

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 Хижняк Светланы Дмитриевны
на диссертационную работу Кудрявцевой Екатерины Викторовны
«Модификация полимерных материалов бикомпонентными
наночастицами металлов», предоставленную на соискание
ученой степени кандидата химических наук
по специальности 2.6.11. – Технология и переработка синтетических и
природных полимеров и композитов**

Для отзыва предоставлена диссертация, изложенная на 228 страницах, которая включает 30 таблиц, 104 рисунка, 4 приложения, список литературы из 156 источников, а также автореферат объемом 16 страниц.

Диссертационная работа Кудрявцевой Е.В. 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

Полимерные материалы находят все более широкое применение в различных областях, начиная от текстильной промышленности, заканчивая наномедициной и фармацевтикой, при этом сами полимерные материалы являются носителями и питательной средой для роста и развития микроорганизмов. Поэтому возникает острая необходимость создания функциональных материалов, не только для использования в быту, но и для применения в медицинских целях, которые проявляют антимикробную, противогрибковую, противовирусную активность, что особенно важно в связи с общемировой пандемией, вызванной коронавирусом SARS-CoV-2. Таким образом, разработка экологически безопасных методов модификации полимеров, которые обеспечивают сохранность этих свойств в процессе длительной эксплуатации, – актуальна и важна.

Поэтому **актуальность диссертационной работы** Кудрявцевой Е.В. «Модификация полимерных материалов бикомпонентными наночастицами

металлов», в которой разработан новый метод модификации полимерных материалов с использованием бикомпонентных (медь-серебро и железо-серебро) наночастиц металлов, обладающих широким спектром действия, не вызывает сомнений. Диссертационная работа Кудрявцевой Е.В. направлена на создание и дальнейшее внедрение в промышленность способа получения текстильных материалов, не токсичных для организма человека, с антимикробной, противовирусной, противогрибковой активностью, сохраняющейся в процессе длительной эксплуатации, соответствующих требованиям безопасности использования не только с точки зрения медицины, но и экологии.

Работа Кудрявцевой Е.В. была выполнена в рамках реализации программы стратегического академического лидерства «Приоритет-2030».

Научная новизна, теоретическая и практическая значимость результатов диссертационной работы

Научная новизна диссертационной работы заключается в предложении нового метода модификации полимерных материалов с использованием бикомпонентных наночастиц металлов, таких как медь-серебро и железо-серебро. Автор предложил оригинальный подход к синтезу бикомпонентных наночастиц непосредственно на поверхности и в структуре полимерных материалов. Это позволяет значительно улучшить их антимикробные свойства, обеспечив долговечность и устойчивость к физико-химическим воздействиям, что является преимуществом по сравнению с существующими методами.

Кроме того, в рамках диссертации подробно изучен механизм взаимодействия полимерных материалов с наночастицами, что позволило предложить новый способ модификации, основанный на восстановлении ионов металлов с использованием функциональных групп полимеров и разности окислительных потенциалов. Этот метод обеспечивает более эффективное закрепление наночастиц на поверхности и в структуре полимерных материалов и повышает их стойкость в условиях эксплуатации.

Теоретическая значимость работы заключается в углубленном изучении кинетики и механизма образования наночастиц на поверхности и в структуре полимеров, что открывает новые перспективы для применения методов модификации в других отраслях науки и техники. Автором были получены новые данные о процессе взаимодействия наночастиц с полимерами, что расширяет фундаментальные знания в области химии полимеров и нанотехнологий.

Практическая значимость диссертационной работы Кудрявцевой Екатерины Викторовны подтверждается тем, что модифицированные

материалы уже сейчас могут найти применение в таких областях, как производство медицинских изделий (перчатки, бинты, хирургическая одежда), создание антибактериальной упаковки, а также в текстильной промышленности для производства спортивной одежды, постельного белья, обивки мебели в общественном транспорте, поездах, самолетах. Результаты диссертационного исследования апробированы на опытно-производственных установках, что подчеркивает практическую значимость предложенных методов.

Краткая оценка содержания диссертационной работы

Диссертационная работа состоит из введения, литературного обзора (глава 1), экспериментальной части (глава 2), включающей объекты и методы исследования, полученные результаты и их обсуждение (глава 3) и главу 4 с описанием технологического процесса получения полимерных материалов, модифицированных наночастицами металлов (НЧ), с указанием оборудования, предназначенного для различных типов полимерных материалов, принципа действия с учетом полного цикла работ, включая водоочистку; заключения, основных выводов, списка литературы и приложений (А-Г), содержащих результаты, полученные с помощью Фурье-ИК спектроскопии, испытаний модифицированных материалов к мокрым обработкам, опытно-промышленных испытаний и исследований цитотоксичности.

Во **введении** обоснована актуальность исследования, изложены цели и задачи работы, а также описаны основные проблемы, которые решаются в диссертации. Автор четко формулирует, что основной целью работы является разработка экологически адаптированного метода модификации полимерных материалов, который обеспечит им устойчивые во времени антимикробные, противогрибковые и противовирусные свойства. Введение также содержит краткий обзор литературы по теме исследования, подчеркивая необходимость поиска новых методов модификации полимеров.

Глава 1. Литературный обзор посвящен рассмотрению и анализу результатов опубликованных работ, касающихся способов синтеза наночастиц металлов (НЧ), их свойств, применению для модификации полимерных материалов. Обзор состоит из нескольких разделов, в которых автор раскрывает актуальность и состояние дел по рассматриваемой проблеме на сегодняшний день. В первых разделах главы представлено подробное описание работ, посвященных изучению антимикробных, антигрибковых, противовирусных свойств наночастиц металлов (Ag, Cu, Cu/Ag, Fe, Fe₂O₃, Fe₃O₄), механизма действия НЧ на бактерии, а также

касающихся применения наночастиц металлов и их окислов в других областях – наномедицине, фармакологии, диагностике. Затем подробно изложены методы синтеза НЧ – физические и химические, рассмотрен механизм формирования наночастиц, а также способы модификации различных материалов (целлюлозных, ацетатцеллюлозных, гидратцеллюлозных, полиэфирных, на основе шелка, хлопчатобумажного, льняного и шерстяного текстиля, кожи и др.) наночастицами моно- и биметаллическими. Автором также рассмотрены способы получения наночастиц с различными характеристиками и их применение для модификации полимерных материалов. Таким образом, содержание литературного обзора полностью соответствует тематике диссертационного исследования Кудрявцевой Е.В.

Вторая глава «Характеристика объектов и методов исследования» посвящена описанию экспериментальной части работы. В ней приведены данные о химических реактивах, которые использовались для синтеза НЧ различного типа и полимерных материалах, используемых для модификации НЧ и проведения различных тестовых испытаний. В работе были использованы разнообразные методы исследования: спектральные, включая УФ-видимый, ИК диапазоны – в различных режимах (пропускания, поглощения, отражения, рассеяния), и спектроскопию комбинационного рассеяния (КР), энергодисперсионную рентгеновскую спектроскопию с возможностью картирования элементного состава образца; микроскопические (оптическая, сканирующая и просвечивающая электронная микроскопия), рентгенодифракционный анализ, тестирование антибактериальных и противовирусных свойств на штаммах различных бактерий, испытания на стойкость к воздействию плесневых грибов, устойчивость к микробиологическому разрушению образцов ткани, модифицированных моно- и биметаллическими НЧ, тестирование на токсичность. Кроме того, для контроля содержания ионов серебра и меди в процессе синтеза биметаллических Cu/Ag наночастиц, и подтверждения полноты восстановления ионов металлов до атомарного состояния, использованы аналитические методы (Фольгарта и иодометрии). Эта глава в полной мере демонстрирует многообразие методов, использованных автором в ходе выполнения диссертационной работы, что гарантирует надежность полученных результатов и научную достоверность проведенных испытаний.

Третья глава «Экспериментальные исследования по модификации полимерных материалов наночастицами металлов» подробно описывает процесс синтеза моно- и бикомпонентных наночастиц меди, серебра и

железа, а также применение их коллоидных растворов для модификации разнообразных полимерных образцов (пленок, волокон, фрагментов ткани различной природы). Особое внимание в работе уделено изучению влияния концентрации солей металлов-прекурсоров, их молярного соотношения на размер НЧ, их агрегационную стабильность и эффективность синтеза. Результаты по оценке размера НЧ и их агрегационной стабильности, полученные с помощью метода спектроскопии УФ-видимого диапазонов, свидетельствуют об отсутствии агрегации в коллоидных растворах наночастиц не только в течение 2 месяцев, но и приводятся данные измерений через 2 года, что повышает достоверность результатов, касающихся агрегативной устойчивости синтезированных НЧ. Таким образом, автору диссертации удалось подобрать оптимальные условия синтеза НЧ для различных условий в зависимости от концентрации и молярного соотношения солей-прекурсоров (CuSO_4 и AgNO_3), типа стабилизатора НЧ (ПВС, альгинат натрия, желатин), присутствия восстановителя (аскорбиновая кислота, цитрат натрия), pH среды (8-10 или 10-11). Строение бинарных НЧ по типу ядро-оболочка было подтверждено с помощью метода рентгеновской дифракции. Изучение кинетики формирования бинарных НЧ подтвердило высокую скорость их формирования (5-7 мин), что максимально адаптировано к условиям технологических процессов. Вопросы адсорбции НЧ в процессе модификации полимерных материалов, как на поверхности, так и в структуре полимерных материалов, исследованы с помощью методов ИК и КР спектроскопии и согласуются с результатами сканирующей электронной микроскопии, полученными для образцов различного типа. Предложен механизм их адсорбции (фиксации). Кроме того, автор диссертационной работы выполнил комплексный анализ свойств модифицированных материалов, включая их стойкость к мокрым обработкам (до 3-5 стирок при температурах 40-95 °С в течение 30-240 мин), устойчивость к микробиологическому разрушению, противомикробную, противогрибковую и противовирусную активность, цитотоксичность в отношении клеток мыши и человека.

Четвертая глава «Технологический процесс получения полимерных материалов, модифицированных наночастицами металлов» посвящена разработке технологического процесса, который может быть внедрен в производство. Автором предложено оборудование для модификации полимерных материалов бикомпонентными наночастицами металлов, что позволяет создать технологию, пригодную для массового использования. Проведены опытно-промышленные испытания

предложенной технологии, что свидетельствует о ее готовности к применению на практике.

Работа завершается **выводами**, в которых формулируются, кратко, итоги исследования и демонстрируется эффективность предложенных методов модификации полимерных материалов. **Достоверность полученных результатов** подтверждается воспроизводимостью экспериментов, значительным объемом экспериментального материала, его теоретическим анализом и комплексным использованием современных методов исследования.

Общая оценка диссертационной работы

Диссертационная работа Кудрявцевой Екатерины Викторовны демонстрирует высокий уровень научной проработки, инновационный подход к решению задачи модификации полимерных материалов и большую практическую значимость. Автором проделана большая работа по анализу известных методов синтеза наночастиц и модификации полимеров, а также по разработке собственной методики, которая может быть применена на практике в промышленном масштабе.

Особенно следует отметить комплексность подхода, примененного в диссертации. Кудрявцева Е.В. успешно объединила фундаментальные исследования в области химии полимеров с практическими задачами разработки материалов для конкретных отраслей промышленности. Это подчеркивает высокую научную ценность работы и ее практическую применимость.

Вопросы и замечания по диссертационной работе

1. В диссертационной работе для синтеза Cu/Ag наночастиц, в соответствии с некоторыми методиками, например, при использовании аскорбиновой кислоты или цитрата натрия, для создания щелочной среды использовали раствор гидроксида натрия ($\text{pH} = 10\text{--}11$) или гидроксида аммония ($\text{pH} = 8\text{--}10$). Имеются ли у Вас данные об изменении величины pH в результате синтеза моно- или бинарных НЧ?, поскольку гидроксильная группа участвует не только в процессе восстановления катионов металла до атомарного состояния, но и в стабилизации поверхности наночастиц.

2. Схема формирования бинарных Cu/Ag НЧ по типу ядро-оболочка, предложенная в диссертационной работе, (уравнения 3.3-3.5), включает стадию зародышеобразования (нуклеации). При этом ядро НЧ представлено одним атомом меди. Такое строение бинарных НЧ считается более вероятным по Вашим оценкам или требует уточнения?

3. В работе разработан метод синтеза бинарных НЧ и предлагаются методики модификации полимерных материалов наночастицами, которые

стабилизированы различными высокомолекулярными соединениями (ПВС, альгинат натрия, желатин). Несмотря на большую эффективность синтеза НЧ с применением ПВС и альгината натрия, по сравнению с желатином, проводилась ли оценка экономической целесообразности применения этих полимеров? Какова экологическая безопасность процесса в целом?

4. Вопрос, касающийся токсичности наночастиц меди, серебра, медь/серебро, или материалов, модифицированных этими НЧ при длительном использовании. Проводились ли исследования по установлению зависимости токсичности НЧ металлов, или модифицированных ими материалов, в зависимости от времени?

5. Несколько необычно, что вместо характеристики реактива – степень чистоты и производитель, приводится ГОСТ, что создает определенные трудности, поскольку на поиск соответствующих ГОСТов требуется время.

6. Хотя в тексте встречаются опечатки, например, на стр. 39 должен быть рис. 12, а не 13, термин пики лучше заменить на полосу поглощения (стр. 40, 85, 211-214); альгинат натрия имеет гидроксильные группы в своей структуре, которые способствуют восстановлению катионов металлов до наночастиц (стр. 85-86), точнее было бы – способствуют восстановлению катионов металлов до атомарного состояния.

7. «Полимерный слой ПВС играет роль диффузионного барьера, который предотвращает агрегацию наночастиц» (стр. 85) и на этой же странице (последний абзац) – альгинат натрия играет роль диффузионного барьера. О каком полимерном слое ПВС идет речь? Что такое диффузионный барьер?

Указанные замечания не являются критическими, не влияют на научную и практическую значимость работы и положительное впечатление о работе в целом.

Заключение

Диссертационная работа Екатерины Викторовны Кудрявцевой на тему «Модификация полимерных материалов бикомпонентными наночастицами металлов» является законченным и актуальным научным исследованием, которое соответствует всем требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям. Полученные результаты вносят существенный вклад в развитие технологии модификации полимеров, а также открывают новые возможности для практического применения этих материалов в промышленности и медицине.

Диссертация Кудрявцевой представляет собой важное и перспективное исследование, и я рекомендую ее к защите с присуждением автору ученой степени кандидата химических наук.

Диссертационная работа Кудрявцевой Екатерины Викторовны «Модификация полимерных материалов бикомпонентными наночастицами металлов» 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 бикомпонентными наночастицами металлов и использованию их в качестве антимикробных волокнистых и пленочных материалов, имеющие существенное значение для развития страны. Автор диссертации, 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

Хижняк Светлана Дмитриевна,
кандидат химических наук (02.00.04 Физическая химия),
доцент кафедры физической химии
ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет»
Телефон: (4822) 58-05-22 (доб. 138)
E-mail: Khizhnyak.SD@tversu.ru
sveta_khizhnyak@mail.ru

«29» октября 2024 г.

Контактная информация:

ФГБОУ ВО "Тверской государственный университет", 170100, г. Тверь, ул.
Желябова, 33
Тел. +7 (4822) 34-24-52
<http://university.tversu.ru/>, e-mail: rector@tversu.ru

Подлинность подписи доцента кафедры физической химии Хижняк С.Д.
удостоверяю:

«30» октября 2024 г.