

ВІДГУК

офіційного опонента на дисертаційну роботу **Демченка Валерія Леонідовича “Нанокомпозити на основі поліелектролітних комплексів полісахаридів і наночастинок міді та срібла”**, представлену на здобуття наукового ступеня доктора хімічних наук за спеціальністю 02.00.06 – хімія високомолекулярних сполук

Поліелектролітні комплекси привертають увагу дослідників у всьому світі як перспективний підхід для створення нових матеріалів. Нагальним питанням сьогодення є не лише керування процесом структуроутворення в таких системах, оптимізація їх структури, а й модифікація їх властивостей шляхом створення більш складних систем – поліелектролітних комплексів з наночастинками металів.

Представлена дисертаційна робота присвячена розробці методів синтезу поліелектролітних комплексів різного складу, потрібних координаційних комплексів з іонами Cu^{2+} та Ag^+ , а також нанокомпозитів на основі поліелектролітних комплексів з наночастинками міді та срібла з акцентом на дослідження структури отриманих композитів та перспектив їх використання.

Актуальність обраної теми, її зв'язок з науковими програмами, планами, темами.

Актуальність обраної дисертантом теми є безсумнівною, оскільки створення полімерних композитів, наповнених нанорозмірними частинками металів або їх оксидів, є трендом наукових досліджень впродовж останніх десятиліть. Це пов'язано з розвитком високотехнологічних галузей промисловості, таких як оптика, каталіз, мікроелектроніка, біомедицина, які потребують нових матеріалів з певним комплексом властивостей.

На відміну від багатьох відомих досліджень, в яких для синтезу металовмісних нанокомпозитів використовують індивідуальні поліелектроліти або поліелектролітні комплекси на основі аніонного та катіонного поліелектролітів синтетичного походження, головна ідея даної дисертаційної роботи полягає у

використанні поліелектролітних комплексів на основі біополімерів – полісахаридів у варіантах аніонний полісахарид – катіонний полісахарид і аніонний полісахарид – катіонний синтетичний поліелектроліт. Використання саме біополімерів забезпечує біосумісність наносистем та їх біодеградабельність, що є важливим фактором для матеріалів біомедичного призначення та екологічно безпечних матеріалів.

Мідь- і срібловмісні наноккомпозити на основі полісахаридів різного складу було синтезовано термохімічним та хімічним відновленням іонів міді та срібла в потрібних поліелектроліт-металічних комплексах. Автором було встановлено зв'язок між складом отриманих комплексів, способом відновлення іонів металів та їх властивостями (структурою, морфологією). Саме такий підхід дав змогу встановити особливості регулювання розміру наночастинок металів та отримувати системи з низькою полідисперсністю.

Представлена дисертаційна робота виконувалась у рамках фундаментальних досліджень, які проводяться у відділі модифікації полімерів ІХВС НАН України, згідно з планами науково-дослідних програм, зокрема: „Наукові засади модифікації оліго- і полісахаридів і створення функціональних полімерних систем на їх основі та інших природно-відновлювальних сполук“ (2009–2013 рр., номер державної реєстрації 0108U010722); „Розвиток знань про деградабельні та інші полімерні системи на основі модифікованих природновідновлювальних сполук“ (2014–2017 рр., номер державної реєстрації 0113U007941); „Формування наноккомпозитів на основі поліелектролітних комплексів і наночастинок Ag та Cu з ефективною антимікробною дією“ (2017–2018 рр, номер державної реєстрації 0117U006171); „Наукові засади створення функціоналізованих полімерів і наноккомпозитів на основі природних сполук“ (2018–2021 рр., номер державної реєстрації 0118U002054); „Створення мультифункціональних полімерних систем з антимікробними та біодеградабельними властивостями“ (2017–2021 рр., номер державної реєстрації 0117U004028).

Таким чином, проведене дослідження відповідає пріоритетним напрямкам розвитку науки і техніки (“Нові речовини і матеріали”), якому надається

пріоритетна державна підтримка з метою формування ефективного сектора наукових досліджень і науково-технічних розробок для забезпечення конкурентоспроможності вітчизняного виробництва, сталого розвитку, національної безпеки України та підвищення якості життя населення.

Ступінь обґрунтованості та достовірності наукових положень, висновків і рекомендацій, сформульованих у дисертації.

Дисертант розглянув питання, присвячені розробці методів синтезу поліелектролітних комплексів при варіюванні їх складу: 1) аніонний полісахарид – катіонний полісахарид і аніонний полісахарид – катіонний синтетичний поліелектроліт; 2) потрійних координаційних комплексів з іонами Cu^{2+} та Ag^+ ; 3) мідь- і срібловмісних нанокмпозитів на їх основі шляхом термохімічного й хімічного відновлення іонів металів. Встановлено зв'язок між складом синтезованих комплексів і способом відновлення іонів металів та структурою, морфологією і властивостями одержаних нанокмпозитів.

У роботі детально проаналізовано основні закономірності формування структури та морфології мідь- і срібловмісних нанокмпозитів. Наведено вичерпну характеристику досліджуваних об'єктів та використано сучасні методи дослідження. Розділ 1, присвячений огляду літератури, де проведено ґрунтовний аналіз сучасного доробку наукової спільноти в області синтезу, структури та властивостей металовмісних полімерних нанокмпозитів, написаний майстерно, з критичним аналізом, що свідчить про глибоке розуміння проблеми, яку потрібно вирішити. Тому обґрунтування поставленого завдання не викликає сумніву. Також хочеться відзначити сучасні методи дослідження, які було використано при виконанні дисертаційної роботи, та рівень публікацій за результатами досліджень, серед яких 10 статей у високореєтингових наукових виданнях з Q1 та Q2, що підтверджує достовірність наукових положень, висновків і рекомендацій, сформульованих у дисертації.

Дисертація складається з анотації українською та англійською мовами, вступу, шести розділів, висновків, списку використаних джерел та додатку. Загальний обсяг роботи становить 323 сторінки, містить 144 рисунки, 48 таблиць і список з 234 літературних джерел.

Дисертаційна робота побудована за класичною схемою, коли дослідження проводяться поетапно і легко зрозуміти логіку досліджень та зроблені висновки на кожному етапі. Спочатку описано синтез і охарактеризовано поліелектролітні комплекси, далі – поліелектроліт-металічні комплекси і на завершальному етапі – металовмісні наноккомпозити. Особливістю дисертаційної роботи є використання поряд з традиційними методиками (хімічне, термохімічне відновлення), нестандартних методик (постійних фізичних полів) до процесу відновлення іонів металів у складі поліелектроліт-металічних комплексів.

У **вступі** доведено актуальність обраного наукового напрямку, проаналізовано стан проблеми, визначено мету та завдання досліджень, в загальному охарактеризовано роботу, що представляється до захисту, показано її наукове та практичне значення.

Перший розділ є літературним оглядом, в якому проаналізовано літературні дані за останні роки за обраною тематикою. Тут наведено результати досліджень особливостей формування, структури та властивостей поліелектролітних та поліелектроліт-металічних комплексів. Описано основні методи отримання металовмісних полімерних наноккомпозитів. Проведено аналіз структури та властивостей наноккомпозитів, синтезованих відновленням іонів металів у поліелектроліт-металічних комплексах (зокрема хімічним та термохімічним відновленням). Обґрунтовано переваги синтезу мідь- і срібловмісних наноккомпозитів шляхом відновлення іонів металів у потрійних поліелектроліт-металічних комплексах на основі полісахаридів.

Другий розділ містить інформацію щодо об'єктів та методів дослідження. Для створення поліелектролітних комплексів використовували полімери як природного, так і синтетичного походження: аніонні поліелектроліти пектин, аніонний крохмаль, аніонний β -циклодекстрин, Na-карбоксиметилцелюлозу; катіонні поліелектроліти хітозан, катіонний крохмаль, катіонний β -циклодекстрин, полі(4-вінілпіридин), поліетиленімін. На їх основі отримано поліелектролітні комплекси різного складу.

Для синтезу мідь- і срібловмісних наноккомпозитів плівками поліелектролітних

комплексів сорбували солі міді та срібла. Відновлення іонів металів у складі поліелектроліт-металевих комплексів (ПМК) здійснювали хімічним і термохімічним способами у широкому спектрі умов – за участю різних відновників, за різної температури і тривалості процесу. Проаналізовано особливості кожного способу, показано переваги термохімічного відновлення.

Термохімічне відновлення іонів металів у ПМК здійснювали нагріванням плівок поліелектроліт-металічних комплексів у діапазоні температур 100–190 °С за тривалості відновлення 5–30 хвилин. Хімічне відновлення іонів металів у поліелектроліт-металічних комплексах також проводили під дією постійних магнітного та електричного полів. Описано та охарактеризовано методи дослідження.

У третьому–п'ятому розділах послідовно досліджено особливості структури та властивості поліелектролітних, поліелектроліт-металічних комплексів і металовмісних наноконструкцій, сформованих термохімічним та хімічним відновленням.

У шостому розділі наведено результати дослідження впливу фізичних полів на структуру та властивостей мідь- і срібловмісних наноконструкцій, сформованих хімічним відновленням іонів металів у поліелектроліт-металічних комплексах.

Висновки, наведені в дисертації, підсумовують результати експериментальних досліджень і дають теоретично обґрунтовані узагальнення.

Наукові матеріали одержано із застосуванням сучасних наукових методів дослідження, зокрема ІЧ-спектроскопії, широко- та малокутового розсіювання рентгенівських променів, трансмісійної електронної мікроскопії, піролітичної мас-спектрометрії, диференціальної сканувальної калориметрії, термогравіметричного та термомеханічного аналізу, діелектричної спектроскопії; антимікробні властивості вивчали шляхом тестування мідь- і срібловмісних наноконструкцій на антимікробну активність.

Висновки за результатами виконання дисертаційної роботи підтверджені експериментальними даними та демонструють практичне значення дослідження.

Достовірність представлених результатів сумніву не викликає. Текст дисертації ілюстрований значною кількістю рисунків та таблиць. Слід відзначити хорошу якість оформлення дисертації, логічний і послідовний виклад матеріалу.

Таким чином, представлена дисертаційна робота є логічним за задумом, ретельним за виконанням та завершеним науковим дослідженням, автореферат дисертації повністю відображає зміст дисертації.

Наукова новизна одержаних результатів. Демченко В.Л. започаткував новий напрям в хімії іонвмісних полімерів – синтез та характеристика поліелектролітних комплексів на основі іонвмісних полісахаридів та металовмісних нанокompatитів на їх основі. Автор використав ефективні підходи для встановлення особливостей структури, морфології і властивостей одержаних нанокompatитів. Показав можливість регулювати розмір наночастинок металу, що є важливим фактором для експлуатаційних характеристик нанокompatитів на основі поліелектролітних комплексів.

Повнота опублікування основного змісту у фахових виданнях. Наукові праці дисертанта містять основні наукові здобутки й висновки дисертаційної роботи. Основні результати опубліковано у 49 наукових працях, які включають 27 статей у фахових виданнях (у тому числі 12 статей у журналах, проіндексованих у базі даних Scopus), 17 тез міжнародних та вітчизняних наукових та науково-практичних конференцій та 5 патентів України (2 патенти на винахід).

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“.

Недоліки дисертації та автореферату щодо змісту та оформлення. Принципових зауважень до роботи немає. Особливо хочеться відмітити великий об'єм проведеної синтетичної роботи, якісно виконаний аналіз структурних, морфологічних особливостей досліджуваних полімерних систем з використанням сучасних фізико-хімічних методів. Проте можна зробити деякі зауваження та вказати на такі недоліки:

1. При обговоренні результатів диференціальної сканувальної калориметрії можна було б представити у таблицях (Табл. 3.2; Табл. 4.3; Табл. 4.5 та ін.) не лише значення T_c , але і ΔT_c , що дало б змогу більш глибоко провести порівняльне дослідження процесів, які відбуваються в системах при α -переході.
2. У деяких випадках термомеханічні криві мають складніший характер в області α -переходу, ніж це описано в обговоренні експериментальних результатів (Рис. 4.7; Рис. 4.19; Рис. 4.20 та ін.). Хотілося б детальнішого аналізу процесів, які відбуваються.
3. При статистичному аналізі результатів дослідження металовмісних наносистем методом трансмісійної електронної мікроскопії (ТЕМ) автор не завжди враховував великі наночастинки. Наприклад, на Рис. 4.28 (а) на ТЕМ зображеннях явно видно наночастинки Ag 20–25 нм, яких на гістограмах немає.
4. При дослідженні антимікробної активності нанокompatитів автор говорить про більшу чи меншу активність синтезованих зразків, проте для такого методу, який було використано, значення 23,4; 22,5; 18,1 (Таблиця 4.7) є практично однаковими. Тобто можна говорити лише про високу антимікробну активність всіх зразків, а порівнювати їх ефективність не є коректним.
5. Цікаво було б, якби автор показав особливості формування наночастинок металів не лише у плівках поліелектролітних комплексів, а й у розчинах. Такі наносистеми можуть знайти використання для цільової доставки лікарських препаратів. Проте це може бути предметом подальших досліджень в рамках цього започаткованого наукового напрямку.

Наведені зауваження не є критичними, мають рекомендаційний характер і не зменшують наукової цінності роботи.

Рекомендації щодо використання результатів дисертаційного дослідження в практиці. Практичне значення представленого дослідження полягає у можливості використати розроблені способи синтезу мідь- і срібловмісних

нанокомпозитів для створення швидкої й ефективної технології виготовлення нанокомпозитних матеріалів з антимікробною дією. Такі матеріали мають гарні перспективи застосування у різних галузях, передусім як пакувальні, гігієнічні та перев'язувальні матеріали.

Для виробництва фотонних приладів і елементів мікроелектроніки корисним буде застосування встановленої дисертантом кореляції між складом полімерної матриці на основі аніонного та катіонного поліелектролітів, способом відновлення іонів Cu^{2+} чи Ag^+ і комплексом структура – морфологія – властивості мідь- і срібловмісних нанокомпозитів.

У технології адитивного виробництва широко використовується біополімер полілактид, тому виявлені в дисертаційній роботі закономірності синтезу срібловмісних нанокомпозитів на його основі можна з успіхом застосувати для 3D-друку нанокомпозитних матеріалів з ефективною антимікробною дією.

Висновок про відповідність дисертації встановленим вимогам.
Вважаю, що за актуальністю та об'ємом виконаних досліджень, новизною і достовірністю одержаних результатів, їх науковим та практичним значенням, ступенем обґрунтованості наукових положень і висновків 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 –
заступниця декана з наукової роботи
хімічного факультету
Київського національного університету
імені Тараса Шевченка,
доктор хімічних наук,
старший науковий співробітник



Наталія КУЦЕВОЛ