

УТВЕРЖДАЮ

Проректор по научной работе

Университета ИТМО

д.т.н., профессор

В.О. Никифоров



февраль 2025 г.

ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский университет ИТМО» (ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский университет ИТМО») на диссертационную работу Ситникова Петра Александровича по теме «Кислотно-основные взаимодействия при формировании наноструктурированных материалов на основе оксидов и полисахаридов в водно-солевых системах», представленную на соискание ученой степени доктора химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия в диссертационный совет 24.2.437.03, созданный на базе ФГАОУ ВО «ЮУрГУ (НИУ)»

Актуальность темы выполненной работы

В настоящее время, благодаря новым свойствам и функциональным возможностям, наночастицы используются для получения разнообразных конструкционных и функциональных материалов: полимерные композиты и покрытия, биокатализаторы, антиоксиданты, доставщики лекарств, материалы для фотоники и т.д. Использование наночастиц открывает широкие возможности для миниатюризации и повышения эксплуатационной надежности технических разработок. Подобные материалы имеют уникальные электронные, оптические, механические и другие свойства, поэтому «индустрия наносистем» является одним из восьми приоритетных направлений развития науки, технологий и техники в Российской Федерации (в редакции Указа Президента Российской Федерации от 16.12.2015 г. N 623). Разработка новых, эффективных и безопасных наноструктурированных материалов является крайне важной задачей для обеспечения устойчивого развития экономики и промышленности Российской Федерации.

Для широкого применения наночастиц необходимо решить вопросы, связанные с разработкой методологических подходов к их синтезу с воспроизводимым размером

и стабильными физико-химическими свойствами поверхности. В этой связи, исследование влияния поверхностных свойств, размерности и морфологии структурных элементов на физико-химические свойства функциональных, конструкционных керамических и композиционных наноматериалов имеет фундаментальную и прикладную актуальность.

Необходимо отметить, что по сравнению с микросостоянием, наноуровень, ставит новые задачи перед исследователем, связанные с изменением или появлением новых поверхностных характеристик. В этой связи, важной научной проблемой является установление комплексной взаимосвязи между химическим составом, условиями синтеза и свойствами получаемых материалов. При этом необходимо не просто изучить механизмы формирования гибридных наноструктурированных систем, но и разработать методы инженерии поверхности для ее направленной модификации. Поэтому, контроль за свойствами поверхности – один из важнейших инструментов в получении материалов с воспроизводимыми параметрами, это особенно актуально для быстро развивающейся отрасли использования наноструктурированных материалов – в медицине, где кислотно-основные равновесия являются преобладающими и ключевыми.

В последние годы наблюдается устойчивый рост внимания к наноструктурированным материалам на основе полисахаридов. В ряде работ было показано, что регулирующим фактором при формировании наноструктурированных материалов, как на основе оксидов, так и кристаллических производных биополимеров является их разность в поверхностных зарядах. При этом, оксиды являются перспективными компонентами для придания наночастицам полисахаридов новых функциональных возможностей, благодаря своим магнитным, каталитическим и оптическим свойствам.

Учитывая все вышесказанное, в совокупности с имеющимися теоретическими и экспериментальными данными, а также практическим потенциалом установление фундаментальных закономерностей кислотно-основных взаимодействий в водно-солевых системах содержащих оксиды металлов, кремния и нанокристаллических производных хитина и целлюлозы, в зависимости от модифицирующих соединений, экспериментальных параметров (рН, фонового электролита, концентрация, вид коллоидной системы), при создании наноструктурированных функциональных материалов на их основе является актуальной задачей в материаловедении наносистем.

Новизна исследования и полученных результатов

Знакомство с содержанием диссертации позволяет сделать вывод о том, что поставленная цель и задачи были последовательно реализованы в исследовании, что

позволило Ситникову П.А. прийти к выводам, определяющим научную новизну исследования:

1. Впервые установлено, что метод расчета кислотно-основных равновесий на поверхности оксидов, основанный на анализе зависимости адсорбции Гиббса протонов от pH, позволяет рассчитать константы ионизации слабых кислот и оснований, кислотно-основных центров на поверхности нанокристаллических полисахаридов, а также наноструктурированных гибридных материалов на их основе.

2. Впервые проведено комплексное изучение кислотно-основных свойств поверхности (константы поверхностного комплексообразования, количество активных кислотно-основных центров, pH изoeлектрической точки и pH точки нулевого заряда) наноксидов Al_2O_3 , SiO_2 , Fe_3O_4 , TiO_2 , Ta_2O_5 полученных различными методами.

3. Предложен механизм взаимодействия органических кислот с поверхностью наночастиц AlOOH и Fe_3O_4 : установлено, что чем больше разница в значениях между константами депротонирования OH-групп на поверхности оксида (основный центр) и диссоциации карбоксильной группы (кислотный центр), с тем большей вероятностью между ними будет наблюдаться формирование ковалентного связывания по механизму «внутрисферной адсорбции».

4. Установлено, что электрондонорные центры (основания Льюиса) поверхности оксида алюминия, катализируют раскрытие эпоксидных групп по механизму гомополимеризации, с образованием алифатических простых эфиров, снижают энергию активации и порядок реакции поликонденсации при формировании полимерной матрицы.

5. Впервые, методом потенциометрического титрования, исследованы кислотно-основные свойства гидрозолей нанокристаллов целлюлозы с нативной, ацетилированной или сульфатированной поверхностью. Для нанокристаллов целлюлозы с частично ацетилированной поверхностью установлено, что поверхностный заряд возникает вследствие диссоциации COOH -групп и его величина зависит от pH, массовой доли и морфологии частиц в золе, концентрации фонового электролита.

6. Установлено, что формирование эмульсий Пикеринга, стабилизированных нанокристаллами полисахаридов, с образованием межчастичных электростатических взаимодействий на поверхности капли эмульсии, сопровождается как затруднением процессов протонирования/депротонирования кислотно-основных центров, так и уменьшением их количества.

7. Впервые установлено, что снижение заряда поверхности при взаимодействии кислотно-основных центров полисахаридных нанокристаллов с ионами фонового электролита, противоположно заряженными наночастицами оксидов,

полиэлектролитными молекулами и полярными молекулами масел является эффективным инструментом для повышения эксплуатационных характеристик эмульсии (размер и заряд капли, устойчивость при разных pH) в биологических и химических средах.

В диссертации на основании выполненных автором исследований разработаны теоретические положения, совокупность которых можно квалифицировать как научное достижение.

Структура и содержание диссертации

Поставленная цель и задачи исследования определили логику проведения исследования и изложения результатов, структуру диссертации. Диссертационное исследование П.А. Ситникова оформлено в традиционном стиле, изложено на 345 страницах компьютерного текста и состоит из введения, обзора литературы, описания материалов и методов исследования, а также 4 глав собственных исследований, выводов, списка использованной литературы, включающего 404 литературных источника. Работа содержит 43 таблицы и 198 рисунков.

Во введении автором обоснована актуальность темы исследования, степень разработанности проблемы, корректно сформулированы цель и задачи, определены объект и предмет исследования, теоретическая и практическая значимость выполненной работы, приведены основные научные результаты, сведения об апробации.

В первой главе, посвященной обзору литературы, было показано, что кислотно-основные взаимодействия определяют многие практически значимые характеристики наночастиц: для водных систем это формирование двойного электрического слоя и заряда поверхности, диссоциация молекул слабых электролитов, формирование гетероагрегатов и органо-неорганических гибридов. Для полимерных систем, имеющих полярные группы, введение наночастиц приводит к донорно-акцепторным взаимодействиям, ориентирующим молекулы полимерной матрицы с образованием надмолекулярных структур, придающих материалу новые свойства.

В экспериментальной части (глава 2) раскрываются материалы и методы, приводятся объекты исследования.

В третьей главе проведен анализ многочисленных экспериментальных данных по исследованию кислотно-основных свойств водных дисперсий наночастиц оксидов металлов и кремния. Показано, что вследствие высокой реакционной способности поверхности наночастиц, контроль за ее свойствами – один из важнейших инструментов в получении материалов с воспроизводимыми параметрами. Несмотря на то, что потенциометрическое титрование не дает прямой информации о составе межфазного слоя, поскольку изучается только изменение активности ионов водорода в

водной фазе. Однако оно является удобным и экспрессным методом для определения кислотно-основных свойств поверхности наночастиц оксидов (по ходу кривой титрования). А расчет, основанный на адсорбции Гиббса протонов, позволяет определить не только значения констант поверхностного комплексообразования в рамках 2pK-модели, но и количество соответствующих им кислотно-основных центров. Необходимо также отметить, что по кривым титрования можно контролировать, например растворение наночастиц. Контроль растворения позволяет понять их поведение в реальных системах - в крови, техпроцессах и т.д.

В четвертой главе проведена оценка возможности расчета равновесных констант реакций протонирования/депротонирования для соединений различной природы (водные растворы слабых электролитов, композиты на их основе, полиэлектролитные молекулы, гибридные частицы в системе оксид/органическая кислота). В основе расчета использовалась зависимость адсорбции Гиббса протонов от pH. Показано, что данная методика расчета, для соединений, имеющих один кислотно-основной центр, подвергающийся ионизации, может быть использована не только для качественного определения соединения по величине pK_a , но и оценить его количественное содержание, рассчитать молекулярную массу.

В пятой главе было показано, что взаимодействие между наночастицами оксидов и эпоксидной матрицей, зависит от кислотно-основных особенностей поверхности. Оно имеет большое значение при определении последующей адгезии и механических свойств. В зависимости от природы оксида, на межфазной границе могут протекать донорно-акцепторные, электростатические, Ван-дер-ваальсовы взаимодействия, образовываться водородные связи. Результаты модификации эпоксидных полимеров наночастицами внедрено на ООО «Композит-С». Например, введение оксида алюминия в эпоксидный полимер при изготовлении стеклопластиковой арматуры и гибких связей позволило повысить их щелочестойкость на 76%, прочностные характеристики на 15 %, износостойкость на 45%.

В шестой главе проведено исследование кислотно-основных свойств нанокристаллических производных полисахаридов – целлюлозы с частично ацетилированной поверхностью (стержневидные и дисковидные кристаллы) и хитина, изучены кислотно-основные взаимодействия при формировании эмульсий Пикеринга, в системе масло/вода, стабилизированных нанокристаллами, а также гибридными частицами на их основе, в зависимости от соотношения компонентов, параметров среды. Впервые установлено, что снижение заряда поверхности при взаимодействии кислотно-основных центров нанокристаллов хитина и целлюлозы с ионами фонового электролита, противоположно заряженными наночастицами оксидов, полиэлектролитными молекулами и полярными молекулами масел является

эффективным инструментом для повышения эксплуатационных характеристик эмульсий Пикеринга, влияющим на размер, заряд капли и устойчивость в биологических и химических средах.

Завершают работу общие выводы и список цитируемой литературы.

Автореферат П.А. Ситникова составлен в классической форме, текст его написан хорошим литературным языком, полностью отражает материал, изложенный в диссертации, и соответствует требованиям ВАК

Степень обоснованности и достоверности научных положений и выводов

Логика диссертационной работы полностью соответствует поставленной цели и сформулированным для ее достижения задачам. В диссертационной работе использован комплекс современных физических и физико-химических методов анализа, аттестованные методики определения концентрации компонентов, общепринятые и признанные в научном сообществе расчетные подходы. Результаты работы подтверждены корреляцией и сопоставлением с данными, полученными разными методами и описанными в литературе.

По результатам представленной работы было опубликовано 81 публикация, включая 36 статей в рецензируемых российских и международных научных журналах, рекомендованных перечнем ВАК, 9 статей в сборниках и научных ежегодниках организаций, 1 препринт, 1 глава в коллективной монографии, 27 тезиса докладов конференций и 7 патентов РФ.

Теоретическая и практическая значимость работы

Установленные корреляционные зависимости между зарядом частицы наноструктурированного материала и кислотно-основными свойствами ее поверхности, могут способствовать развитию новых направлений связанных с бионеорганической химией: разработкой новых препаратов для повышения устойчивости полезных микроорганизмов к воздействиям окружающей среды, путем создания защитного субстрата из наночастиц; разработкой новых форм доставки жирорастворимых лекарственных препаратов на основе эмульсий Пикеринга; разработкой биосовместимых полисахаридных гидрогелей из наноразмерных элементов и новых материалов для управления функционированием «живых систем». Полученные данные об устойчивости наноструктурированных частиц в биологических средах, помогут разработать эффективные методики решения фундаментальных и прикладных задач в передовых областях биоинженерии и биотехнологии, а также развивающихся приложениях регенеративной медицины – биопринтинге и клеточной терапии.

Исследуемые в работе системы могут быть использованы в ряде важных промышленных процессов, при создании конструкционных и функциональных

материалов в медицине, биотехнологии, производстве покрытий. В рамках программы СТАРТ Фонда содействия инновациям предложены эпоксиполимерные матрицы, модифицированные оксидом алюминия и на их основе получена стеклопластиковая арматура с повышенной щелочестойкостью и модулем Юнга. Безусловным подтверждением инновационного потенциала работы является наличие семи патентов РФ.

Вопросы и замечания по диссертационной работе

1. Существуют ли ограничивающие условия применимости предлагаемой модели для оценки кислотно-основных свойств наноструктурированных материалов: размер, форма, природа, фазовый состав, текстурные характеристики и т.д.?
2. Введение оксидов кремния и алюминия в эпоксидную матрицу осуществлялось в органическую среду в то время, как оценка кислотно-основных свойств оксидов проводилась в воде, на сколько корректно переносить и интерпретировать данные об кислотно-основных взаимодействиях оксидов в органической среде?
3. При интерпретации массива данных, полученных при титровании, автор использует два типа зависимостей: изменение количества кислотно-основных центров (q_A) и изменение относительной адсорбции (или адсорбции Гиббса) протонов. Необходимо пояснить, в чем разница у этих параметров, можно ли их сравнивать или они дополняют друг друга?
4. При изучении эмульсий Пикеринга по предложенной модели можно получить данные о кислотно-основных (донорно-акцепторных) взаимодействиях на пяти типах поверхностей: полисахарид-вода, полисахарид-масло, оксид-вода, оксид-масло, полисахарид-оксид. Вклад каких взаимодействий является преобладающим?
5. Для изучения поверхности и ее реакционной способности используется достаточно большое количество современных методов анализа, например: определение кислотно-основных центров методом термопрограммируемой десорбции, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия, метод адсорбции индикаторов Гаммета из водных сред и др. На сколько соответствует предложенная теория данным методам?

Заключение

Таким образом, диссертационная работа Ситникова Петра Александровича на тему «Кислотно-основные взаимодействия при формировании наноструктурированных материалов на основе оксидов и полисахаридов в водно-солевых системах», представленная на соискание ученой степени доктора химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия является самостоятельным законченным научно-квалификационным исследованием. Диссертационная работа соответствует паспорту специальности «Физическая химия» п. 3 «Определение

термодинамических характеристик процессов на поверхности, установление закономерностей адсорбции на границе раздела фаз и формирования активных центров на таких поверхностях»; п. 4 «Теория растворов, межмолекулярные и межчастичные взаимодействия»; п. 7 «Макрокинетика, механизмы сложных химических процессов, физико-химическая гидродинамика, растворение и кристаллизация».

Диссертация П.А. Ситникова соответствует критериям п.п. 9-14 Положения о присуждении ученых степеней, утвержденного Постановлением Правительства РФ № 842 от 24.09.2013 (в действующей редакции), предъявляемым к докторским диссертациям, а ее автор заслуживает присуждения ученой степени доктора химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия.

Материалы диссертационной работы и отзыв заслушаны на заседании семинара Химико-биологического кластера Национального исследовательского университета ИТМО от 28.01.2025.

Отзыв составил

Председатель семинара, доктор химических наук, директор Передовой инженерной школы ИТМО интердисциплинарного инжиниринга ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский университет ИТМО», 191002, г. Санкт-Петербург, ул. Ломоносова, д.9, +7 (812) 480-00-00, avv@itmo.ru

Виноградов Александр Валентинович

Подпись
удостоверяю
Менеджер ОПС
Виноградова А.Д.

