

«УТВЕРЖДАЮ»

и.о. ректора федерального
государственного бюджетного
образовательного учреждения высшего
образования «Российский химико-
технологический университет имени
Д.И. Менделеева»

д.т.н., профессор И.В. Воротынцев



«28» мая 2024 г.

ОТЗЫВ

ведущей организации на диссертационную работу
Буинова Александра Станиславовича **«Получение биосовместимых
электропроводящих материалов на основе малослойного графена,
полилактида, коллагена и хитозана»**, представленную на соискание ученой
степени кандидата химических наук по специальности
1.4.7. «Высокомолекулярные соединения»

На сегодняшний день получение новых полимерных биосовместимых композиционных наноматериалов необходимо для удовлетворения как текущих, так и будущих потребностей развития технологий, поскольку они, объединяя в своем составе одновременно несколько компонентов, воплощают собой материалы, обладающие широким комплексом функциональных свойств, таких как высокие механические, электропроводящие, оптические и другие свойства. В частности, усовершенствованные нанокомпозиты, обладающие биосовместимостью и биоразлагаемостью, открывают возможности для создания надежных функциональных устройств, применяемых в самых разнообразных приложениях, начиная от создания гибкой электроники, экологичных упаковочных материалов и заканчивая получением биосенсоров и тканеинженерных конструкций.

В последние годы отмечается сравнительно высокий рост публикаций, посвященных получению и изучению биосовместимых композиционных материалов с улучшенными эксплуатационными характеристиками. Среди

широкого массива научных работ особенное внимание уделяется нанокompозитам, основу которых составляют полимерные матрицы хитозана, коллагена и полилактида, поскольку они являются наиболее доступными и возобновляемыми полимерами. Тогда как среди наполнителей особое внимание уделяется углеродным материалам в частности графену, поскольку его уникальная структура обеспечивает исключительные механические, электропроводящие, термические, газобарьерные и другие свойства.

Актуальность темы диссертационного исследования А.С. Буинова заключается в том, что комбинирование графена с биосовместимыми полимерными матрицами позволяет придать электропроводность, улучшить их механические характеристики, а также пролиферацию и жизнеспособность стволовых клеток, что определяет возможность применения таких композитов для получения электрохимических биосенсоров и электропроводящих тканеинженерных конструкций для нужд регенеративной медицины. Тем не менее, разработка таких материалов весьма затруднительна ввиду склонности к агрегации графена в большинстве растворителей, сложности совмещения наполнителя и полимерного связующего, что, в свою очередь, требует разработки новых эффективных способов получения нанокompозитов, а также поиска подходящего предшественника графена.

Диссертационная работа отвечает в полном объеме по структуре и содержанию научно-квалификационной работе на соискание ученой степени кандидата химических наук. Работа представлена на 125 страницах, состоит из введения, трех глав, включающих литературный обзор, экспериментальную часть, обсуждение результатов, заключение и список литературы (244 наименования). Текст диссертации включает 37 рисунков и 3 таблицы.

Анализ содержания работы.

Целью диссертационной работы А.С. Буинова является разработка биосовместимых электропроводящих графенсодержащих нанокompозитов на основе расширенного малослойного графита, хитозана, полилактида, коллагена и изучение их физико-механических и биомедицинских свойств.

Во введении обоснована актуальность темы исследования, сформулированы цель и задачи исследований, научная новизна, теоретическая и практическая значимость работы, основные положения, выносимые на защиту.

В первой главе в обзоре литературы уделяется большое внимание биополимерам, как синтетического, так и природного происхождения, а также получению нанокompозитов на их основе с различными наполнителями. На основании приведенных литературных источников сформулирован вывод о

перспективности получения биосовместимых композиционных наноматериалов в комбинации с графеновым наполнителем.

Во второй главе представлены объекты исследования и их основные характеристики. Детально описаны методики получения дисперсий графена в N-метил-2-пирролидоне и водной среде с использованием амфифильных стабилизаторов. Для проведения исследований были использованы УФ-спектроскопия, рентгенофазовый анализ (РФА), атомно-силовая (АСМ), сканирующая и просвечивающая электронные микроскопии (ПЭМ), термогравиметрия, дифференциально сканирующая калориметрия, динамический механический анализ, комплекс методов по определению цитотоксических и механических характеристик разработанных нанобиокомпозитов.

Третья глава диссертационной работы посвящена результатам исследований и их обсуждению. Обсуждение диссертационной работы разделено на 3 основные части. **В первой части третьей главы** подробно описывается получение пленочных образцов нанокомпозитов, состоящих из полилактида и графена. Показано, что для формирования пленочных композитов необходимо предварительно подвергнуть расширенный малослойный графит ультразвуковому диспергированию в N-метил-2-пирролидоне, при этом максимальная концентрация графена составляла 1 мг/мл, на достижение которой потребовалось до 2 часов ультразвуковой обработки. В качестве подтверждения наноразмерного характера образованных частиц диссертантом приводятся результаты АСМ и ПЭМ, по данным которых графеновые частицы состоят в среднем из 1-4 слоев, а величина их латерального размера варьирует от 200 нм до 2 мкм. На основе полученных дисперсий графена путем их совмещения с полилактидом и последующим удалением растворителя были получены нанокомпозитные пленки с содержанием графена 1 и 3 масс. %. Результаты РФА демонстрировали, что расширенный малослойный графит в процессе ультразвукового диспергирования был расщеплен до графена и не был подвержен агломерации в процессе формирования пленок. Для установления физико-механических характеристик пленок приведены результаты испытаний на одноосное растяжение, которые продемонстрировали увеличение разрывной прочности и уменьшение разрывного удлинения при добавлении графена. Также приводятся результаты, демонстрирующие, что полученные нанокомпозиты обладают электропроводностью, которая достигает до 9×10^{-1} См/См. Примечательно, что на основе композитов с 3%-ным содержанием графена были сформированы трехмерные объекты с использованием технологии FDM 3D-печати.

Во второй части третьей главы приведено получение в водной среде графеновых дисперсий, стабилизированных поливинилпирролидоном (ПВП) и Pluronic F108 (ПЛУ). Продемонстрированы изменения концентрации графена в дисперсиях в зависимости от концентрации стабилизаторов, а также УФ-спектры поглощения дисперсий. Приведены результаты динамического рассеяния света, АСМ, ПЭМ, на основе которых определена оптимальная продолжительность ультразвукового диспергирования, которая соответствует 2-4 часам для дисперсий, стабилизированных ПВП и 1-2 для ПЛУ. Также на основе дисперсий, стабилизированных ПВП, были получены графеносодержащие композиты с коллагеном. Полученные композиты были охарактеризованы методами РФА и сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), которые продемонстрировали отсутствие агломерации графена при его совмещении с коллагеном. Согласно испытаниям механической прочности и электропроводности, полученные композиты обладали улучшенными механическими характеристиками и электропроводностью по сравнению с аналогичными пленками без графена.

В третьей части третьей главы описывается процесс получения нанокompозитных пленок с хитозаном на основе водных графеновых дисперсий, стабилизированных как ПВП, так и ПЛУ. Полученные пленочные композиты были охарактеризованы при помощи СЭМ, РФА, данные которых позволяют утверждать об эксфолиированном состоянии графена в составе пленок. Диссертант отмечает, что в случае использования ПВП в качестве стабилизатора дисперсий удастся получить пленки с содержанием графена до 4 масс. %, в то время как стабилизация ПЛУ позволяет увеличить содержание наполнителя до 5 масс. %. Испытания механической прочности и электропроводности демонстрировали улучшение разрывной прочности и увеличение электропроводности по мере увеличения концентрации графена в композитах. Согласно данным ДМА хитозановые композиты обладают более высокими значениями модуля упругости по сравнению с пленками без графена. Также в работе приводятся исследования, посвященные изучению тензорезистивных свойств, а также испытания термической стабильности хитозановых композитов. Особое значение представляют результаты, полученные в ходе исследований на установление биосовместимости (МТТ-тест, конфокальная микроскопия, гистологическое, иммунофлуоресцентное исследование, ПЦР-тест), которые продемонстрировали не только отсутствие токсичного воздействия на клетки, но и улучшение пролиферации на поверхности композитов.

Научная новизна выполненной работы заключается в том, что впервые для получения биосовместимых электропроводящих нанокompозитов

показана возможность использования в качестве предшественника графена предварительно полученного расширенного малослойного графита на основе интеркалированных соединений фторированного графита типа $C_2F_xClF_3$. Использование такого предшественника позволило значительно уменьшить интенсивность ультразвукового воздействия для получения графеновых частиц при жидкофазной эксфолиации и обеспечить возможность введения в полимерную матрицу хитозана, полилактида, коллагена, графена с количеством слоев от 1 до 4 и латеральными размерами до 2 мкм.

Теоретическая значимость работы. Показана возможность увеличения электронной проводимости, механических свойств графеновых пленочных нанокомпозитов путем использования, расширенного МСГ, обусловленная его способностью быстро расслаиваться на графеновые частицы с малым количеством слоев большого размера.

Практическая значимость работы. На примере использования в качестве полимерной матрицы ПЛА продемонстрирована возможность применения графеновых дисперсий в N-метил-2-пирролидоне для получения электропроводящих нитей для FDM 3D-печати изделий заданной сложной геометрической формы и пленок со сравнительно высокой электрической проводимостью – 0.9 См/см.

Показана возможность стабилизации в воде графеновых частиц, образующихся при ультразвуковой эксфолиации малослойного графена, поверхностно-активными ПЛУ и ПВП. Размерные характеристики наночастиц обеспечивают получение нанокомпозитных пленок на основе ХЗ и КГ со значительно улучшенными механической прочностью и модулем упругости, а также электропроводностью до 0.43 См/см. Разработанные материалы демонстрируют отличную биосовместимость и перспективность использования в качестве тензочувствительных биодатчиков и электропроводящих материалов для задач биомедицины и тканевой инженерии.

Публикации.

Работа прошла апробацию, результаты которой изложены в 20 научных публикациях, в том числе 5 статьях, индексируемых в системе WoS (Q4 – 4, Q1 – 1), 4 статьях, рекомендованных ВАК для размещения материалов диссертаций и 15 тезисов докладов в сборниках российских и международных научных конференций.

Автореферат полностью соответствует содержанию диссертации.

Диссертация полностью соответствует паспорту 1.4.7 – Высокомолекулярные соединения в части п. 4, 8 и 9. Таким образом, актуальность, новизна и практическая значимость диссертации А.С. Буинова

не вызывают сомнений. Результаты работы могут представлять интерес для химиков, занимающихся химией биосовместимых и биоразлагаемых полимеров, быть использованы при чтении спецкурсов по биотехнологии, читаемых в высших учебных заведениях, таких как: ФГАОУ ВО Первый московский государственный медицинский университет им. И.М. Сеченова, ФГБОУ ВО «Бурятский государственный университет имени Доржи Банзарова», ФГБОУ ВО «Иркутский научный исследовательский технический университет», «Санкт-Петербургский государственный химико-фармацевтический университет», ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева». Также практические результаты работы могут с успехом применяться в научной работе организаций, занимающихся получением новых функциональных нанобиоконструкций.

По диссертации А.С. Буинова можно выделить следующие вопросы и замечания:

1. Удивляет большое количество сокращений, некоторые из которых следует признать неудачными, например, сокращение хитозана – «ХЗ». Возможно «ХИТ» было бы лучше.
2. Недостаточно внимания уделено доказательству факта превращения расширенного графита в графен (экслокации). Это скорее пожелание, чем доказанный факт. Интерпретация данных РФА в композитах, содержащих кроме ГФ еще как минимум две фазы несовместимых друг с другом полимеров недостаточно убедительна.
3. Не понятно, на основании каких данных автор интерпретировал СЭМ изображения поперечных срезов пленок из смесей полимеров (Рис 3.17 и другие). Как известно ХЗ не совместим ни с ПЛУ, ни с ПВП, ни в растворах, ни в расплавах. Поэтому интерпретация данных РФА вызывает много вопросов, а кривые автор не приводит.
4. Некоторые рисунки (АСМ, ПЭМ, СЭМ) для лучшего восприятия желательно было бы представить в более высоком разрешении/качестве. Например, изображения на рис 3.16 диссертации больше напоминают вариации на тему «Черного квадрата» Малевича, чем СЭМ изображения поверхности пленок.
5. На рисунке 3.8 диссертации представлены УФ-спектры поглощения дисперсий графена спустя 2 недели, которые характеризуют устойчивость дисперсии. Спектры неразличимы по длине волны максимума поглощения, а разницу в экстинкциях автор не анализировал. Назначение рисунка не понятно.

6. На рисунке 3.20 диссертации представлена зависимость увеличения электропроводности по мере увеличения содержания графена в композитах. При достижении содержания графена от 2 до 5 масс. % указанная зависимость стремится образовать плато. С чем это связано?
7. Из рисунка 3.20 диссертации видно, что значения электропроводности для пленок, стабилизированных ПЛУ выше по сравнению с пленками с ПВП. Диссертант объясняет это явление разным размером графеновых пластин в композитах. Хотелось бы уточнить: каким образом размер пластин влияет на электропроводность композитов?
8. На рисунке 3.28 приведены данные конфокальной микроскопии, на которых можно наблюдать увеличение плотности заселения клеток графеновых композитов по сравнению с пленкой без графена. Чем объясняется подобное наблюдение?
9. На рисунке 3.25 б представлены зависимости изменения тангенса угла механических потерь до 250 °С. Было бы более информативно увеличить температурный диапазон до 300-350 °С, чтобы наглядно продемонстрировать происходящие процессы в композите.
10. На рис 3.29 представлены гистологические срезы образцов пленок после 30 дневной подкожной имплантации крысам. На рисунках видны неокрашенные карманы вокруг пленок. Чем автор объясняет их присутствие и отсутствие контакта между тканями и пленкой?

Несмотря на вышеперечисленные замечания, которые носят рекомендательный характер, диссертационная работа выполнена качественно и заслуживает высокой оценки.


Диссертационная работа Буинова Александра Станиславовича «Получение биосовместимых электропроводящих материалов на основе малослойного графена, полилактида, коллагена и хитозана» является завершённой научно-квалификационной работой в которой на основании выполненных автором исследований решена научная задача по разработке методов получения новых функциональных графенсодержащих нанокompозитов на основе расширенного малослойного графита с хитозаном, полилактидом и коллагеном различного состава, имеющая существенное значение для технологии биосовместимых электропроводящих материалов; по актуальности, новизне результатов, их достоверности, научной и практической значимости диссертация полностью отвечает требованиям ВАК, предъявляемым к кандидатским диссертациям (пп. 9-14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842 (с изменениями, внесенными Постановлением РФ от 21 апреля 2016 г. № 335), а

ее автор Буинов Александр Станиславович заслуживает присуждения искомой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.7. - Высокомолекулярные соединения.

Диссертационная работа А.С. Буинова «Получение биосовместимых электропроводящих материалов на основе малослойного графена, полилактида, коллагена и хитозана» обсуждена, отзыв заслушан и утвержден на заседании кафедры химической технологии пластических масс, факультет нефтегазохимии и полимерных материалов (протокол № 12 от 15.05.2024 г.).


Доктор химических наук (02.00.06 - Высокомолекулярные соединения), профессор, профессор кафедры химической технологии пластических масс федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева»

Дятлов Валерий Александрович

 /Дятлов В.А./

Кандидат химических наук (02.00.06 - Высокомолекулярные соединения), доцент, и.о. заведующего кафедрой химической технологии пластических масс федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева»

Биличенко Юлия Викторовна

 /Биличенко Ю.В./

Подпись Дятлова В.А. и Биличенко Ю.В. заверяю



Сведения об организации

125047, Россия, Москва, Миусская пл., д. 9,

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева»

Тел.: +7 (499) 978-86-60, E-mail: pochta@muctr.ru

Вход. № 05-8052
« 31 » 05 2024 г.
подпись 