

## **ОТЗЫВ**

официального оппонента на диссертационную работу

**Кротиковой Ольги Алексеевны**

**«Комплексы полиэлектролитов с частицами галогенидов серебра. Закономерности образования, свойства, перспективы применения»**,  
представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук  
по специальности 02.00.06 – высокомолекулярные соединения

### **Актуальность темы диссертации**

Разработка методов синтеза наноматериалов на основе полимерной матрицы с наночастицами твердой дисперсной фазы является перспективным научным направлением, а композиты полимеров с наночастицами находят широкое применение в качестве высокоселективных катализаторов, мембран, сенсоров, материалов с нелинейно-оптическими, фотолюминесцентными и электрическими свойствами, материалов для медицины и биотехнологии. Часто уникальные свойства таких композитов определяются именно свойствами твердой дисперсной фазы – чем меньше размеры частиц и уже распределение их по размерам, тем, как правило, сильнее выражены специальные свойства композита. Поэтому разработка методов получения нанокомпозитов на основе полимеров и наночастиц с малыми размерами и узкой дисперсностью является актуальной научной задачей.

Таким образом, диссертационная работа Кротиковой О.А., направленная на исследование влияния использования комплексов полиэлектролитов с ионами серебра в качестве прекурсоров на размер и распределение по размерам частиц галогенидов серебра, и получение нанокомпозитов с улучшенными свойствами, является, несомненно, актуальной.

### **Новизна проведенных исследований и полученных результатов**

К наиболее существенным научным результатам работы следует отнести следующее:

1. Впервые установлено, что использование комплексов полиэлектролитов с ионами  $Ag^+$  в качестве прекурсоров в процессе синтеза твердой фазы методом химической конденсации позволяет получать композиты полиэлектролитов с наночастицами  $AgI$  с узким распределением частиц по размерам.

2. Исследованы закономерности комплексообразования полиакриловой

кислоты (ПАК) и полиэтиленimina (ПЭИ) с ионами серебра в водных растворах, определены предельные составы комплексов, константы их диссоциации, принципы образования комплексов.

3. Проведено сравнение двух способов получения наночастиц йодида серебра в присутствии полиэлектролитов: в случае, когда ион серебра образует комплекс с макромолекулой ПЭ, и в случае, когда ионы серебра равномерно распределены в объеме раствора. Определены размерные характеристики получаемых частиц.

4. Выявлено, что композит ПЭИ-AgI, полученный с использованием в качестве прекурсора комплекса ПЭИ-Ag<sup>+</sup>, обладает бактерицидной активностью в отношении как грамположительных, так и грамотрицательных бактерий, а также фунгицидной активностью в отношении дрожжеподобных грибов рода *Candida*. Эффективность антибактериального действия композита ПЭИ-AgI, полученного с использованием комплекса ПЭИ-Ag<sup>+</sup> в качестве прекурсора, сравнима с эффективностью коммерческого препарата «Сиалор» при одинаковой концентрации активного компонента Ag<sup>+</sup>.

#### **Достоверность научных положений, выводов и рекомендаций**

Достоверность полученных в работе результатов подтверждается применением современных надёжных физико-химических методов исследований и взаимной согласованностью полученных экспериментальных данных. Основные результаты работы опубликованы в ведущих рецензируемых журналах, апробированы и обсуждены на конференциях различного уровня.

Таким образом, достоверность научных положений, выводов и рекомендаций сомнений не вызывает.

#### **Значимость результатов, полученных в диссертации, для науки и практики**

Выполненная работа вносит значительный вклад в развитие теоретических закономерностей псевдоматричного синтеза частиц твердой фазы в присутствии полимеров. Полученные в работе результаты можно использовать в организациях, занимающихся получением, исследованием и производством полимерных материалов, а именно в Московском государственном университете им. М.В. Ломоносова, Национальном исследовательском Нижегородском государственном университете им. Н.И. Лобачевского, Российском химико-технологическом университете им. Д.И. Менделеева, а также в Федеральных государственных бюджетных учреждениях науки:

Институте синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова Российской академии наук, Институте высокомолекулярных соединений Российской академии наук.

### **Общая характеристика диссертационной работы**

Диссертация является систематическим исследованием, выполненным на высоком экспериментальном уровне и состоит из введения, трех глав, заключения, библиографического списка, содержащего 182 наименования, и приложения. Работа изложена на 137 страницах, включает 40 рисунков и 19 таблиц.

Во **введении** обоснована актуальность темы диссертации, определена цель и сформулированы задачи исследования, приведена краткая характеристика работы.

В **первой** главе проведен анализ литературных данных, посвященных закономерностям синтеза нанокompозитов полимеров с частицами твердой фазы, рассмотрены основные методы синтеза лиофобных дисперсных систем, закономерности адсорбции полимеров на твердой поверхности, особенности механизма псевдоматричного синтеза частиц в присутствии полимеров, а также основные области применения таких нанокompозитов, дано обоснование выбора объектов исследований.

**Вторая** глава является основной в диссертации, в ней представлены результаты исследований и проведен их анализ.

В первом разделе второй главы «Закономерности комплексообразования ионов серебра с полиэлектролитами в водных растворах» приведены результаты потенциометрических исследований взаимодействия полиэлектролитов с ионами серебра и показано, что ионы  $\text{Ag}^+$  взаимодействуют только с диссоциированной формой ПАК или с непротонированными аминогруппами ПЭИ, следовательно, возможно использование рН среды в качестве фактора эффективного контроля процесса комплексообразования в широком интервале соотношений реагентов.

Во втором разделе «Изучение влияния рН растворов на размерные характеристики макромолекулярных клубков полиэлектролитов и их комплексов с ионами серебра» приведены результаты исследования вязкости растворов полиэлектролитов при различных значениях рН среды, а также размеры макромолекулярных клубков полиэлектролитов и их комплексов с ионами серебра, полученные из вискозиметрических исследований и данных динамического светорассеяния.

Третий раздел «Исследование закономерностей взаимодействия

полиэлектролитов с твердой поверхностью галогенидов серебра» посвящен исследованию процесса адсорбции полиакриловой кислоты и полиэтиленimina на поверхности осадка галогенидов серебра. Показано, что среди всех исследованных систем наибольшую устойчивость к фотовосстановлению продемонстрировали комплексы с участием AgI.

В четвертом разделе «Исследование влияния использования комплексов полиэлектролит-Ag<sup>+</sup> на размерные характеристики наночастиц AgI методом просвечивающей электронной микроскопии» приведены результаты сравнения размеров и распределения по размерам частиц йодида серебра, полученных двумя способами: когда образование и рост наночастиц галогенида серебра происходит преимущественно внутри макромолекулярных клубков и когда формирование наночастиц происходит в объеме раствора. Синтез частиц AgI первым способом позволил получить малые частицы AgI с более узким распределением по размерам, чем частицы, которые получались по второму способу. Существенное различие в распределении частиц по размерам сохранялось даже при высоких концентрациях полимера близких к кроссоверу.

Пятый раздел «Оценка возможности практического применения композита ПЭИ-AgI в качестве препарата с бактерицидными свойствами» посвящен результатам исследования бактерицидных свойств нанокompозитов ПЭИ-AgI, полученных с использованием комплекса ПЭИ-Ag<sup>+</sup> в качестве прекурсора и при равномерном распределении ионов Ag<sup>+</sup> в растворе, и их компонентов. Проведено сравнение бактерицидной активности нанокompозита ПЭИ-AgI, полученного с использованием комплекса ПЭИ-Ag<sup>+</sup> в качестве прекурсора, и фармацевтического препарата «Сиалор». Также представлены результаты испытания активности препарата ПЭИ-AgI, полученного с использованием комплекса ПЭИ-Ag<sup>+</sup> в качестве прекурсора, на ряде культур, включая кишечную палочку, золотистый стафилококк и дрожжеподобный грибок рода *Candida*, выполненные на базе Волгоградского научно-исследовательского противочумного института.

В **третьей** главе описаны характеристики применяемых исходных веществ, методики синтеза и исследования физико-химических свойств комплексов ПЭ с ионами серебра и с частицами галогенидов серебра.

В **заклучении** представлены основные выводы диссертационного исследования.

## Общие замечания по диссертационной работе

1. В результате исследования закономерностей взаимодействия полиэлектролитов с ионами серебра автором была получена обратная зависимость показателя константы диссоциации  $pK_{\text{дис}}$  комплекса ПАК- $\text{Ag}^+$  от степени диссоциации, не характерная для полиэлектролитов. К сожалению, автор не указывает, чем объясняется такой характер наклона прямой зависимости показателя константы диссоциации комплекса ПАК- $\text{Ag}^+$ .

2. В работе отмечена зависимость размера и распределения по размерам получаемых частиц галогенидов серебра от объемной доли, занимаемой макромолекулярными клубками полиэлектролитов в растворе. К сожалению, автор не исследует зависимость размера и распределения по размерам частиц, получаемых в присутствии одного и того же полиэлектролита, от его молекулярной массы, мотивируя это тем, что «...процессом получения АК сложно управлять и получение полимеров с низкой степенью полимеризации вызывает большие трудности». В действительности, успехи в области псевдоживой радикальной полимеризации, в частности, полимеризации с обратимой передачей цепи по механизму полисоединения-фрагментации (RAFT-полимеризация), позволяют эту проблему решить.

3. В таблице 2.5 на странице 90 диссертации определяется средний диаметр зон угнетения роста бактерий *E.coli* композитом ПЭИ- $\text{AgI}$ . Однако, значение диаметра зоны задержки роста пробы №1 (22.7 мм) существенно отличается от значений в пробе №2 и 3. Насколько корректно такое усреднение?

4. Работа не свободна от опечаток, например, на рис. 2.5-2.7 по оси абсцисс и в подписи указаны разные кислоты. На этих же рисунках ион  $\text{H}^+$  называется ионом гидроксония. На стр. 41 и 70 указаны разные значения произведения растворимости для одних и тех же галогенидов серебра.

Однако указанные замечания не снижают научную значимость полученных диссертантом результатов и не влияют на положительную оценку работы.

В целом диссертационная работа Кротиковой Ольги Алексеевны «Комплексы полиэлектролитов с частицами галогенидов серебра. Закономерности образования, свойства, перспективы применения» представляет собой завершённое систематическое исследование, в котором впервые исследовано влияние использования комплексов полиэлектролитов с ионами серебра в качестве прекурсоров на размер и распределение по размерам частиц галогенидов серебра, а также получены наноккомпозиты с улучшенными свойствами. Результаты и выводы диссертации достоверны, научная новизна и

практическая значимость очевидны, результаты работы опубликованы в профильных журналах (7 статей в рецензируемых изданиях, рекомендуемых ВАК) и апробированы на многочисленных конференциях, автореферат полностью отвечает содержанию диссертации.

На основании изложенного, диссертационная работа Кротиковой Ольги Алексеевны по своей **актуальности, научной и практической значимости** соответствует требованиям п. 9-14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842, предъявляемым к кандидатским диссертациям, а ее автор, безусловно, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.06 – высокомолекулярные соединения.

Официальный оппонент

доктор химических наук (02.00.06 – высокомолекулярные соединения), доцент, заведующий кафедрой высокомолекулярных соединений и коллоидной химии химического факультета федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского»



Зайцев Сергей Дмитриевич

1 июня 2017 г.

603950, г. Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского»

Телефон: (831) 4623235

E-mail: [szay@inbox.ru](mailto:szay@inbox.ru)

