

ОТЗЫВ

официального оппонента о диссертации Буинова Александра Станиславовича на тему «Получение биосовместимых электропроводящих материалов на основе малослойного графена, полилактида, коллагена и хитозана», представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.7 (высокомолекулярные соединения)

Диссертационная работа А. С. Буинова посвящена исследованию структуры и свойств электропроводящих полимерных нанокомпозитов на основе биосовместимых полимеров - полилактида, коллагена и хитозана. В качестве наполнителя предложено использовать расширенный малослойный графит (МСГ), полученный в Институте неорганической химии им. А. В. Николаева СО РАН. Обладая новыми или улучшенными функциональными свойствами, полученные материалы могут быть использованы в качестве биоактивных матриц для тканевой инженерии. Электропроводящие биоматериалы на основе синтетических и природных полимеров особенно полезны при формировании электрочувствительных тканей, таких как скелетные мышцы, сердечные мышцы, нервы.

Для получения вышеупомянутых нанокомпозитов необходимо было установить закономерности образования дисперсий графена методом жидкофазной эксфолиации расширенного МСГ под воздействием ультразвука в соответствующих данному полимеру растворителях, подобрать необходимые для равномерного диспергирования наночастиц в растворе полимера поверхностно-активные стабилизаторы, что явилось актуальной задачей диссертационной работы и химии высокомолекулярных соединений, с чем диссертант успешно справился. Это помогло диссертанту, в свою очередь, разработать способы получения пленочных и объемных изделий нанокомпозитов методом 3D-печати, что определяет практическую значимость работы и позволяет рекомендовать её результаты специалистам-технологам для перехода от небольших лабораторных образцов к практически значимым изделиям в виде тензочувствительных биодатчиков и электропроводящих материалов для задач биомедицины и тканевой инженерии.

Научная новизна рассматриваемой диссертации очевидна и определяется тем фактом, что впервые для получения биосовместимых электропроводящих нанокомпозитов показана возможность использования в качестве предшественника графена предварительно полученного расширенного МСГ на основе

интеркалированных соединений фторированного графита, а полученные графенсодержащие наноконпозиты не оказывают токсичного воздействия на клетки.

Диссертация изложена на 125 страницах, содержит 3 таблицы и 37 рисунков. Диссертационная работа состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, обсуждения результатов, заключения и выводов, библиографического списка использованной литературы, состоящего из 244 наименований, а также списка сокращений.

Во **Введении** обоснована актуальность работы, сформулирована цель и основные задачи исследования.

Первая глава работы посвящена обзору литературы по теме диссертации. Электропроводящие полимеры, такие как полианилин, полипиррол, политиофен и их производные, которые обладают хорошей биосовместимостью, находят широкое применение в медицине и биологии. Их используют для изготовления биодатчиков, сенсоров, нейроимплантатов, в системах доставки лекарственных средств, в матрицах для тканевой инженерии. Электропроводность этих матриц позволяет стимулировать адгезию, пролиферацию, дифференциацию культивируемых на их поверхности клеток. Однако, их низкая прочность, высокая хрупкость и малая эластичность, как правильно отмечено диссертантом, существенно ограничивают применение таких полимеров в чистом виде. Поэтому в последнее время интенсивно развиваются способы получения и исследование свойств электропроводящих композиционных материалов на основе биосовместимых, биорезорбируемых, полимеров и проводящего наполнителя. Исследованию структуры и свойств композиционных материалов на основе полимерной матрицы и электропроводящих наполнителей - углеродных частиц различной формы и размеров, посвящен ряд монографий и статей. Диссертант большое внимание в обзоре литературных источников посвятил биополимерам (синтетическим и природным), их особенностям и способам получения на их основе наноконпозитов, преимущественно с графеном. Вероятно, в этот же обзор литературы имело бы смысл включить и вопросы, связанные со сложностями получения полимерных наноконпозитов с равномерным распределением наночастиц графена в объеме полимерной матрицы, но почему-то эти вопросы были вынесены диссертантом в

начало Главы 3 «Обсуждение результатов». Нелишним в этой же Главе 1 «Обзор литературы» было бы пояснить - почему именно графен был выбран диссертантом в качестве наполнителя синтетических и природных полимеров – хитозана, коллагена и полилактида, а также сравнить графен с другими углеродными наночастицами (углеродные нановолокна, нанотрубки одностенные или многостенные) со ссылкой на источники литературы.

Завершается глава постановкой цели и задач исследования. В планах диссертанта разработка биосовместимых электропроводящих материалов, которая связана, прежде всего, с использованием графена, который не только может определять электропроводящие способности материала, но и в небольших количествах приводить к повышению его прочностных характеристик. Кроме того, в планах диссертанта разработка методики совмещения графена и полимера для получения пленочных и объемных, с использованием 3D-печати, изделий биомедицинского назначения, то есть биосовместимых и не оказывающих токсического воздействия на клетки.

Во второй главе (экспериментальная часть) приведены спецификации и характеристики использованных в работе полимерных матричных материалов – полилактида, коллагена и хитозана, а также МСГ, поверхностно-активных веществ, используемых для стабилизации суспензий графена в растворах полимеров.

Подобраны соответствующие условия синтеза и получения пленочных материалов методом полива, которые позволяют контролировать равномерность распределения наночастиц в объеме полимерной матрицы. Хотелось бы более подробного описания способа получения хитозановых пленок, поскольку из написанного в этой главе трудно определить в какой, основной или солевой форме, были получены эти хитозановые пленки, наполненные наночастицами графена, для дальнейшего определения их физико-химических свойств, а также экспериментов на клеточную совместимость

Представлен широкий набор физических методов исследования структуры и свойств полученных нанокомпозитов и их компонентов, а именно: ИК- и УФ-спектроскопия, рентгенофазовый анализ, атомно-силовая, сканирующая и просвечивающая электронные микроскопии, термогравиметрия, дифференциально сканирующая калориметрия, динамический механический анализ, комплекс

методов по определению цитотоксических и механических характеристик разработанных биоматериалов. Исходя из тщательного описания самого эксперимента и его результатов, следует отметить, что, если диссертант и не полностью сам осуществлял анализ, например, биосовместимости разработанных им материалов на клеточном уровне, то, во всяком случае, принимал активное участие в обсуждении результатов этого эксперимента.

Третья глава диссертационной работы посвящена целиком результатам исследований, их обсуждению. Третья глава состоит, по сути, из трех разделов, посвященных нанокompозитам, армированным наночастицами графена, на основе трех биополимеров – полилактида, коллагена и хитозана. В этих разделах описаны особенности получения пленочных образцов нанокompозитов, их механические, теплофизические и электропроводящие свойства. Особое внимание в этой главе уделено структуре образцов нанокompозитов с использованием методов рентгеноструктурного анализа и микроскопии (атомно-силовой, электронной и оптической). К положительным оценкам работы можно отнести использование диссертантом разнообразных и современных экспериментальных методов для получения результатов. Продемонстрировано, что все полученные нанокompозиты на основе трех вышеуказанных полимеров обладают электропроводностью и удовлетворительной механической прочностью, хотя деформация до разрыва пленочных материалов, за исключением хитозановых пленок, оставляет желать лучшего – деформация до разрыва нанокompозитов на основе полилактида не более 3% (рис. 3.4), а на основе коллагена не более 5% (рис. 3.14). Тем не менее, хотелось бы понять и в диссертации это специально не оговаривается, какую электропроводность необходимо иметь тканеинженерным конструкциям для тех или иных задач медицины, а достигнутый для пленки полилактида с графеном результат в 0.9 См/см – это хорошо или еще недостаточно?

Важным достижением работы является получением методом 3D-печати (послойное наплавление) блочных образцов нанокompозитов на основе полилактида, который можно переработать по расплавной технологии. Однако, механические и электропроводящие свойства нанокompозита полилактид/графен определены только для пленочных образцов этого материала, полученных поливом на стекло из раствора полимера, но, возможно, это еще предстоит сделать, а пока

достаточно было показать принципиальную возможность получения таких объемных образцов.

Анализ биосовместимости разработанных и полученных в ходе работы материалов был выполнен только на хитозан/графен нанокompозитах в пленочном варианте. Достаточно убедительно показано, что эти нанокompозиты не оказывают токсичного воздействия на клетки и, что самое удивительное, адгезия клеток к поверхности пленок возрастает с увеличением содержания графена. Объяснения пока такому удивительному эффекту в диссертации нет, но можно предположить, что дело здесь не в самом графене и его электропроводящих свойствах, а в рельефе поверхности, который создают эти частицы, позволяющему клеткам равномерно «распластываться» по поверхности биосовместимого хитозана.

Несмотря на общее положительное впечатление от работы, диссертанту рекомендуется принять во внимание следующие замечания:

1) Было бы более уместным часть (стр. 53–56), посвященную проблеме получения полимерных нанокompозитов на основе графена со ссылками на источники литературы, перенести из Главы 3 «Обсуждение результатов» в Главу 1 «Обзор литературы».

2) На стр. 63 приведена фотография изделия, напечатанного из нанокompозита полилактида с содержанием графена 3 масс.% и приведены данные по прочности, но не этого изделия, а композитной пленки того же состава, полученной поливом на стекле из раствора с хлороформом. Интересно было бы узнать прочность именно напечатанного образца, например в виде двойной лопатки, а не «плоскости графита», как на рис. 3.6.

3) На стр. 75-76 диссертант утверждает, что «серьезной проблемой широкого использования хитозана являются низкие механические свойства материалов на его основе», однако результаты механических испытаний пленок на основе хитозана в сравнении с плёнками на основе других биополимеров, используемых в диссертации, опровергают это утверждение. Так, хитозановые пленки с наполнителем (графен) или без наполнителя характеризуются прочностями в диапазоне от 60 МПа до почти 100 МПа, а деформациями на разрыв от 75% до 25%, то есть пленки и прочные, и нехрупкие (рис. 3.20, рис. 3.21). Аналогичные пленки на

основе полилактида характеризуются прочностями от 38 МПа до 66 МПа и деформациями от 3,2% до 1,8%, то есть весьма хрупкие (рис.3.4). То же самое, то есть «хрупкость» присуща и пленкам на основе коллагена (рис. 3.14), где деформация до разрыва не превышает 5%, а прочность не выше 24 МПа.

4) В диссертационной работе на стр. 87-88 приведены, но никак не описаны кривые ДСК хитозановых пленок. Было бы полезным узнать, что за тепловые переходы (эндо- и экзотермические) наблюдаются на этих кривых в диапазоне температур 30-400°C?

5) Из способа получения хитозановых пленок трудно понять в какой форме (солевой или основной) находится хитозан и нигде в диссертации это не обсуждается. Можно только догадываться по способу получения хитозановых пленок, что, скорее всего, это «солевая форма» и тогда температура стеклования хитозана в такой форме должна быть около 160°C, а не около 280°C, что близко к началу термического разложения хитозана, как отмечено на стр. 89.

6) Хотелось бы услышать и увидеть больше конкретики в фразе на стр. 99 о «Перспективах направления дальнейших работ». В каких, все-таки, конкретных изделиях «тканеинженерных конструкций» диссертант видит применимость разработанных и полученных в виде пленок и блочных образцов (полилактид с графеном) электропроводящих материалов на основе полилактида, коллагена или хитозана?

Необходимо подчеркнуть, что сделанные замечания носят редакционный или дискуссионный характер и не отражаются на общей высокой оценке работы. В целом работа производит хорошее впечатление, поскольку содержит элементы существенной научной новизны. Диссертация и автореферат правильно структурированы, написаны понятным языком и хорошо проиллюстрированы, что позволяет читателю разобраться в деталях эксперимента. Выводы полностью соответствуют содержанию работы и полученным результатам. Автореферат и публикации достаточно полно отражают основное содержание диссертации.

Подводя итоги, можно сказать, что диссертационная работа Александра Станиславовича Буинова «Получение биосовместимых электропроводящих материалов на основе малослойного графена, полилактида, коллагена и хитозана»

по научной новизне, актуальности, объему и обоснованности научных результатов полностью отвечает требованиям ВАК РФ, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук. Работа соответствует критериям пп. 9-14 «Положения о порядке присуждения научных степеней», утвержденного постановлением правительства РФ от 24.09.2013 № 842 (с изменениями, внесенными Постановлением Правительства РФ от 21 апреля 2016г. № 335), а ее автор, Александр Станиславович Буинов, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.7 – высокомолекулярные соединения.

Официальный оппонент:

Главный научный сотрудник лаборатории
«Механика полимеров и композиционных материалов»
Федерального государственного бюджетного Учреждения
науки Института высокомолекулярных соединений
Российской академии наук,
доктор физико-математических наук, доцент
Юдин Владимир Евгеньевич

16.04.2024



Контактные данные:

Тел. +7-812-3235065

E-mail: yudinve@gmail.com

Специальность, по которой официальным оппонентом
защищена докторская диссертация 01.04.19 – физика полимеров

Адрес места работы:

Федеральное государственное бюджетное Учреждение науки Институт
высокомолекулярных соединений Российской академии наук (ИВС РАН),
199004 Санкт-Петербург, Большой проспект, дом 31,
Тел: (812) 323-7407, факс: (812) 328-6869, E-mail: imc@hq.macro.ru

Вход. № 05-4991
« 25 » 04 2024г.
подпись 

