ВІДГУК

офіційного опонента на дисертацію **Михайлова Сергія Дмитровича**
«*Особливості утворення та властивості наноструктурованих композитів електропровідних полімерів та оксидів металів для детектування аміаку та амінів*»
представлену на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук
за спеціальністю 02.00.06 – хімія високомолекулярних сполук

Однією з найбільш гострих проблем, що стоїть перед людством, є забруднення атмосфери, зокрема, викидами автотранспорту, очисних та промислових підприємств, електростанцій, тощо. Значний внесок у атмосферне забруднення робить і сільськогосподарський сектор, що пов'язано з ферментацією продуктів життєдіяльності домашніх тварин та поступовим розкладаннями внесених до ґрунту азотних та органічних добрив до аміаку та амінів. Надлишок аміаку викликає цвітіння води та призводить до заморів риб і тварин. Окрім того можлива реакція з іншими сполуками з утворенням твердих часток, що проникають вглиб легенів, призводячи до численних захворювань.

У даному контексті, надзвичайно важливим є вирішення задачі контролю викидів забрудників, зокрема шляхом створення компактних сенсорних пристроїв, здатних швидко вимірювати концентрацію і вчасно попереджати про перевищення припустимого порога. Ідеальним кандидатом на цю роль є матеріали на основі електропровідних полімерів (ЕПП), таких як поліанілін (ПАНІ), поліпірол, тощо. Зокрема, ПАНІ швидко реагує на наявність аміаку та амінів зміною електричного опору та інших властивостей та, водночас, відрізняється високою хімічною та термостійкістю, простотою синтезу і низькою вартістю. Разом з тим, характеристики чистого полімеру досить часто не здатні повністю задовольнити вимоги, що до них висуваються.

Ефективним шляхом вирішення даної проблеми є створення на основі ПАНІ наноструктурованих композиційних матеріалів з наночастками оксидів металів. Нові гібридні матеріали часто виявляють синергетичний ефект у сенсорних властивостях за рахунок специфічних фізико-хімічних взаємодій на границі поділу полімер-наночастинка та високої результуючої питомої площі поверхні. Однак, особливості утворення та функціонування таких наногібридів недостатньо вивчені й охарактеризовані, що утруднює їх використання. Зокрема, відсутня інформація про вплив допанту, природи і вмісту наночасток на кінетичні особливості формування нанокомпозитів, молекулярні характеристики, та на морфологію, стабільність, електропровідність, сенсорні й інші властивості отримуваних наноматеріалів.

З огляду на вищевикладене дисертаційна робот С.Д. Михайлова, що присвячена отриманню такої інформації, її аналізу та застосуванню з метою контрольованого

створення гібридних нанокомпозитів з наперед заданими властивостями є **актуальною і практично важливою.**

Значимість і актуальність роботи С.Д. Михайлова випливає також з того, що вона виконана в рамках українсько-французького проекту щодо аспірантури зі спільним керівництвом, на основі діючої угоди про міжнародне співробітництво між університетом Лілль 1 (Франція), Мін-де-Дуе (Франція) і Інститутом біоорганічної хімії та нафтохімії Національної Академії Наук України (ІБОНХ НАН України, Україна), а також згідно до планів ІБОНХ НАН України у відповідності до науково-дослідних робіт: «Синтез та дослідження гібридних нанокомпозитів на основі електропровідних полімерів з регульованою структурою та властивостями» (2010 – 2014 рр., №0112U005144); «Утворення, властивості та взаємодії нанокомпозитів електропровідних полімерів і біоактивних сполук у гетеро фазних системах» (2013 – 2017 рр., №0113U003093); «Сенсорні прилади для медико-екологічних та промислово-технологічних потреб: метрологічне забезпечення та дослідна експлуатація» (2013 – 2017 рр., №0115U002691).

Наукова новизна результатів дисертаційної роботи С.Д. Михайлова полягає в тому, що завдяки їм вперше :

- розроблено новий оригінальний фізико-хімічний підхід до аналізу кінетики полімеризації аніліну із застосуванням одночасного моніторингу редокс потенціалу та pH реакційного середовища;
- знайдено лінійні кореляції між вмістом наночасток оксидів металів у реакційному середовищі та зворотними величинами тривалості різних стадій полімеризації аніліну;
- встановлено вплив різних сульфокислот-допантів та лаурилсульфату, а також природи і вмісту в реакційному середовищі наночастинок оксидів металів (рутил та анатаз, SnO_2) на кінетику хімічної полімеризації аніліну;
- показано вплив природи допанту та наночасток оксидів на молекулярну масу, молекулярно-масовий розподіл та ступінь окиснення поліаніліну у синтезованих нанокомпозитах з морфологією ядро-оболонка;
- доведено вищу ефективність у сенсорних вимірюваннях хімічно синтезованих нанокомпозитів порівняно з механічно змішаними аналогами та чистими полімерами;
- встановлено, що синтезовані матеріали деградують та змінюють свої характеристики під дією ближнього ультрафіолету.

Дисертаційна робота **С.Д.Михайлова** має і суттєве **практичне значення**, оскільки

запропоновані підходи до формування наноструктурованих композитів на основі ЕПП та оксидів металів зі морфологією «ядро-оболонка» можуть бути покладені в основу технології виробництва таких матеріалів. Більше того, розроблені в результаті проведених досліджень нові електропровідні гібридні матеріали можуть бути використані як активні шари у виробництві хеморезистивних датчиків на аміак, аміни та, очевидно, на аналіти іншої природи. Знайдені особливості фотохімічної деградації таких матеріалів будуть корисними при прогнозуванні стабільності не тільки їх сенсорних, але й фотокаталітичних властивостей.

Структурно дисертація складається зі вступу, 5 розділів, висновків, списку використаних джерел. Робота викладена на 145 сторінках (обсяг основного тексту – 122 сторінки) і включає в себе 72 рисунки, 12 таблиць, 307 найменувань у списку літератури.

У вступі обґрунтовано актуальність обраної теми дисертаційної роботи, сформульовано мету та задачі дослідження, показано наукову новизну та практичне значення отриманих результатів.

Перший розділ присвячено огляду публікацій за темою дисертаційної роботи і аналізу сучасних тенденцій у підходах до синтезу ПАНІ та композитів на його основі та застосуванні гібридних матеріалів у пристроях хеморезистивного типу для детектування аміаку та амінів.

У другому розділі наведено методики синтезу чистого полімеру та отримання гібридних органо-неорганічних матеріалів на основі електропровідних полімерів з наночастками оксидів металів. Описані основні методи досліджень структури та морфології матеріалів, їх термо- та фотостабільності, електропровідності, молекулярної маси, сенсорної чутливості до аміаку та амінів.

У третьому розділі охарактеризовано і представлено аналіз змін, що відбуваються при полімеризації аніліну в присутності наночастинок оксидів металів (TiO_2 і SnO_2) та різних сульфокислот-допантів і лаурилсульфату.

У четвертому розділі показано, що молекулярна маса (ММ) та молекулярно-масовий розподіл (ММР) ПАНІ у нанокомпозитах, їх структура та морфологія, електричні характеристики, термо- та фотостабільність суттєво залежать від природи та вмісту диспергованих наночастинок оксидів металів у гібридних матеріалах та типу кислоти-допанту.

У п'ятому розділі розглянуто сенсорні властивості синтезованих матеріалів в залежності від природи допанту і використаних наночастинок оксидів, вмісту полімеру та морфології на їх чутливість до аміаку та амінів.

Обґрунтованість і достовірність наукових положень і висновків дисертації

базується на детальному аналізі з використанням сучасних літературних даних, ідей та експериментальних результатів дисертанта, отриманих за допомогою ефективних сучасних методів досліджень, зокрема: потенціометричний (редокс-потенціал) та pH моніторинг, інфрачервону і електронну спектроскопії при визначенні складу, ступеня окиснення полімеру і виходу продукту, сканувальну та трансмісійну електронну мікроскопію для дослідження структури і морфології матеріалів, термогравіметрію і диференційний термічний аналіз для дослідження термоокиснювальної стабільності матеріалів, рідинну хроматографію зі спектрофотометричною реєстрацією для встановлення молекулярної маси поліаніліну, вимірювання електропровідності та сенсорні дослідження синтезованих нанокомпозитів.

Наукові публікації та автореферат достатньо повно відображають зміст дисертації. Приємною особливістю цієї дисертації є такий факт, що основні наукові результати опубліковані у 5 фахових журналах з високим імпакт-фактором, всі з яких цитуються в базі даних СКОПУС, а також широко доповідались на престижних міжнародних і вітчизняних конференціях.

Разом з тим, до дисертації є наступні зауваження:

1. Літературний огляд дещо перевантажений інформацією стосовно екологічних аспектів досліджуваної проблеми та існуючих методів оцінки забруднення повітря.
2. У розділі 3 здобувачем наведено результати дослідження впливу допанту та дисперсної фази на кінетичні параметри процесу полімеризації аніліну, проте відсутнє порівняння отриманих констант швидкості реакції з літературними даними.
3. На рис. 4.19, що ілюструє зміни у електронних спектрах синтезованих матеріалів, які відбуваються після опромінення ультрафіолетом, було б доречно також навести спектри чистого полімеру без наночасток, а не тільки отримуваних нанокомпозитів.
4. На стор. 90 (табл. 4.3) та на стор. 99 (табл. 4.5) наведено результати оцінки ступеня окиснення полімерної фази у нанокомпозиті. Незрозуміло, чому у випадку гібридного матеріалу на основі анатазу значення отримані різними методами помітно відрізняються, в той час як для інших матеріалів практично співпадають.
5. Одним із параметрів, якими оперує автор при аналізі результатів дослідження сенсорних властивостей синтезованих матеріалів (розділ 5), є пористість. Доречно було б навести конкретні числові значення даного параметру, це

посилило б пояснення різниці в ефективності синтезованих гібридних наноструктур.

6. Незважаючи на в цілому високий рівень оформлення дисертації, в роботі зустрічаються друкарські помилки та недоліки.

Зроблені зауваження не впливають суттєво на основний зміст, якість викладених у дисертації положень та на загальну високу оцінку представленої роботи Михайлова Сергія Дмитровича, яка є закінченим науковим дослідженням, виконаним на високому науковому рівні з використанням сучасних методів, робить суттєвий внесок у хімію високомолекулярних сполук, зокрема у контрольований синтез наностуктурованих гібридних композитів електропровідних полімерів з наперед заданими властивостями.

Враховуючи вищевикладене вважаю, що за обсягом, рівнем виконання, актуальністю, науковою новизною сформульованих положень та практичною значимістю представлена дисертаційна робота «Особливості утворення та властивості наноструктурованих композитів електропровідних полімерів та оксидів металів для детектування аміаку та амінів» відповідає всім вимогам до кандидатських дисертацій та п.п. 9, 11, 12 і 13 постанови Кабінету Міністрів України від 24 липня 2013 року № 567 (із змінами) «Порядок присудження наукових ступенів», а її автор Михайлов Сергій Дмитрович заслуговує присвоєння наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 02.00.06. – хімія високомолекулярних сполук.

Офіційний опонент - завідувач кафедри електрохімічної енергетики та хімії Київського національного університету технології та дизайну, доктор хімічних наук, професор В.З. Барсуков

Підпис д.х.н., професора Барсукова В.З. засвідчую.

Вчений секретар Київського національного університету технології та дизайну, доцент Н.В. Первая