

УТВЕРЖДАЮ»

Ректор ФГБОУ ВО «Ивановский
государственный химико-технологический
университет»

___ Н.Е. Гордина

» Октябрь 2024 г.

ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

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

Актуальность диссертационной работы

Диссертационное исследование направлено на решение научной задачи модификации волокно- и пленкообразующих полимерных материалов бикомпонентными наночастицами металлов с целью придания им антимикробных и противовирусных свойств широкого спектра действия. Решение поставленной задачи является важным в связи с тем, что полимерные материалы как натурального, так и химического происхождения являются средой для переноса и роста патогенных микроорганизмов, в том числе бактерий, плесневых грибов и вирусов. Существующие на рынке антимикробные агенты обычно воздействуют на 5-10 видов микроорганизмов, поэтому разработка противомикробного препарата широкого спектра действия является актуальной.

Научная новизна работы

Научная новизна диссертационной работы состоит в разработке:

- способа получения стабильных коллоидных растворов, содержащих бикомпонентные наночастицы, путем восстановления ионов металлов из растворов их солей электронодонорными функциональными группами полимерного стабилизатора и за счет разности окислительных потенциалов (E_0) пар Ag^+/Ag^0 (+0,7994 В) и Cu^{2+}/Cu^0 (+0,3450 В);

- способа модификации полимерных материалов натурального и химического происхождения бикомпонентными наночастицами непосредственно в структуре и на поверхности полимера путем восстановления электронодонорными функциональными группами полимера и за счет разности окислительных потенциалов (E_0) пар Ag^+/Ag^0 и Cu^{2+}/Cu^0 , Ag^+/Ag^0 и Fe^{2+}/Fe^0 ($-0,440$ В).

Автором предложен механизм образования и фиксации биметаллических наночастиц Cu-Ag и Fe-Ag в волокнистых и пленочных полимерных материалах на основе целлюлозы, полипептидов, полиамидов, полиэфиров.

Теоретическая и практическая значимость

Теоретическая значимость работы заключается в обосновании механизма образования и фиксации наночастиц в полимерных материалах в процессе модификации и определении кинетических закономерностей процесса синтеза бикомпонентных наночастиц медь-серебро в растворе.

Практическая значимость работы заключается в разработке способа и определении наиболее благоприятных условий синтеза биметаллических наночастиц в растворах и модификации полимерных материалов.

Рекомендации к практическому применению

Автором исследованы качественные характеристики поверхности модифицированных субстратов и установлен колористический эффект полимерных материалов (цвета от золотисто-желтого до темно-коричневого), обусловленный поверхностным плазмонным резонансом наночастиц, что позволит использовать такие материалы в дизайне интерьера, одежды и в отдельных случаях исключить операцию крашения, что положительно скажется на снижении нагрузки и сохранении окружающей среды.

Разработанный автором способ модификации полимерных материалов может найти применение в производстве текстильных изделий медицинского назначения, в том числе постельного белья для больниц, масок, медицинской одежды, хирургических перчаток и бинтов; нижнего белья, чулочно-носочных изделий, спортивной одежды, обивки мебели в поездах дальнего следования и самолетах, а также для создания антибактериальной биоразлагаемой упаковки и др.

Личный вклад автора

Основной объем диссертационного исследования (обзор литературных источников, постановка задач работы, проведение экспериментов и анализ

экспериментальных данных, обобщение полученных результатов и формулировка выводов) осуществлялся лично Кудрявцевой Е.В. при поддержке научного руководителя.

Степень достоверности и апробация результатов

Степень достоверности диссертационного исследования подтверждается широким анализом отечественных и зарубежных литературных источников, использованием современных химических, физических и биологических методов исследования и приборной техники (спектрофотометрия и спектроколориметрия, ИК-Фурье и КР-спектроскопия, микроскопия, энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия и рентгеновское картирование элементного состава, рентгеноструктурный анализ), согласованностью результатов, полученных различными методами.

Техническая новизна подтверждена патентом РФ № 2776057 от 13.07.2022 на изобретение «Способ получения антимикробного серебросодержащего материала».

По результатам каждого этапа исследования автор имеет публикации в изданиях, входящих в международную базу данных Scopus и рекомендованных перечнем ВАК РФ, соответствующего профиля. Диссертационная работа структурирована внутренней логикой, содержит совокупность новых научных результатов и положений, выносимых автором на защиту.

Основное содержание и общая характеристика диссертационной работы

Диссертационная работа Кудрявцевой Е.В. состоит из введения, 4-х глав, в которых представлены обзор литературных данных, характеристика объектов и методов исследования, экспериментальная и технологическая части, основных выводов и списка использованной литературы. Диссертационная работа изложена на 228 страницах и включает 30 таблиц, 104 рисунка, 4 приложения. Список используемой литературы состоит из 156 источников.

Во введении обоснована актуальность темы диссертационного исследования, сформулированы цель и задачи, научная новизна, теоретическая и практическая значимость, методология и методы исследования, достоверность и обоснованность результатов, положения, выдвигаемые на защиту, личный вклад соискателя, апробация работы и публикации.

В первой главе приведен обзор антимикробных свойств наночастиц меди, серебра и железа, их применения в различных областях, физико-химических механизмов формирования и роста наночастиц, а также способов получения наночастиц и нанесения их на полимерные материалы.

Во второй главе представлена характеристика объектов и методов диссертационного исследования. При выполнении экспериментов автор использовал полимерные материалы натурального и химического происхождения, а именно: хлопчатобумажные, льняные, конопляные, гидратцеллюлозные вязкие, шерстяные, шелковые, полиамидные, полиэфирные волокнистые материалы, полиамидную и целлофановую пленки, поливиниловый спирт (ПВС), альгинат натрия (манутекс RS), желатин.

В третьей главе (экспериментальной части диссертации) приведены результаты исследований. *Раздел 3.1* посвящен получению коллоидных растворов моно- и бикомпонентных наночастиц с использованием полимерных стабилизаторов. Полученные растворы наночастиц с размерами 1,6–2,3 нм сохраняют агрегативную устойчивость в течение 24 мес.

Раздел 3.2 посвящен получению бикомпонентных наночастиц металлов непосредственно в структуре полимерных материалов на основе целлюлозы, полипептидов, полиамидов, восстановления катионов металлов из растворов их солей до нульвалентной формы за счет разности окислительных потенциалов (E_0) Ag^+/Ag^0 и Cu^{2+}/Cu^0 и функциональными группами материала, которые имеют восстановительный характер. С использованием спектрофотометрии, энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии и рентгенодифракционного анализа установлены особенности структуры бикомпонентных наночастиц Cu-Ag: оболочка состоит из нульвалентного серебра и ядро – из меди. Автором предложен механизм образования и фиксации бикомпонентных наночастиц медь-серебро в структуре и на поверхности полимерных материалов. С использованием ИК-Фурье и КР-спектроскопии доказано образование химических связей при взаимодействии катионов металлов с функциональными группами субстрата ($-COOH$, $-OH$, $-NH_2$, $-CO-NH-$, $-S-S-$).

Приведены результаты исследований модифицированных материалов на стойкость к воздействию плесневых грибов *Penicillium chrysogenum*, а также на бактерицидное действие в отношении широкого спектра штаммов бактерий, вызывающих внутрибольничные инфекции, а именно: *Escherichia coli*, *Staphylococcus aureus*, *Acinetobacter baumannii*, *Pseudomonas aeruginosa*, *Klebsiella pneumoniae*, *Enterococcus faecalis*, *Enterobacter aerogenes*,

противовирусное действие в отношении вирусов гриппа *A/PuertoRico/8/34 (H1N1)* и Коксаки *B3*.

В четвертой главе диссертации предложено оборудование для модификации волокнистых и пленочных полимерных материалов биметаллическими наночастицами.

В приложениях к диссертации содержатся результаты проверки устойчивости окраски модифицированных тканей к стиркам, данные по изменению ИК-спектров образцов полимерных материалов в результате модификации, акты опытно-производственных испытаний разработанной технологии, отчет о проведении испытаний цитотоксичности модифицированных образцов.

Положения исследования, выносимые на защиту, и выводы диссертации обоснованы, согласованы, логически следуют из полученных результатов экспериментальных исследований и не противоречат современным научным представлениям в области химии полимеров.

Диссертация написана логично, научным языком. Автореферат и основные публикации полностью отражают содержание и основные положения диссертационного исследования. В то же время, при анализе диссертации возникает ряд вопросов и технических замечаний.

Вопросы и замечания по работе

По представленной диссертационной работе и автореферату имеются следующие вопросы:

1) с точки зрения общей логики повествования работа выглядит логичной и законченной. Однако несколько выбивается часть исследования, направленная на синтез наночастиц, содержащих в составе железо. Чем обусловлен выбор железа для модификации полимерных материалов?

2) большая часть исследования посвящена подбору соотношения прекурсоров синтеза биметаллических частиц, их стабилизаторов и интенсификаторов процесса синтеза. При этом не обозначена роль температурного воздействия на размер частиц и скорость синтеза. На основании чего была выбрана температура 95 ± 5 °C?

3) вызывает неподдельный интерес приведенная структура биметаллических частиц Cu/Ag и механизм их взаимодействия с различными полимерными субстратами. В тексте диссертационного исследования выдвинуто предположение об образовании координационных связей, т.е. связей, образованных по донорно-акцепторному механизму. В связи с этим конкретизируйте, что выступает в роли донора, а что акцептора? Какая роль в этом взаимодействии у частиц ядра – частиц Cu?

4) продолжая эту тему, хочется также поинтересоваться возможно ли при используемых соотношениях прекурсоров присутствие в коллоидных системах и непосредственно на полимерных подложках монокомпонентных частиц серебра?

5) в 4 главе приводится оборудование, рекомендуемое для модификации выбранных полимерных материалов, а также перечень изделий, для пошива которых эти функциональные системы могут быть предназначены. Такой широкий охват областей применения подразумевает проведение и других испытаний, не представленных в работе. Например, проводили ли оценку воздухо-, паропроницаемости материалов, оценивали ли их жесткость и несминаемость?

Отдельно хочется отметить ряд технических ошибок и замечаний:

1) в работе был представлен большой объем данных, касающихся изучению изменения прочностных свойств модифицированных полимерных материалов, в частности, устойчивость образцов к микробиологическому разрушению. Приведенные данные не вызывают сомнения в их достоверности. При этом значения разрывной нагрузки материалов целесообразно приводить в общепринятой системе СИ, т.е. в единицах силы – Н;

2) При изучении диссертационного исследования нет ощущения большого теоретического задела проведенной работы. Имея достаточно большое количество научных публикаций по теме исследования, в 3 главе автор не ссылается на свои собственные работы;

3) Несколько замечаний по автореферату. В описании раздела 3.1 написано о получении моно- и биметаллических частиц серебра и меди. По факту в работе не приведено получение монометаллических частиц серебра. Раздел 3.2 не посвящен модификации полимерных материалов за счет восстановления катионов железа. В тексте автореферата отсутствует экспериментальная часть по получению биметаллических частиц железо/серебро. В списке работ автора присутствуют одинаковые публикации (№4 и №12).

Высказанные замечания не снижают общую положительную оценку диссертационной работы и ее научно-практическую значимость.

Заключение

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.

Диссертация обсуждена, и отзыв на диссертацию утвержден на расширенном заседании кафедры химической технологии волокнистых материалов (протокол 4 от 17.10.2024 г.).

Отзыв составлен:

Профессор кафедры химической технологии
волокнистых материалов ФГБОУ ВО
«ИГХТУ», доктор технических наук, доцент
ФГБОУ ВО «Ивановский государственный
химико-технологический университет»
тел.+79203481379;
e-mail: elvladimirtseva@mail.ru

17» октября 2024 г.

Владимирцева Елена Львовна

Подпись заверяю:

Ученый секретарь, к.э.н, доцент

Хомякова А.А.

Сведения об организации:

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Ивановский государственный химико-технологический университет».

Адрес: 153000, Центральный федеральный округ, Ивановская область, г.

Иваново, пр. Шереметевский, 7

телефон: +7 (4932) 32-92-41

e-mail: rector@isuct.ru