

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА Д 005.020.01
на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки
Института химии Дальневосточного отделения Российской академии наук
по диссертации на соискание ученой степени кандидата наук

аттестационное дело № _____
решение диссертационного совета от 26 октября 2017 г., № 9

о присуждении Силантьеву Владимиру Евгеньевичу, гражданину РФ, учёной степени кандидата химических наук.

Диссертация Силантьева В.Е. *«Бионанокмозиты хитозана с наноразмерными частицами, получаемые методом регулируемой самоорганизации»* в виде рукописи по специальности 02.00.04 — физическая химия принята к защите 20 июля 2017 г. (протокол № 6) диссертационным советом Д 005.020.01 на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института химии Дальневосточного отделения Российской академии наук (ФАНО России), 690022 г. Владивосток, пр. 100-летия Владивостока, 159, приказ № 105/нк от 11 апреля 2012 г.

Соискатель СИЛАНТЬЕВ Владимир Евгеньевич, 1988 года рождения, гражданин России, в 2010 г. окончил государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Дальневосточный государственный университет» по специальности «Основные процессы химических производств и химическая кибернетика».

С 2010 по 2013 гг. соискатель обучался в очной аспирантуре Института химии Дальневосточного отделения Российской академии наук по специальности 02.00.04 — физическая химия. Работает младшим научным сотрудником в лаборатории коллоидных систем и межфазных процессов Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института химии Дальневосточного отделения Российской академии наук, ведомственная принадлежность ФАНО России.

Диссертация выполнена в лаборатории коллоидных систем и межфазных процессов Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института химии Дальневосточного отделения Российской академии наук (ФАНО России).

Научный руководитель — чл.-корр. РАН, доктор химических наук ЩИПУНОВ Юрий Анатольевич, главный научный сотрудник лаборатории коллоидных систем и межфазных процессов Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института химии Дальневосточного отделения Российской академии наук.

Официальные оппоненты:

1. ЯКИМАНСКИЙ Александр Вадимович, гражданин РФ, доктор химических наук (02.00.06 — высокомолекулярные соединения), зам. директора, заведующий лабораторией полимерных наноматериалов и композиций для оптических сред, ФГБУН Институт высокомолекулярных соединений РАН (г. Санкт-Петербург);

2. КУСАЙКИН Михаил Игоревич, гражданин РФ, кандидат биологических наук (03.01.04 — биохимия), доцент, лаборатория химии ферментов, руководитель группы, ФГБУН Тихоокеанский институт биоорганической химии им. Г.Б. Елякова Дальневосточного отделения Российской академии наук (г. Владивосток), дали положительные отзывы на диссертацию.

Ведущая организация — Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова», химический факультет, кафедра медицинской химии и тонкого органического синтеза, г. Москва, в своем положительном заключении, подписанном ФЕДЯНИНЫМ Андреем Анатольевичем, проректором МГУ, и ЛУНИНЫМ Валерием Васильевичем, деканом химического факультета МГУ, академиком РАН, профессором, указала, что диссертационная работа Силантьева В.Е. выполнена на высоком научном уровне, представляет собой законченную научно-квалификационную работу, теоретические и практические аспекты которой хорошо обоснованы и внесут существенный вклад в разработку общей методологии получения бионанокompозитов с заданными свойствами на основе хитозана. Автореферат хорошо передает особенности и содержание сделанных разработок. Актуальность, новизна и практическая значимость полученных результатов позволяют утверждать, что представленная диссертационная работа удовлетворяет всем требованиям Постановления Правительства Российской Федерации о порядке присуждения учёных степеней от 24.09.2013 г. № 842, предъявляемым к кандидатским диссертациям, а её автор, Силантьев Владимир Евгеньевич, заслуживает присуждения ему учёной степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 — «физическая химия».

Соискатель имеет 36 опубликованных работ; по теме диссертации опубликовано 24 научных работы, в том числе 4 статьи — в изданиях, рекомендованных ВАК.

Наиболее значимые научные работы по теме диссертации:

1. Shchipunov Y., Ivanova N., Silant'ev V. Bionanocomposites formed by in situ charged chitosan with clay // Green Chem. 2009. V. 11. P. 1758–1761.
2. Щипунов Ю.А., Силантьев В.Е., Постнова И.В. Самоорганизация в системе хитозан-наночастицы глины, регулируемые зарядом макромолекул полисахарида. 1. Гидрогели // Коллоидный журнал. 2012. том 74, № 5. С. 654–662.
3. Щипунов Ю.А., Сарин С.А., Силантьев В.Е., Постнова И.В. Самоорганизация в системе хитозан-наночастицы глины, регулируемые зарядом макромолекул полисахарида. 2. Плёнки // Коллоидный журнал. 2012. том 74, № 5. С. 663–672.
4. Postnova I., Sarin S., Silant'ev V., Ha C.-S., Shchipunov Y. Chitosan bionanocomposites prepared in the self-organized regime // Pure Appl. Chem. 2015. V. 87, I. 8. P. 793–803.

На автореферат поступило 4 отзыва. Отзывы поступили от:

1. д.х.н. Велешко А.Н. — начальника научно-технического отдела, Федерального государственного бюджетного учреждения «Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт»;
2. к.х.н. Горшковой М.Ю. — ведущего научного сотрудника лаборатории «Химия полиэлектролитов и биомедицинских полимеров» Федерального государственного бюджетного учреждения науки Ордена Трудового Красного Знамени Института нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева;
3. д.х.н., проф. Маркина А.В. — заведующего кафедрой физической химии химического факультета Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского»;
д.х.н., проф. Смирновой Л.А. — профессора кафедры высокомолекулярных соединений и коллоидной химии химического факультета Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского»;
4. к.б.н. Хайруллина Р.З. — доцента кафедры промышленной безопасности Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Казанский национальный исследовательский технологический университет».

Все отзывы положительные. В них отмечается актуальность, обоснованность и достоверность защищаемых положений, высокий уровень научных результатов. В отзыве д.х.н. Велешко А.Н. отмечается, что «в результате выполнения исследований автором предложен и разработан новый универсальный метод формирования бионанокompозитных гидрогелей и плёнок хитозана с отрицательно заряженными наночастицами, проведены систематические исследования нано/микроразмерной структуры и свойств изготовленных бионанокompозитов совокупностью современных физико-химических методов, установлены основные закономерности и механизм формирования бионанокompозитных гидрогелей и плёнок по разработанному методу, показано, что структурная упорядоченность в наибольшей степени выражена в области стехиометрического соотношения противоположно заряженных хитозана и наночастиц, в которой имеются наиболее сильные электростатические взаимодействия». В отзыве к.б.н. Хайруллина Р.З. говорится о том, что «разработан ... метод ..., не имеющий аналога, который исключил фазовое расслоение, вызванное ассоциацией за счёт кооперативных электростатических взаимодействий, позволивший впервые изготовить гомогенные гидрогелевые бионанокompозиты.» В отзыве к.х.н. Горшковой М.Ю. отмечено, что «несомненный практический интерес представляет возможность использования плёнок, полученных предложенным методом из хитозана с наночастицами глины, для длительного хранения продуктов питания, продемонстрированная на примере увеличения срока хранения яблок, поверхность которых

была обработана такими бионаноккомпозитами». В совместном отзыве *д.х.н., проф. Маркина А.В.* и *д.х.н., проф. Смирновой Л.А.* отмечается, что «несомненная научная значимость работы заключается также в термодинамическом подходе к созданию гелей с равномерным распределением наночастиц в их объёме», а, кроме того, «это одна из немногих работ во всей научной литературе, отражающей формирование гелей хитозана, где их получение анализируется с позиций физико-химического анализа диаграмм фазового состояния. Плёночные материалы характеризуются высокой прочностью и влагопоглощением, которые регулируются составом композита».

В отзывах на автореферат имеются замечания и вопросы:

1. отзыв д.х.н. Велешко А.Н.: «...методом, предложенным автором, не удаётся сформировать композитные материалы с высоким содержанием неорганических наночастиц. Подобные соединения могли бы найти применение при извлечении редких, цветных и радиоактивных металлов, но для количественного выделения этих элементов требуются сорбенты с более высокой степенью модифицирования 10–30 %»;
2. отзыв к.х.н. Горшковой М.Ю.: «В основе разработанного Силантьевым В.Е. метода лежит оригинальный приём — введение в реакционную смесь D-глюконо- δ -лактона, медленный гидролиз которого обеспечивал закисление среды, и, таким образом, постепенное заряджение хитозана. К сожалению, экспериментальных данных, описывающих этот процесс, в автореферате не приведено»;
3. отзыв д.х.н., проф. Маркина А.В. и д.х.н., проф. Смирновой Л.А.: «В автореферате отсутствуют характеристики исходных веществ — наночастиц и хитозана (молекулярной массы и степени деацетилирования). ... Ограничены данные по результатам с углеродными нанотрубками и полистирольными наночастицами латекса, заявленными во второй главе как объекты исследования. Не вполне понятно, что имеет автор в виду, когда говорит (стр. 10): «...сохранение кристалличности СП и ХТ в плёнках...», — ведь плёнки формируются из гелей, когда хитозан перешёл в раствор?»;
4. в отзыве Хайруллина Р.З. замечаний нет.

Выбор официальных оппонентов и ведущей организации обоснован тем, что предложенные специалисты обладают высокой квалификацией в области химии полисахаридов, а также получения, исследования и применения композитных материалов, в том числе на основе биополимеров.

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:

1. Разработан и предложен новый универсальный метод формирования бионаноккомпозитных гидрогелей и плёнок хитозана с отрицательно заряженными наночастицами различной природы, геометрии и поверхностного заряда, осуществляемый в режиме регулируемого заряджения полисахарида при комнатной температуре, не требующего химической модификации и химической сшивки. Показана примени-

мость метода для систем с микрочастицами полистирольного латекса с карбоксильными группами.

2. Установлены закономерности и механизмы формирования бионанокompозитных гидрогелей и плёнок по разработанному методу, осуществляемому в режиме самоорганизации, в ходе которой образуются иерархически организованные структуры: трёхмерная сетка из фибрилл в объёме гидрогелей и слоистые пластины наноразмерной толщины в плёнках. Показано, что структурная упорядоченность в наибольшей степени выражена в области стехиометрического соотношения противоположно заряженных хитозана и наночастиц, в которой наблюдаются наиболее сильные электростатические взаимодействия.

Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что экспериментальные результаты диссертационной работы вносят существенный вклад в разработку общих принципов получения бионанокompозитов с заданными свойствами на основе хитозана и расширяют теоретические представления о механизме их формирования в режиме самоорганизации.

Значение полученных соискателем результатов исследования для практики состоит в том, что:

1. Разработан новый универсальный метод формирования гидрогелей хитозана с наночастицами, исключаящий фазовое расслоение, вызванное ассоциацией за счёт кооперативных электростатических взаимодействий. С его помощью впервые изготовлены однородные гидрогелевые бионанокompозиты.

2. Получены однородные плёнки хитозана с наночастицами в режиме самоорганизации. Определены условия формирования максимально устойчивых, механически прочных и термостабильных структур.

3. Показана применимость гидрогелей из хитозана с наночастицами глины для создания защитной плёнки на поверхности фруктов и овощей, способствующей их сохранению на протяжении длительного времени.

Достоверность полученных результатов обеспечена применением совокупности взаимодополняющих физико-химических методов исследования, таких как сканирующая электронная микроскопия (СЭМ), просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ), рентгенофазовый анализ (РФА), малоугловое рентгеновское рассеяние (МУРР), термогравиметрический анализ, инфракрасная спектроскопия, реология, растяжение до разрыва плёнок, исследование степени набухания, а также бактерицидной активности диско-диффузионным методом, воспроизводимостью экспериментальных результатов, соответствием сделанных в работе выводов современным представлениям о механизмах формирования, структурах и свойствах бионанокompозитных материалов.

Личный вклад соискателя заключается в получении бионанокompозитных плёнок и гидрогелей по методу регулируемой самоорганизации хитозана и наночастиц различной природы, формы и плотности поверхностного заряда. В ходе проводимых исследова-

дований автором лично выполнялись микроскопические измерения методами СЭМ и ПЭМ и исследованы механические свойства методами реологии и растяжения плёнок до разрыва всех образцов, обсуждаемых в работе. Проведена регистрация ИК-спектров, спектров РФА и МУРР, изучена устойчивость в воде, оценены термические свойства методами ДТА, ДТГА и ТГА, выполнена интерпретация полученных данных. Автором подобран литературный материал и выполнен анализ литературных данных по теме исследования, включающей методы формирования и свойства бионанокмозитов хитозана с наноразмерными частицами.

На заседании 26 октября 2017 г. диссертационный совет принял решение присудить Силантьеву Владимиру Евгеньевичу учёную степень кандидата химических наук.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 22 человек, из них 13 докторов наук по специальности физическая химия, 8 докторов наук по специальности неорганическая химия, участвовавших в заседании, из 25 человек, входящих в состав совета, проголосовали: «за» присуждение учёной степени — 22, «против» — 0, «недействительных бюллетеней» — 0.

Председатель диссертационного
совета Д 005.020.01
академик

Сергиенко Валентин Иванович

Учёный секретарь
диссертационного совета к.х.н.

Бровкина Ольга Владимировна

