

ВІДГУК

офіційного опонента на дисертаційну роботу

Демченка Валерія Леонідовича

«Нанокompозити на основі поліелектролітних комплексів полісахаридів і наночастинок міді та срібла»,

подану на здобуття наукового ступеня доктора хімічних наук за спеціальністю 02.00.06 – хімія високомолекулярних сполук

Дисертаційна робота Демченка Валерія Леонідовича присвячена вивченню закономірностей синтезу мідь- і срібловмісних нанокompозитів на основі поліелектролітних комплексів за участю полісахаридів, встановленню особливостей регулювання розміру наночастинок металів, вирішенню проблеми їхньої стабілізації і забезпечення вузькодисперсного рівномірного розподілу в полімерній матриці, а також встановленню залежності властивостей нанокompозитів від їхньої структури і морфології. Дисертація відповідає теперішнім викликам науки і техніки, а вирішення поставлених завдань дослідження має міждисциплінарний характер і вимагає залучення широкого кола сучасних методів фізико-хімічних досліджень. Дисертація Валерія Демченка належить до важливих фундаментальних досліджень у галузі хімії високомолекулярних сполук з широким практичним значенням.

Актуальність обраної дисертантом теми не викликає жодних сумнівів. Розроблення методів синтезу поліелектролітних комплексів а-полісахарид-к-полісахарид і а-полісахарид-к-синтетичний поліелектроліт, потрібних координаційних комплексів з іонами Cu^{2+} і Ag^+ та мідь- і срібловмісних нанокompозитів на їхній основі за допомогою термохімічного й хімічного відновлення іонів металів, встановлення залежності структури, морфології і властивостей одержаних нанокompозитів від складу синтезованих комплексів і способу відновлення іонів металів є **нагальним і важливим**.

Про актуальність теми свідчить також включення її до державних науково-технічних програм з пріоритетних напрямів розвитку науки і техніки України, виконання низки держбюджетних тем у відділі модифікації

полімерів Інституту хімії високомолекулярних сполук НАН України, зокрема: «Наукові засади модифікації оліго- і полісахаридів і створення функціональних полімерних систем на їх основі та інших природно-відновлювальних сполук» (2009–2013 рр., № держ. реєстрації 0108U010722), «Розвиток знань про деградабельні та інші полімерні системи на основі модифікованих природно-відновлювальних сполук» (2014–2017 рр., № держ. реєстрації 0113U007941), «Формування нанокомпозитів на основі поліелектролітних комплексів і наночастинок Ag та Cu з ефективною антимікробною дією» (2017–2018 рр., № держ. реєстрації 0117U006171), «Наукові засади створення функціоналізованих полімерів і нанокомпозитів на основі природних сполук» (2018–2021 рр., № держ. реєстрації 0118U002054), «Створення мультифункціональних полімерних систем з антимікробними та біодеградабельними властивостями» (2017–2021 рр., № держ. реєстрації 0117U004028).

Структура дисертації традиційна. Представлена робота оформлена відповідно до вимог Міністерства освіти і науки України. Основна частина дисертаційної роботи (без списку літератури) викладена на 288 сторінках тексту і складається з анотації, вступу, шести розділів, висновків, списку використаних літературних джерел, що налічує 234 посилання, та додатку. Дисертація проілюстрована 144 рисунками і 48 таблицями, які повною мірою відображають її зміст. Дисертаційна робота написана добротною науковою мовою.

У **«Вступі»** чітко сформульовано мету роботи, читачеві зрозуміла її важливість і відповідність поставлених завдань рівню докторських дисертацій у галузі хімічних наук, зокрема в хімії високомолекулярних сполук.

У **першому розділі** на основі аналізу літературних джерел наведено результати досліджень особливостей формування, структури та властивостей поліелектролітних та поліелектроліт-металічних комплексів. Описано основні методи отримання металовмісних полімерних нанокомпозитів. Проведено аналіз структури та властивостей нанокомпозитів, синтезованих

відновленням іонів металів у поліелектроліт-металічних комплексах (зокрема хімічним та термохімічним відновленням). Обґрунтовано переваги синтезу мідь- і срібловмісних нанокompatитів через відновлення іонів металів у потрійних поліелектроліт-металічних комплексах на основі полісахаридів.

У другому розділі наведено характеристики об'єктів дослідження й описано методики їхнього приготування. Об'єктами досліджень були мідь- та срібловмісні нанокompatити на основі поліелектролітних комплексів полісахаридів. Для отримання нанокompatитів спочатку формували поліелектролітні комплекси змішуванням водних розчинів аніонного та катіонного поліелектролітів. На наступному етапі отримували зразки поліелектроліт-металічних комплексів. Синтез мідь- і срібловмісних нанокompatитів здійснювали за допомогою термохімічного та хімічного відновлення іонів металів у поліелектроліт-металічних комплексах.

У третьому розділі описано особливості формування, структуру та властивості поліелектролітних та поліелектроліт-металічних комплексів.

У четвертому розділі наведено результати досліджень структури, морфології та властивостей мідь- і срібловмісних нанокompatитів, сформованих термохімічним відновленням іонів металів у поліелектроліт-металічних комплексах.

У п'ятому розділі проаналізовано вплив типу хімічного відновника іонів Cu^{2+} і Ag^+ у поліелектроліт-металічних комплексах на структуру, морфологію та властивості металовмісних нанокompatитів.

У шостому розділі наведено результати експериментальних досліджень структури та властивостей мідь- і срібловмісних нанокompatитів, сформованих хімічним відновленням іонів металів у поліелектроліт-металічних комплексах під дією фізичних полів.

У «Висновках», які логічно витікають з експериментальних досліджень і є обґрунтованими великим масивом отриманих результатів та їхньою теоретичною інтерпретацією, коректно сформульовані основні результати дисертаційної роботи.

Автореферат дисертації як за структурою, так і за змістом відповідає основним положенням дисертаційної роботи.

Синтезовані полімерні матеріали досліджено й охарактеризовано за допомогою широкого кола сучасних методів аналізу. Так, для контролю синтезу окремих катіонних та аніонних поліелектролітів і дослідження взаємодій між протилежно зарядженими макроланцюгами використовували метод ІЧ-спектроскопії; структуру поліелектролітних та поліелектроліт-металічних комплексів, а також одержаних на їхній основі мідь- і срібловмісних наноконкомпозитів вивчали методами широко- та малокутового розсіювання рентгенівських променів; морфологію наноконкомпозитів (розмір, форму та розподіл наночастинок міді та срібла в поліелектролітних матрицях) досліджували методом трансмісійної електронної мікроскопії; особливості термохімічного відновлення іонів Cu^{2+} і Ag^+ вивчали за допомогою піролітичної мас-спектрометрії; теплофізичні та термомеханічні властивості вивчали методами диференційної сканувальної калориметрії, термогравіметричного та термомеханічного аналізу; електропровідність досліджуваних полімерних систем вивчали методом діелектричної спектроскопії; антимікробні властивості вивчали тестуванням мідь- та срібловмісних наноконкомпозитів на антимікробну активність. Отже, застосування надійних методів полімерної хімії та сучасних фізико-хімічних досліджень, глибокий теоретичний аналіз літературних джерел й узагальнення великого масиву власних експериментальних даних дали змогу автору сформулювати нові **науково обґрунтовані положення, висновки та рекомендації, достовірність яких не викликає сумніву.**

Цією дисертаційною роботою започатковано **новий напрям** у хімії високомолекулярних сполук – розроблення методів синтезу поліелектролітних комплексів на основі іоновмісних полісахаридів і формування на їхній основі полімерних металовмісних наноконкомпозитів, а також встановлення особливостей структури, морфології і властивостей одержаних наноконкомпозитів, що беззаперечно свідчить про **наукову новизну отриманих результатів.** Уперше розроблено методи синтезу поліелектролітних

комплексів на основі іоновмісних полісахаридів, які включають системи аніонний полісахарид – катіонний полісахарид і аніонний полісахарид – катіонний гнучколанцюговий полімерний електроліт синтетичного походження, та встановлено особливості їхньої структури і властивостей. Розроблено методи синтезу потрійних координаційних комплексів, які містять іони Cu^{2+} і Ag^+ (системи а-полісахарид– M^{n+} –к-полісахарид і а-полісахарид– M^{n+} –к-синтетичний поліелектроліт), виявлено особливості їхньої структури і властивостей. Встановлено особливості структури й морфології мідь- і срібловмісних нанокompatитів при термохімічному та хімічному відновленні іонів Cu^{2+} і Ag^+ у потрійних поліелектроліт-металічних комплексах різного складу. Виявлено антимікробну активність синтезованих мідь- і срібловмісних нанокompatитів щодо референтних штамів деяких мікроорганізмів і встановлено залежність ефективності їхньої дії від складу і структури нанокompatиту.

Практичне значення отриманих результатів полягає в тому, що розроблені способи синтезу мідь- і срібловмісних нанокompatитів можуть бути основою для створення технології виготовлення нанокompatитних матеріалів з антимікробною дією, які можуть використовуватися в різних галузях медицини та харчової промисловості, зокрема як пакувальні, гігієнічні та перев'язувальні матеріали. Синтезовані нанокompatити можуть бути використані для проєктування і виробництва фотонних приладів та елементів мікроелектроніки, а також для створення технології 3D-друку нанокompatитними матеріалами з ефективною антимікробною дією.

Однак практичне значення роботи Валерія Демченка не обмежується лише технологічним чи медичним застосуванням. Викладений у дисертації матеріал може бути використаний як у навчальному процесі для викладання лекційних курсів і постановки лабораторних робіт для студентів бакалаврського рівня вищої освіти, так і для підготовки магістрів і кадрів вищої кваліфікації – кандидатів і докторів наук.

Отримані результати та їхній аналіз лягли в основу численних наукових публікацій високого рівня. Так, основний зміст дисертаційної

роботи викладено в 49 наукових працях, які включають 27 статей (зокрема 12 статей у провідних закордонних журналах), 17 тез доповідей на міжнародних та вітчизняних наукових і науково-практичних конференціях та 5 патентів України (зокрема 2 патенти на винахід), що підтверджує вагомість проведених досліджень. Це дає підстави вважати, що **основні результати дисертаційної роботи Валерія Демченка повністю викладені в поважних наукових фахових виданнях.** Опубліковані результати дисертації відповідають вимогам наказу Міністерства освіти і науки України від 23 вересня 2019 року №1220 «Про опублікування результатів дисертацій на здобуття наукових ступенів доктора і кандидата наук».

Аналіз дисертаційної роботи Валерія Демченка показує, що ця робота сучасна і перебуває на вістрі світових тенденцій. Дисертація виконана в кращих традиціях хімії високомолекулярних сполук і водночас має міждисциплінарне значення, оскільки її результати можуть бути використані в інших галузях науки і техніки, таких як мікроелектроніка, оптика, біодіагностика, каталіз, оптоелектроніка, нанофотоніка, а також для створення ефективних антибактеріальних препаратів у медицині, фармакології, біохімії. Разом з тим, до роботи є кілька **зауважень і запитань:**

1. Обсяг літературного огляду, на мій погляд, видається дещо замалим, проте, з іншого боку, це може свідчити про те, що в науковій літературі є мало інформації стосовно синтезу, структури та властивостей металовмісних полімерних нанокомпозитів, одержаних з поліелектроліт-металічних комплексів.

2. В «Анотації», яка є візитною карткою дисертації, значною мірою містяться описові формулювання, наприклад: «Встановлено, що в поліелектролітних матрицях типу а-полісахарид–к-полісахарид, сформованих на основі поліелектролітів у сольовій формі... у процесі термохімічного відновлення утворюються значно менші наночастинки срібла..., тоді як у поліелектролітних матрицях, сформованих на основі поліелектролітів в змішаній кислотно-сольовій формі... утворюються значно більші наночастинки срібла...» Разом з тим, доцільно було б запропонувати хоча б

гіпотетичні пояснення, яка причина тих чи інших закономірностей, що спостерігались у роботі, навіть якщо експериментальні дані не дають змоги однозначно їх пояснити.

3. Методики синтезу катіонних і аніонних крохмалів і β -циклодекстринів, поліелектролітних і поліелектроліт-металічних комплексів наведені в другому розділі, який по суті є експериментальною частиною роботи. З того, що в описі методик відсутні посилання на літературні джерела, випливає, що ці методики розроблені автором. Проте в жодному з розділів не обговорюється синтез вищезгаданих полімерів і відповідних комплексів на їхній основі, тому незрозуміло, чому автор використовував саме такі умови проведення реакції (концентрації і співвідношення реагентів, послідовність їхнього завантаження, температуру, тривалість процесу тощо).

4. Використовуючи одну й ту ж методику, автор синтезував аніонні крохмаль і β -циклодекстрин, ступінь заміщення яких становив 1,0 і 0,4, відповідно (стор. 80). Чому така велика різниця? Чи існує необхідність саме в таких величинах ступеня заміщення, чи так вийшло випадково?

5. Автор пише про можливість регулювати розмір наночастинок металу умовами одержання полімерних нанокомпозитів. Насправді розміри хоча й відрізняються, проте не дуже сильно (наприклад, 4,7, 5,3, 6,3, 9 нм – стор. 199). Наскільки відтворюваними є ці синтези і розміри одержаних наночастинок?

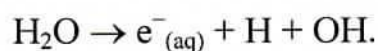
6. Сорбційна ємність плівок поліелектролітних комплексів (ПЕК) під час формування поліелектроліт-металічних комплексів визначена в ммоль/г (Табл. 2.1 на стор. 84). З технологічної точки зору це оправдано, але не дає змоги порівняти цей показник для різних ПЕК. Так, для окремих ПЕК сорбційна ємність у 2-3 рази вища, ніж для інших (Табл. 2.1), але причина такої різниці не пояснена і незрозуміла, тому що невідоме мольне співвідношення іонів металу і функціональних груп ПЕК.

7. Під час представлення й опису ІЧ-спектрів допущено деякі неточності. По-перше, у спектрах на осі абсцис відкладено хвильові числа, а не частоти, як вказує автор (стор. 88). По-друге, загальноприйнятим є те, що

хвильові числа відкладають у порядку зменшення зліва направо (наприклад, від 3600 см^{-1} до 600 см^{-1}), а не навпаки (зокрема, стор. 98). Таке представлення спектрів є традиційним і спрощує їхнє сприйняття.

8. У роботі зустрічаються деякі помилки і незрозумілості в написанні хімічних реакцій і формул.

Так, на стор. 54 в рівнянні не дотримано закон збереження електричного заряду:



На стор. 66 у рівнянні в рядку 3 є зайвий коефіцієнт 2 перед VH_4^- , а в наступному рівнянні в результаті відновлення іонів Ag^+ утворюється Cu^0 .

У формулі мономерної ланки 4-вінілпіридинійгидрохлориду (стор. 83) не потрібно ставити знак «+» у піридиновому кільці.

Незрозуміло, завдяки чому утворюються поліелектроліт-металічні комплекси між однойменно зарядженими іонами полікатион- M^{n+} (стор. 26).

9. Робота написана сучасною науковою мовою, майже не містить друкарських помилок чи невдалих перекладів з інших мов. Проте подекуди зустрічаються не зовсім коректні вислови на кшталт «нанотовщинні мультишари» (стор. 43), «сольовий зв'язок» (стор. 44, 46 і 48 – краще «іонний зв'язок»), «концентрація наночастинок Ag» (стор. 174 і 200 – краще «вміст»). Автор вживає граматично неправильне написання деяких термінів, наприклад у словах «метал» (стор. 46, рядок 15) і «група» (стор. 48) не потрібне подвоєння приголосних. Також зустрічається некоректний переклад певних слів, зокрема «підложка» (стор. 52 – краще «підкладка») і «стирання» (стор. 70 – у цьому значенні слід використовувати «прання»).

10. Деякі рисунки мають низьку якість (стор. 37, 38, 41, 48 та інші).

Висловлені зауваження мають переважно дискусійних характер і жодною мірою не знижують загальної наукової та практичної цінності роботи, яка виконана на високому експериментальному і теоретичному рівні.

На мою думку, робота Демченка В.Л. є завершеним у рамках поставлених завдань дисертаційним дослідженням, у якому отримані нові, науково обґрунтовані результати, які вирішують проблему розроблення

методів синтезу нанокомпозитів на основі поліелектролітних комплексів полісахаридів і наночастинок міді та срібла, що має суттєве значення для хімії високомолекулярних сполук і суміжних галузей – неорганічної, фізичної та колоїдної хімії. Вважаю, що за актуальністю теми, обсягом експериментальних досліджень, новизною одержаних результатів і їхнім теоретичним і практичним значенням, ступенем обґрунтованості наукових положень подана дисертаційна робота «Нанокомпозити на основі поліелектролітних комплексів полісахаридів і наночастинок міді та срібла» відповідає вимогам «Порядку присудження наукових ступенів», затвердженого постановою Кабінету Міністрів України від 24 липня 2013 року №567 (зі змінами), зокрема пунктам 10, 12, 13, а її автор, Демченко Валерій Леонідович, заслуговує на присудження йому наукового ступеня доктора хімічних наук за спеціальністю 02.00.06 – хімія високомолекулярних сполук.

Офіційний опонент:

Професор кафедри органічної хімії
Національного університету
«Львівська політехніка»
доктор хімічних наук, доцент

Когут А.М.

Підпис д.х.н., доц. Когута А.М. засвідчую.

Вчений секретар
Національного університету
«Львівська політехніка»
кандидат технічних наук, доцент



Брилинський Р.Б.