

УТВЕРЖДАЮ

Директор ФНИИ «Кристаллография
и фотоника» РАН

к.ф.-м.н.

О.А. Алексеева

«18» августа 2011 г.

ОТЗЫВ

ведущей организации о диссертационной работе

Ермакова Алексея Вадимовича на тему:

«Наноконпозиты на основе полиэлектролитов и неорганических наноструктур: получение и управление физико-химическими свойствами»,
представленную на соискание учёной степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.15 – Физика и технология наноструктур, атомная и молекулярная физика

Актуальность выполненной диссертационной работы

Диссертационная работа Ермакова А.В. посвящена созданию новых наноконпозитов на основе полиэлектролитов и установлению взаимосвязи между закономерностями их формирования и физико-химическими свойствами.

Комбинация способа последовательной адсорбции полиэлектролитов с технологиями получения композитных материалов открывает широкие возможности разработки новых материалов с заданными свойствами – оптическими, механическими и др. Такие материалы перспективны в различных областях науки и техники, включая биомедицину, где их внедрение является одним из ключевых факторов повышения качества терапии патологий. При этом широкий интерес вызывает разработка методов управления системами доставки лекарств внутри организма с контролируемым профилем и участком высвобождения действующих

веществ в организме, что требует высокой чувствительности к физическим воздействиям, проникающим через ткани организма.

Возникновение и активное изучение новых наноматериалов, таких как графен и оксид графена, приводят к необходимости исследований в области создания полимерных нанокомпозитов на их основе. Также актуальной задачей является установление и практическое использование принципов биоминерализации для создания нанокомпозитных материалов, в частности на основе полиэлектролитов и карбоната кальция. Связь технологических условий получения и состава вышеперечисленных нанокомпозитов, несмотря на очевидную перспективность этих систем, до сих пор недостаточно изучена.

Цель работы Ермакова А.В., заключающаяся в создании нанокомпозитных пленок и микроконтейнеров на основе полиэлектролитов и неорганических наноструктур методом последовательной адсорбции и выявлении связи между условиями получения и физико-химическими свойствами образующихся композитов, обоснована и решается впервые, а разработанные и исследованные в диссертационной работе нанокомпозиты, несомненно, актуальны и важны для решения целого ряда научных и прикладных задач.

Основные научные результаты, их новизна, научная и практическая значимость

В представленной диссертационной работе Ермакова А.В. исследовано влияние состава и условий синтеза композитных пленок и микроконтейнеров, образованных полиэлектролитными комплексами и неорганическими частицами магнетита, оксида графена, карбоната кальция на комплекс их свойств, включая морфологию, модуль Юнга, спектральные характеристики, а также проницаемость. Впервые показано, что допирование мультислойных полиэлектролитных пленок (оболочек микроконтейнеров) оксидом графена приводит к качественному изменению морфологии поверхности, повышению модуля Юнга и предела прочности получаемых

композитов, что позволило обеспечить механическую стабильность микроконтейнеров на их основе, а также оптическое поглощение в широком диапазоне. Впервые продемонстрировано, что мультислойные полиэлектролитные пленки способны индуцировать зародышеобразование и последующий рост кристаллов карбоната кальция. Это позволяет использовать биоподобные подходы для получения композитов с настраиваемым пределом прочности и модулем Юнга. Установлены оптимальные условия формирования минеральной фазы в полиэлектролитной матрице, приводящие к максимальному модулю Юнга композита. Также в работе впервые продемонстрировано, что термическая обработка полиэлектролитной мультислойной пленки приводит к появлению флуоресцентных свойств за счет образования в ее составе углеродных наноразмерных структур. Показана возможность регулировки проницаемости композитных микроконтейнеров, содержащих углеродные наноструктуры или наночастицы магнетита, воздействием лазерного излучения ближнего ИК-диапазона и электрического поля. Перечисленные положения позволяют положительно оценить новизну проведенных исследований и полученных результатов.

Установленные в работе закономерности формирования нанокомпозитных мультислойных пленок, связь между составом и условиями формирования таких пленок и их характеристиками, такими как шероховатость поверхности, упругость, прочность, спектры поглощения и флуоресценции, являются принципиально важными для решения ряда научных и прикладных задач, включая проектирование и создание новых функциональных материалов, а также микроразмерных контейнеров для хранения, доставки и контролируемого высвобождения биологически активных веществ.

Степень обоснованности и достоверности научных положений, выводов, рекомендаций и заключений

Достоверность полученных автором результатов надёжно подтверждена применением совокупности современных независимых взаимодополняющих методов исследования, научного оборудования, сертифицированного в соответствии с международными стандартами обеспечения единства измерений, единообразием средств измерений, а также непротиворечием полученных результатов литературным данным. Диссертация прошла хорошую апробацию, результаты доложены и обсуждены на представительных международных, всероссийских конференциях и симпозиумах и достаточно полно отражены в 20 публикациях, среди которых – 10 статей в изданиях, рекомендуемых ВАК.

Положения, выносимые на защиту, полностью отражают основные результаты диссертационного исследования. Сделанные на основании экспериментальных результатов выводы не вызывают сомнений. Тема диссертации, поставленная цель и задачи, полученные результаты и сформулированные выводы полностью соответствуют заявленной специальности 01.04.15 – Физика и технология наноструктур, атомная и молекулярная физика.

Общая характеристика диссертационной работы

Диссертационная работа состоит из введения, пяти глав, заключения и списка использованных источников. В тексте работы содержатся схемы, диаграммы и графические иллюстрации. Общий объем диссертации составляет 136 страниц, включая 38 рисунков.

Диссертация представляет собой цельный и законченный научный труд. Список цитируемой литературы подтверждает глубину проработки темы, в работе показаны достижения предшествующих исследований и обоснованно сформулирована новизна собственных результатов. Структура работы обеспечивает ясное и последовательное изложение большого количества экспериментальных данных, выполненных на высоком научном уровне. Сформулированные положения и выводы не противоречат ранее опубликованным литературным данным.

Рекомендации по использованию результатов и выводов диссертации

Предложенные в работе подходы и полученные результаты могут быть использованы в Институте биоорганической химии им. академиков М.М. Шемякина и Ю.А. Овчинникова РАН, ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН, НИЦ «Курчатовский институт», Сколковском институте науки и технологий (г. Москва), Московском государственном университете имени М.В. Ломоносова, Казанском (Приволжском) федеральном университете, Ивановском государственном химико-технологическом университете и других учебных, научных и научно-исследовательских центрах, лабораториях, работающих в области создания новых средств доставки лекарств.

Достоинства и недостатки по содержанию и оформлению диссертации

Оценивая диссертацию Ермакова А.В., следует отметить, что существенных недостатков у работы нет, однако, имеется ряд замечаний:

- 1) В п. 2.17 Экспериментальной части диссертации описаны условия проведения исследований антибактериальной фотодинамической активности микрокапсул, загруженных фотосенсибилизатором, против штаммов *Staphylococcus aureus* и *Escherichia coli*. Однако в дальнейшем тексте диссертации отсутствует описание результатов таких исследований.
- 2) В Главе 3, посвященной созданию нанокомпозитов из полиэлектролитов и карбоната кальция, качественно присутствие в нанокомпозитной пленке кальция показано методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии, а количество неорганической фазы определено термогравиметрически. Однако фактически неорганическая составляющая пленки не идентифицирована как карбонат кальция и не определен ее фазовый состав (кальцит, ватерит или арагонит).
- 3) В п. 5.3 автор сравнивает влияние электрического поля на полиэлектролитные микроконтейнеры, содержащие разное количество наночастиц магнетита, сопоставляя изображения в конфокальном флуоресцентном микроскопе после воздействия поля. Однако при этом, во-

первых, не приведены изображения капсул в суспензиях до воздействия. Во-вторых, автор объясняет эффект деформации и разрушения капсул усилением локального электрического поля вблизи оболочки микроконтейнеров за счет поляризации наночастиц магнетита и возникновением механических напряжений, обусловленных диполь-дипольным взаимодействием наночастиц. Но при этом необходимо учитывать то, что толщина оболочек полученных капсул, а особенно их механические свойства могут существенно различаться при замене полимерного слоя слоем наночастиц (схема оболочки на рис.36 диссертации и рис.10 автореферата). А это вносит существенный вклад в возможность деформации и разрушения капсул под внешним воздействием. И в-третьих, на стр. 113 автор пишет, что такой метод вскрытия капсул является нетермическим, однако экспериментально в работе это не подтверждено.

4) Отсутствует единая стилистика формирования сокращений – в тексте диссертации используются как английские, так и русские аббревиатуры. Кроме того, некоторых аббревиатур нет в Списке сокращений, например PS в названии п. 5.2.2.

5) Кроме общих выводов по работе, автор делает выводы по разделам диссертации. Однако если в Главе 3 приведены выводы ко всем результатам главы, то в Главах 4 и 5 выводы сделаны только к п. 4.1 и 5.2, соответственно. Было бы более последовательно привести выводы ко всему материалу соответствующих глав.

Высказанные замечания не влияют на общую положительную оценку диссертации. В целом, работа выполнена автором на высоком научном уровне и соответствует мировому уровню исследований в этой области науки. Диссертация представляет собой завершённую научно-исследовательскую работу на актуальную тему, посвящённую созданию новых нанокompозитов с управляемыми физико-химическими свойствами.

Диссертационная работа Ермакова Алексея Вадимовича «Нанокompозиты на основе полиэлектролитов и неорганических

наноструктур: получение и управление физико-химическими свойствами» соответствует всем требованиям, установленным разделом II «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24.09.2013, № 842, предъявляемым к кандидатским диссертациям, а её автор, Ермаков Алексей Вадимович, заслуживает присуждения ему учёной степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.15 – Физика и технология наноструктур, атомная и молекулярная физика.

Диссертация была рассмотрена на заседании Объединённого научного семинара Института кристаллографии им. А.В. Шубникова ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН (Протокол № 105 от 16.06.2021).

Заведующий лабораторией биоорганических структур
Института кристаллографии им. А.В. Шубникова
ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН,
кандидат химических наук (специальность 02.00.04),
доцент

18.08.2021



Т.В. Букреева

E-mail: bukreeva@crys.ras.ru
Тел. +7(499)1356010

Федеральное государственное учреждение «Федеральный научно-исследовательский центр «Кристаллография и фотоника» Российской академии наук» (ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН).

Адрес: 119333, г. Москва, Ленинский пр., 59. Тел.: +7(499)135-63-11

Оф. сайт: <http://www.kif.ras.ru>, E-mail: office@crys.ras.ru

Подпись Татьяны Владимировны Букреевой заверяю

Ученый секретарь
ФНИЦ «Кристаллография
и фотоника» РАН



Л.А. Дадинова