

ВІДГУК

офіційного опонента

на дисертаційну роботу **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

Сучасний стан розвитку промисловості характеризується, на жаль, дедалі більшим зростанням обсягів викидів шкідливих речовин різної природи, тому проблема постійного моніторингу довкілля є, без перебільшення, життєво важливою потребою. Пошук нових матеріалів для створення сенсорів – актуальний напрям числених наукових розробок, причому надзвичайно цінними є саме селективно чутливі сенсори, здатні реагувати на конкретні забрудники. Як матеріал для створення таких сенсорів пропонують електропровідні спряжені полімери (поліанілін, поліпірол, політіофен тощо), які чітко реагують на різні за природою сполуки. Сенсорна реакція проявляється у зміні електричних, оптичних та інших характеристик, що легко реєструється за допомогою відповідних пристроїв. Найсильніший відгук на наявність основних сполук, наприклад аміаку та органічних амінів, спостерігається при застосуванні такого поширеного електропровідного полімеру, як поліаналін (ПАНІ). Цей полімер має низку суттєвих переваг перед іншими провідними полімерами, а саме простота синтезу, хімічна і температурна стійкість, здатність до зміни електропровідних властивостей під впливом допування. Водночас він крихкий, не плавиться, не розчиняється у більшості органічних розчинників, має низьку плівкотвірну здатність. Ефективним способом підвищення технологічності ПАНІ є виготовлення на його основі композитів або нанокомпозитів, зокрема, з наночастинками оксидів

металів, такими як TiO_2 , SnO_2 , ZnO , за умови, звісно, збереження в таких гібридних нанокompозитах цільових сенсорних властивостей ПАНІ.

Досі відсутня або є недостатньою інформація про те, яким чином впливає неорганічна фаза на властивості ПАНІ у складі нанокompозиту, як співпрацюють полімерний та неорганічний компоненти в цільовому сенсорному матеріалі. Досі не встановлено механізм впливу природи допantu і наночастинок оксиду на закономірності формування, морфологію, структуру, сенсорні, електропровідні та інші властивості нанокompозитів, на молекулярну масу та молекулярно-масовий розподіл ПАНІ, сформованого в такій системі. Враховуючи це, вважаю, що дисертаційна робота С.Д. Михайлова, спрямована на дослідження й аналіз зазначених чинників і використання отриманих результатів для створення гібридних сенсорних нанокompозитів електропровідних полімерів із напівпровідниковими оксидами металів, є актуальною і практично важливою.

Роботу виконано С.Д. Михайловим у відділі хімії функціональних матеріалів ІБОНХ НАН України у відповідності до планів науково-дослідних робіт ІБОНХ НАН України: «Синтез та дослідження гібридних нанокompозитів на основі електропровідних полімерів з регульованою структурою та властивостями» (2010 – 2014 рр., №0112U005144); «Утворення, властивості та взаємодії нанокompозитів електропровідних полімерів і біоактивних сполук у гетерофазних системах» (2013 – 2017 рр., №0113U003093); «Сенсорні прилади для медико-екологічних та промислово-технологічних потреб: метрологічне забезпечення та дослідна експлуатація» (2013 – 2017 рр., №0115U002691), а також 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 ІБОНХ НАН України.

Наукова новизна дисертаційної роботи С.Д. Михайлова полягає в тому, що в ній розроблено новий підхід до вивчення кінетики процесу полімеризації

аніліну на основі одночасного моніторингу редокс-потенціалу та рН реакційного середовища. В результаті дослідження вперше встановлено лінійний зв'язок між концентрацією наночастинок оксидів металів у реакційному середовищі та зворотними величинами тривалості окремих стадій полімеризації аніліну, а також вплив допантів (різних сульфокислот і лаурилсульфату), вмісту і природи наночастинок оксидів металів (TiO_2 рутил та анатаз, SnO_2) на кінетику хімічної полімеризації аніліну. Вагомим результатом є вперше встановлений вплив допанту та наночастинок оксидів на молекулярну масу, молекулярно-масовий розподіл і ступінь окиснення поліаніліну в синтезованих нанокомпозитах із морфологією «ядро-оболонка». Автор уперше виявив вищу ефективність у сенсорних вимірюваннях хімічно синтезованих нанокомпозитів порівняно з механічно змішаними аналогами та вихідними полімерами, а також уперше встановив зміни під дією УФ-опромінення в полімерному компоненті для таких гібридних систем.

Практичне значення дисертаційної роботи С.Д. Михайлова полягає в тому, що він запропонував науковий підхід до формування на основі ПАНІ та оксидів металів наноструктурованих композитів зі структурою «ядро-оболонка» із наперед заданими властивостями. Розроблені нові електропровідні гібридні нанокомпозити можуть бути використані при формуванні сенсорних шарів промислових хеморезистивних датчиків на аміак та аміни, а встановлений вплив УФ-опромінення на властивості синтезованих нанокомпозитів необхідно враховувати при прогнозуванні стабільності не тільки сенсорних, а й фотокаталітичних характеристик.

Достовірність наукових положень і висновків дисертації підтверджується використанням сучасних методів дослідження та детальним аналізом сучасної літератури з тематики роботи, а також отриманих експериментальних результатів. Зокрема дисертант використав синхронний потенціометричний та рН-моніторинг стану полімеризаційного середовища, інфрачервону (FTIR) і електронну спектроскопію для визначення складу,

ступеня окиснення полімеру й виходу продукту. Для дослідження структури і морфології синтезованих нанокompatитів використано сканувальну (SEM) та трансмісійну (TEM) електронну мікроскопію. Термогравіметрія (ТГ) і диференційний термічний аналіз (ДТА) слугували для дослідження термоокиснювальної стабільності матеріалів. Метод рідинної хроматографії зі спектрофотометричною реєстрацією дисертант використав для встановлення молекулярної маси поліаніліну, синтезованого в присутності наночастинок оксидів металів. Вимірювання електропровідності та сенсорні дослідження синтезованих нанокompatитів довели можливість практичного використання синтезованих нанокompatитів як ефективних сенсорних матеріалів.

Дисертаційна робота містить вступ, п'ять розділів, висновки, список використаних літературних джерел. Обсяг дисертації – 145 сторінок друкованого тексту, який включає 72 рисунки і 12 таблиць. Список використаних джерел налічує 307 найменувань.

У вступі сформульовано мету й завдання дослідження, обґрунтовано актуальність теми дисертації, а також показано наукову новизну та практичне значення отриманих результатів.

Перший розділ присвячено аналізу літературних джерел з теми дисертаційної роботи, розглянуто методи визначення концентрацій аміаку та амінів, особливості полімеризації аніліну та формування композитів ЕПП, переважно ПАНІ, з різними наповнювачами. Наведено механізм, що лежить в основі сенсорних відгуків ПАНІ, а також проаналізовано принципи детектування аналітів полімерними й гібридними композиційними матеріалами. Обґрунтовано завдання дисертаційної роботи.

Другий розділ представляє експериментальну частину дисертаційної роботи: описано умови виконання синтезу та основні методи дослідження структури й морфології наноструктурованих композитів ПАНІ і поліпіролу (ППі) з оксидами металів (анатазу, рутилу, SnO_2 , ZnO), термо- й фотостабільності, електропровідності, молекулярної маси, сенсорної чутливості

до аміаку та амінів.

У третьому розділі на базі аналізу змін редокс-потенціалу та рН реакційного середовища розглянуто кінетичні закономірності полімеризації аніліну за наявності наночастинок TiO_2 і SnO_2 а також вплив на ці закономірності природи й розміру допantu, природи і вмісту в середовищі наночастинок оксидів металів. Уперше на основі такого аналізу визначено константи швидкості процесу полімеризації. Показано існування лінійної кореляції між кількістю наночастинок у реакційному середовищі та зворотними величинами тривалості окремих стадій полімеризації аніліну.

У четвертому розділі наведено результати дослідження впливу природи та вмісту диспергованих наночастинок оксидів металів у гібридних матеріалах і типу кислоти-допantu на молекулярні характеристики та ступінь окиснення ПАНІ в нанокompозитах, на структуру, морфологію, електричні характеристики, термо- та фотостабільність.

У п'ятому розділі охарактеризовано сенсорні властивості синтезованих гібридних наноструктурованих матеріалів. Показано, як вони залежать від природи допantu і використаних наночастинок оксидів, вмісту і природи ЕПП, морфології та класу розчинника.

Основні здобутки дисертаційної роботи:

1. Новий погляд на вивчення кінетики полімеризації аніліну сформовано на основі аналізу змін деяких параметрів реакційного середовища – а саме редокс-потенціалу та рН. За результатами дослідження вперше вдалося встановити лінійну кореляцію між концентрацією наночастинок оксидів металів у реакційному середовищі та зворотними величинами тривалості послідовних стадій полімеризації аніліну, а також вплив обраних допantів і наповнювачів на кінетику хімічної полімеризації аніліну в дисперсійному середовищі.
2. Уперше виявлено вплив допantu та наночастинок оксидів на молекулярну масу, молекулярно-масовий розподіл і ступінь окиснення поліаніліну в

нанокомпозитах. Показано, що вони мають будову «ядро-оболонка», а поліанілін у таких системах має вищу молекулярну масу порівняно з індивідуальним полімером.

3. У дисертаційній роботі при сенсорних випробуваннях вперше виявлено вищу ефективність хімічно синтезованих нанокомпозитів порівняно з індивідуальним поліаніліном та механічними сумішами даних складників.

4. При практичному застосуванні розроблених матеріалів слід враховувати вперше встановлений автором факт, що природа розчинників-диспергентів, використаних для формування сенсорних шарів, суттєво впливає на морфологію синтезованих нанокомпозитів та силу їх сенсорного відгуку.

5. Уперше для гібридних нанокомпозитів на основі поліаніліну й оксидів металів показано, що УФ-опромінення спричинює фотодеградацію ПАНІ та зміну експлуатаційних характеристик, що значно сильніше проявляється в нанокомпозитах, наповнених наночастинками TiO_2 , порівняно з нанокомпозитами зі SnO_2 .

Результати дисертаційної роботи апробовано на міжнародних наукових конференціях; основний зміст дисертаційної роботи викладено у 5 статтях, опублікованих в одному вітчизняному та чотирьох міжнародних журналах, а також у 7 тезах доповідей на міжнародних конференціях. Слід відзначити, що й наукові публікації, і автореферат достатньо повно відображають зміст дисертації.

Опубліковані результати дисертації відповідають вимогам наказу Міністерства освіти і науки України від 17 жовтня 2012 року №112 (зі змінами) «Про опублікування результатів дисертацій на здобуття наукових ступенів доктора і кандидата наук», зокрема підпункту 2.2.

Зауваження щодо змісту й оформлення дисертації:

1. В літературному огляді варто було глибше проаналізувати відомі дані щодо впливу природи та властивостей кислоти-допанту на технологічні та інші

властивості ПАНІ і його композитів, оскільки дисертант присвятив значну частину своїх досліджень саме вивченню такого впливу для синтезованих нанокompозитів.

2. Автор уживає вираз «нанокompозити на основі ПАНІ». А якщо вміст ПАНІ становить лише 5 мас.ч., то наскільки коректним є таке формулювання для такої системи?

При обговоренні провідних властивостей матеріалів автор уживає вислів «провідна фаза ПАНІ розподілена у непровідній пористій неорганічній матриці». Викликає деякий сумнів коректність застосування терміну «матриця» в цьому випадку. Загалом під матрицею розуміють неперервну фазу, в якій розміщено дискретні добавки іншої фази. В даному випадку ми маємо справу з твердими неорганічними частинками з чіткою геометрією, на поверхні яких міститься тонкий (часом несучільний) провідний шар. Чи правильно тут ужито цей вислів?

3. У розділі 3 на стор. 56 сказано, що «швидкість утворення ПАНІ лінійно зростає з вмістом наночастинок TiO_2 », однак, насправді, дисертант встановив лінійний зв'язок між зворотними величинами тривалості окремих стадій полімеризації аніліну з вмістом наночастинок. Тобто варто, очевидно, говорити про симбатність швидкості утворення поліаніліну концентрації неорганічної фази.

4. Різницю у швидкостях полімеризації аніліну в присутності наночастинок SnO_2 та TiO_2 дисертант пояснив меншим підлужуванням реакційного середовища, однак не сказав, чому рН має таке значення для кінетики процесу полімеризації.

5. Щодо молекулярно-масових характеристик. У табл. 3 (автореферат) для систем із вмістом 90 і 95 мас.ч. наповнювача TiO_2 наведено такі величини ММ для ПАНІ – 79000 і 38000. І перший, і другий композити є критично наповненими матеріалами, і в тому, і в тому процес полімеризації відбувається у надтонкому шарі. Чим можна пояснити таку суттєву різницю молекулярної

маси?

6. З аналізу мікрознімків автор робить висновок, що «в процесі синтезу наночастинки не змінюють свою форму». Для того, щоб змінити форму неорганічної частинки, треба додати вельми значних зусиль. В даному разі коли анілін полімеризується за надзвичайно м'яких умов, чи правильна ця фраза?

7. Яка причина такої значної різниці (кілька порядків) в електропровідності зразків, що містять різні модифікації TiO_2 ? (відомо, що анатаз і рутил відрізняються кристалічною будовою). Тим більше, що на інших властивостях цей фактор не позначається.

8. В розділах 4 і 5 дисертант чітко показав вплив диспергувального розчинника на морфологію та сенсорні характеристики шарів, сформованих із дисперсій синтезованих нанокompозитів, пов'язаний із розчинністю ПАНІ. Чому автор не використав розчинник, наприклад, воду чи спирт, який би не впливав на ці параметри сенсорних шарів? Можливо це зняло б проблему такого впливу?

Слід також звернути увагу автора на деякі помилки в тексті дисертації та автореферату. Наприклад, рос. «пленкообразующий» перекладається не як «плівкоутворюючий», а як «плівкотвірний». Також слова типу «диспергуючий» є калькою з російської, правильно казати «диспергувальний».

Автор часто вживає вислів «чистий полімер». Очевидно, що «брудних» полімерів не буває, може, краще сказати «ненаповнений» або «вихідний» полімер?

На рис. 3.11 та 3.12 в дисертації не вказано, яким допантам відповідають пронумеровані криві. Є деякі граматичні помилки на стор. 60 та 97.

Проте наведені зауваження не впливають на розуміння основного змісту викладених у дисертації положень і загальну високу оцінку представленої роботи Михайлова Сергія Дмитровича, яка є закінченим науковим дослідженням, виконаним на високому науковому рівні з використанням сучасних методів, і робить суттєвий внесок у хімію високомолекулярних сполук, зокрема в напрямі контрольованого синтезу гібридних наноматеріалів

із наперед заданими властивостями.

Висновок про відповідність дисертації вимогам положень ДАК МОН України

Враховуючи викладене, вважаю, що за обсягом, рівнем виконання, актуальністю, науковою новизною сформульованих положень та практичною значущістю подана дисертаційна робота «Особливості утворення та властивості наноструктурованих композитів електропровідних полімерів та оксидів металів для детектування аміаку та амінів» відповідає вимогам “Порядку присудження наукових ступенів і присвоєння вченого звання старшого наукового співробітника”, затвердженого постановою Кабінету Міністрів України від 24 липня 2013 року № 567 (із змінами від 19.08.2015, № 656), зокрема пунктам 11-13, а її автор, Михайлов Сергій Дмитрович, заслуговує на присудження йому наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 02.00.06. – хімія високомолекулярних сполук.

Завідувач відділу модифікації полімерів

Інституту хімії високомолекулярних сполук НАН України

доктор хімічних наук, професор

С.В. Рябов

підпис Рябова С. В. засвідчую

Учений секретар ІХВС НАН України,

к.х.н.



В.Д. Мишак

12 січня 2017 р.