$, $-\text{OH}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{CO}-\text{NH}-$, $-\text{S}-\text{S}-$). Установлено широкое антимикробное действие, противовирусные свойства и отсутствие цитотоксичности модифицированных полимерных материалов. Важным является и то, что получение биметаллических наночастиц значительно удешевляет процесс за счет замены части соли серебра на соль меди или железа, причем такое решение привело к получению синергетического эффекта в отношении антимикробного действия модифицированных субстратов. Придание в результате модификации окраски полимерным материалам в некоторых случаях позволяет отказаться от стадии крашения, что положительно скажется на сохранности окружающей среды за счет снижения загрязнения сточных вод.

В четвертой главе предложено оборудование для модификации полимерных материалов биметаллическими наночастицами медь-серебро, а также способ регенерации рабочих растворов. Предлагаемое оборудование используется в производстве для обработки волокнистых материалов периодическим способом. Для производства целлофановой пленки автор

предлагает включить операцию модификации в производственную линию. Согласно результатам диссертационного исследования, в процессе модификации полимерных материалов происходит практически полная конверсия ионов металлов в атомарную форму (96–99 %) и содержание ионов в остаточной ванне находится в пределах, не превышающих ПДК по нормативам СанПиН 2.1.4.1074-01 «Вода питьевая». Для более полной очистки сточных вод предлагается использование ионно-обменных фильтров.

Общая оценка диссертационной работы

Диссертационная работа Кудрявцевой Е.В. «Модификация полимерных материалов биметаллических наночастицами металлов» представляет собой самостоятельный научно-технологический труд в области химической технологии полимерных материалов, направленный на создание антимикробных и противовирусных материалов комплексного действия посредством модификации их биметаллическими наночастицами медь-серебро или железо-серебро.

Структура, объем, изложение и оформление диссертационной работы соответствует существующим нормативным требованиям. Автором диссертационной работы выполнен значительный объем экспериментальных исследований с использованием современных методов исследования и приборной техники. Научные положения, выводы и заключения, сформулированные в диссертации Кудрявцевой Е.В., обоснованы и согласуются с общими положениями теории полимеров, взглядами отечественных и зарубежных специалистов.

Достоверность, новизна и корректность полученных в диссертационной работе результатов подтверждается полученным патентом РФ на изобретение, публикацией 19 научных статей, в том числе 4 – в изданиях, входящих в международную базу данных Scopus, и 9 – в изданиях, рекомендованных перечнем ВАК РФ, а также апробацией на международных и всероссийских конференциях с публикацией 12 тезисов докладов.

Текст автореферата в полной мере отражает основное содержание диссертационной работы.

Тема, цель и содержание работы соответствуют паспорту специальности 2.6.11. «Технология и переработка синтетических и природных полимеров и композитов» в части п. 2 «Полимерные материалы и изделия: ...исследования в направлении прогнозирования состав-свойства,... последующая обработка с целью придания специальных свойств; процессы и технологии модификации;...», п. 4 «Физические, химико-физические и

биотехнологические методы модификации синтетических и природных полимеров...», п. 6 «Полимерное материаловедение;... разработка принципов и условий направленного и контролируемого регулирования состава и структуры синтетических и природных полимерных материалов для обеспечения заданных технологических и эксплуатационных свойств...».

Вопросы и замечания по диссертационной работе

1. В первой главе автор сосредоточился на использовании наночастиц металлов и их оксидов для придания антимикробных свойств полимерным материалам, но не указал другие классы биоцидных агентов, используемых для этих целей.

2. В работе наблюдается некоторое количество технических ошибок в структурировании предложений, например:

В тексте диссертации автор использует написание названия иода как йод. Такое написание является бытовым и аптечным. По правилам ИЮПАК правильное название иода именно через букву «и», а в формулах через «I», а не через «J» (см. Химическая энциклопедия. Т.2. Стр. 251). Производные от слова иод также пишутся через «и».

Почему-то в таблицах размерность количества реагентов указана как мг/мл.

Уравнение реакции на стр. 58 приведено с ошибкой.

Формула (3.7) написана с ошибкой (пятивалентный углерод).

В тексте диссертации автор использует обозначение синтезированных продуктов то, как двухкомпонентные, то, как биметаллические. По мнению оппонента второе название предпочтительнее.

3. Большая часть литературных источников зарубежные. В России также проводятся исследования в области наноразмерных биметаллических структур, например, Овчаров М.Л., 2014; Лернер М.И., 2018; Bakina O.V., 2021; Непша Н.И., 2022; Курбаков А.И., 2022; Шестеркина А.А., 2020; Бакина О.В., 2020; Ложкомоев А.С., 2018 и др.

4. Не отражены антибактериальные свойства полученных коллоидных растворов наночастиц.

5. Можно ли применять полученные коллоидные растворы для поверхностной обработки полимерных материалов или, например, древесины, для придания им устойчивости к действию микробов?

6. На стр. 125 автором правильно приводятся функциональные группы, встречающиеся шерсти и шелке. Однако сомнительным представляется утверждение о том, все они выступают в качестве восстановителей, т.е. способны окисляться при синтезе металлических наночастиц. Из органической химии известно, что карбоновые кислоты и амиды устойчивы к

окислению. Окисление алканкарбоновых кислот происходит в том случае, если в радикале имеется третичный атом углерода.

7. Для объяснения химизма образования биметаллических наночастиц предположено, что первоначально образуются наночастицы меди, которые в дальнейшем покрываются образующимися при восстановлении атомами серебра. Если оба вида катионов присутствуют в реакционной среде, то можно предположить, что редокс превращения могут проходить не только консекутивно, но и параллельно, тем более что окислительный потенциал у пары Ag^+/Ag^0 (+0,799 В) значительно больше, чем у пары $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^0$ (+0,345 В). Кроме того, необходимо было бы учесть, что образование меди(0) является двухэлектронным, а образование серебра(0) – одноэлектронный процесс. То есть теоретически имеется возможность образования наночастиц Cu_2O , плохо растворимого вещества, окрашенного в красный цвет.

Представленные вопросы и сделанные замечания не снижают научной и практической значимости диссертационной работы и не изменяют ее общую положительную оценку.

Заключение

Диссертационная работа Кудрявцевой Екатерины Викторовны «Модификация полимерных материалов бикомпонентными наночастицами металлов» является законченным научным исследованием, результаты которого имеют теоретическое и практическое значение в области химической технологии полимерных материалов и направлены на создание инновационных антимикробных и противовирусных материалов с широким спектром действия.

По актуальности, научной новизне, объему и обоснованности научных результатов отвечает всем требованиям ВАК Минобрнауки России, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук. Работа соответствует требованиям пп. 9-14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденным постановлением Правительства РФ № 842 от 24 сентября 2013 г. (с изменениями и дополнениями), является законченной научно-квалификационной работой, в которой изложены новые научно-обоснованные технологические решения и разработки по модификации полимерных материалов биметаллическими наночастицами металлов и использованию их в качестве антимикробных волокнистых и пленочных материалов, имеющие существенное значение для развития страны.

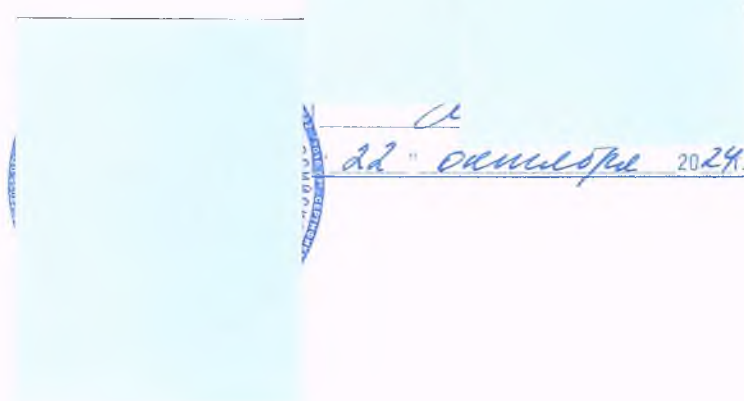
Автор диссертационной работы, Кудрявцева Екатерина Викторовна, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по

специальности 2.6.11. – Технология и переработка синтетических и природных полимеров и композитов.

Официальный оппонент
Хабаров Юрий Германович,
доктор химических наук, профессор,
профессор кафедры целлюлозно-бумажных
и лесохимических производств высшей
школы естественных наук и технологий
ФГАОУ ВО «Северный (Арктический)
федеральный университет имени М.В. Ломоносова»

«22» октября 2024 г.

163002, г. Архангельск, набережная Северной Двины, 17
Телефон / факс: (+78182) 21-89-10; (+78182) 21-61-43
E-mail: khabarov.yu@mail.ru

A large rectangular area is redacted with a light blue color. To the right of this redaction, there is a handwritten signature in blue ink. Below the signature is a blue circular stamp containing the date «22» октября 2024.