

ВІДГУК

офіційного опонента на дисертаційну роботу Демченка Валерія Леонідовича “Нанокompозити 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

Унікальні медико-біологічні, фізико-хімічні та фізичні властивості гібридних нанокompозитів полімерів, зокрема біологічного або природного походження, що містять наночастинок металів або їх оксидів, є джерелом постійно зростаючого інтересу до синтезу, дослідження таких поліфункціональних матеріалів та їх використання в різноманітних сучасних високотехнологічних галузях. Найчастіше, для отримання таких нанокompозитів використовують багатостадійні методи, які включають попередній синтез наночастинок металів з подальшим їх введенням в полімерну матрицю з використанням розчинників або методів високотемпературної переробки. Тому значна увага приділяється розробці та використанню більш технологічних і екологічних методів. З огляду на це контрольоване термохімічне або хімічне відновлення іонів металів з утворенням металевих наночастинок рівномірно розподілених безпосередньо в полімерній матриці є одним з найперспективніших методів формування металонаповнених гібридних нанокompозитів. Вкрай важливими для таких матеріалів є їх екологічні аспекти, зокрема, зменшення викидів шкідливих сполук при виготовленні, але й здатність до перетворень на екологічно безпечні продукти після завершення строку експлуатації.

Відповідно, дисертаційна робота В.Л. Демченка, яка присвячена вирішенню комплексу важливих фундаментальних та практичних задач у цій галузі сучасної хімії високомолекулярних сполук, а саме розробленню методів синтезу поліелектролітних комплексів на основі полімерів синтетичного та природного походження з іонами Cu^{2+} та Ag^+ , а також синтезу з них мідь- і срібловмісних нанокompозитів шляхом термохімічного й хімічного відновлення, встановленню зв'язку між складом синтезованих комплексів і способом відновлення іонів металів зі структурою, морфологією і властивостями одержаних нанокompозитів є безумовно **актуальною і практично важливою**.

Актуальність цієї роботи підтверджується і тим, що вона виконувалась у відповідності до програм 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 природновідновлювальних 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 нанокомпозитів 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 нанокомпозитів 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).

Наукова новизна одержаних результатів роботи полягає в тому, що в ній:

- Започатковано новий напрям у хімії іонвмісних полімерів – розробка методів синтезу поліелектролітних комплексів на основі іонвмісних полісахаридів і формування на їх основі полімерних металовмісних нанокомпозитів, а також встановлення особливостей структури, морфології і властивостей одержаних нанокомпозитів, що дає змогу регулювати розмір наночастинок металу залежно від кінцевого призначення полімерного нанокомпозиту.
- Вперше розроблено методи синтезу поліелектролітних комплексів на основі іонвмісних полісахаридів, які включають системи аніонний полісахарид – катіонний полісахарид і аніонний полісахарид – катіонний гнучколанцюговий полімерний електроліт синтетичного походження, та встановлено особливості їх 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 їх структури і властивостей.
- Встановлено особливості структури й морфології мідь- і срібловмісних нанокомпозитів при термохімічному відновленні іонів Cu^{2+} чи Ag^+ у потрійних поліелектроліт-металічних комплексах різного складу залежно від температури і тривалості відновлення.
- Виявлено особливості процесів термохімічного відновлення іонів Cu^{2+} або Ag^+ у потрійних поліелектроліт-металічних комплексах різного складу.
- Встановлено вплив мольного співвідношення [відновник] : [іон металу], тривалості процесу хімічного відновлення іонів Cu^{2+} або Ag^+ у поліелектроліт-

металічних комплексах α -полісахарид- M^{n+} - κ -синтетичний поліелектроліт та активності відновника (окисно-відновного потенціалу) на структуру, морфологію і властивості нанокompозитів.

- Встановлено характер впливу постійних магнітного та електричного полів у процесі хімічного відновлення іонів Cu^{2+} або Ag^+ у поліелектроліт-металічних комплексах α -полісахарид- M^{n+} - κ -синтетичний поліелектроліт з подальшим формуванням нанокompозитів на їх структуру та властивості.
- Виявлено антимікробну активність синтезованих Cu - та Ag -вмісних нанокompозитів щодо референтних штамів деяких мікроорганізмів і встановлено залежність ефективності їх дії від складу і структури нанокompозиту.

Практична цінність роботи базується на наукових результатах проведених досліджень і полягає у тому, що в ній:

- Розроблено способи синтезу мідь- і срібловмісних нанокompозитів, які можуть бути основою для створення швидкої й ефективної технології виготовлення нанокompозитних матеріалів з антимікробною дією, які можуть використовуватися в різних галузях медицини та харчової промисловості, перш за все як пакувальні, гігієнічні та перев'язувальні матеріали.
- Встановлено кореляцію 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 нанокompозитів, що може бути використано для проєктування та виробництва фотонних приладів та елементів мікроелектроніки.
- Встановлено закономірності синтезу срібловмісних нанокompозитів на основі біополімеру полілактиду, якій можуть бути основою для створення технології 3D-друку нанокompозитними матеріалами з ефективною антимікробною дією.

Структурно дисертація складається з анотації, вступу, шести розділів, висновків, списку використаних джерел та додатку. Загальний обсяг роботи становить 323 сторінки і містить 144 рисунки, 48 таблиць і список з 234 посилань.

У **вступі** сформульовано суть наукової проблеми, обґрунтовано актуальність теми, сформульовано мету і завдання досліджень, наукову новизну і практичну значущість її результатів, розкрито зв'язок роботи з науковими програмами, темами, представлено апробацію результатів роботи, описано структуру дисертації.

Перший розділ традиційно є літературним оглядом, в якому розглянуто особливості формування, структури та властивостей поліелектролітних та поліелектроліт-

металічних комплексів (ПЕК та ПМК), перелічено основні методи отримання металовмісних полімерних нанокомпозитів, зважено їхні переваги й недоліки. Наведено дані щодо структури та властивостей нанокомпозитів, синтезованих відновленням іонів металів у поліелектроліт-металічних комплексах (зокрема хімічним та термохімічним відновленням). Обґрунтовано вибір подальшого напрямку досліджень.

Другий розділ – методичний – містить опис хімічної будови та характеристики використаних сполук (поліелектролітів), приведено методики синтезу поліелектролітних та поліелектроліт-металічних комплексів і металовмісних нанокомпозитів на їх основі. Для створення поліелектролітних комплексів використовували полімери як природного, так і синтетичного походження: аніонні поліелектроліти пектин, аніонний крохмаль, аніонний β -циклодекстрин, На-карбоксиметилцелюлозу; катіонні поліелектроліти хітозан, катіонний крохмаль, катіонний β -циклодекстрин, полі(4-вінілпіридин), поліетиленімін. На їх основі отримано поліелектролітні комплекси різного складу.

Для отримання нанокомпозитів спочатку формували ПЕК, плівками яких далі абсорбували іони металів з водних розчинів солей міді чи срібла і отримували, відповідно, тернарні ПЕК (ПМК). Синтез мідь- і срібловмісних нанокомпозитів здійснювали шляхом термохімічного чи хімічного відновлення іонів металів у цих ПМК. Термохімічне відновлення іонів металів у ПМК здійснювали нагріванням плівок поліелектроліт-металічних комплексів у діапазоні температур 100–190 °C за тривалості відновлення 5–30 хвилин. Для хімічного відновлення використовували низку відновників різної відновної активності (NaBH_4 , N_2H_4 , $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$). Дуже цікавий момент – дослідження металовмісних нанокомпозитів, отриманих способом хімічного відновлення із залученням фізичних полів, а саме магнітного й електричного. Таке поєднання хімічних і фізичних чинників завжди цікаве й перспективне і може мати несподіваний результат. Також у другому розділі описано й охарактеризовано методи дослідження.

Третій розділ дисертаційної роботи присвячено вивченню особливостей формування, структури та властивостей поліелектролітних і поліелектроліт-металічних комплексів. Дисертант дослідив поліелектролітні комплекси складу аніонний полісахарид – катіонний полісахарид та аніонний полісахарид – катіонний синтетичний поліелектроліт у мольному співвідношенні функціональних груп 1:1. Комплекси отримано шляхом змішування водних розчинів аніонного та катіонного поліелектролітів у відповідному ваговому співвідношенні. За допомогою методів ІЧ-

спектроскопії та ширококутового розсіювання рентгенівських променів підтверджено формування поліелектролітних та поліелектроліт-металічних комплексів. Вивчено структуру, фізико-хімічні, термічні та термомеханічні властивості поліелектролітних та поліелектроліт-металічних комплексів з іонами Cu^{2+} та Ag^+ .

У **четвертому розділі** дисертант розглянув структуру, морфологію та властивості металовмісних нанокompatитів, синтезованих термохімічним відновленням іонів металів. Експериментально встановлено оптимальні умови, за яких повною мірою відбувається відновлення іонів міді й срібла до металічних наночастинок. Виявлено особливості цього процесу: в полімерних системах аніонний полісахарид – катіонний полісахарид термохімічне відновлення іонів срібла відбувається за рахунок перетворення гідроксильних груп глюкопіранозних ланок на кетонні та альдегідні, а за наявності в системі синтетичного полімеру ПЕІ – за рахунок перенесення електронів від атомів азоту аміногруп ПЕІ до іонів Cu^{2+} або Ag^+ в процесі нагрівання й руйнування ПМК. Показано, що від умов відновлення залежить розмір наночастинок металу в складі полімерних матриць і, відповідно, антимікробна активність нанокompatитів.

У **п'ятому розділі** розглянуто особливості структури, морфологію та властивості мідь- і срібловмісних нанокompatитів, сформованих хімічним відновленням іонів металів. Дисертант послідовно проаналізував вплив мольного співвідношення [відновник] : [іон металу], тривалості відновлення та активності відновника (NaBH_4 , N_2H_4 , $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$), на структуру і властивості отриманих нанокompatитів. Зокрема, показано, що при хімічному відновленні іонів Cu^{2+} за допомогою NaBH_4 формуються наночастинок типу ядро-оболонка, середній розмір яких зростає від ~ 4 нм до ~ 12 нм зі збільшенням тривалості відновлення іонів міді в ПМК пектин- Cu^{2+} -ПЕІ від 40 до 180 хв, що корелює з величиною ефективного розміру областей гетерогенності l_p , а також з електропровідністю та теплопровідністю нанокompatитів. Показано, що середній розмір наночастинок Ag у нанокompatитах пектин- Ag -ПЕІ сягає 3,8 нм, 4,3 нм та 15,8 нм в ряду NaBH_4 , N_2H_4 , аскорбінова кислота, відповідно, що пояснено зменшенням від'ємного значення редокс-потенціалу відновника. Знайдено, що розмір металічних наночастинок, який визначається умовами хімічного відновлення, впливає на антибактеріальну активність матеріалів.

У **шостому розділі** представлено та проаналізовано результати досліджень впливу постійних фізичних полів (магнітного та електричного) на структуру,

морфологію та властивості мідь- та срібловмісних нанокompatитів, сформованих хімічним відновленням іонів металів за допомогою NaBH_4 . Виявлено, що магнітне або електричне поле в процесі хімічного відновлення іонів міді чи срібла за допомогою NaBH_4 дає змогу регулювати вміст і розмір наночастинок металів у поліелектролітних матрицях аніонний полісахарид–катионний синтетичний поліелектроліт. Показано, що хімічне відновлення іонів Ag^+ у поліелектроліт-металічних комплексах на основі Na-КМЦ і ПЕІ*HCl та Na-пектин і П4ВП*HCl у постійному магнітному чи електричному полях сприяє збільшенню вмісту металічних частинок у нанокompatитах та зменшенню їх розміру; такий ефект пов'язаний зі зростанням активності хімічного відновника під дією поля, що сприяє швидшому відновленню іонів Ag^+ у поліелектролітній матриці.

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

Обґрунтованість і достовірність наукових положень і висновків дисертації В.Л. Демченка базується на детальному аналізі сучасних літературних даних та використанні ідей і експериментальних результатів дисертанта, отриманих за допомогою інформативних методів досліджень, таких як ІЧ-спектроскопія, широко- та малокутового розсіювання рентгенівських променів, трансмісійної електронної мікроскопії, піролітичної мас-спектрометрії, диференціальної сканувальної калориметрії (ДСК), термогравіметричного та термомеханічного аналізу, діелектричної спектроскопії; тестування нанокompatитів на антимікробну активність

Наукові публікації та автореферат досить повно відображають зміст дисертації, основні наукові результати якої опубліковані у 49 наукових працях, які включають 27 статей (12 статей у провідних зарубіжних журналах), 17 тез доповідей на міжнародних та вітчизняних наукових і науково-практичних конференціях 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».

Разом з тим, до тексту дисертації є зауваження:

1. В роботі охарактеризовано ІЧ-спектри індивідуальних поліелектролітів різної хімічної будови та поліелектролітних комплексів на їх основі, (рис. 3. 1-2 дисертації та рис. 1 автореферату). Як доказ утворення ПЕК наводяться лише

смуги симетричних і асиметричних валентних коливань іонізованих карбоксильних груп в області $1417\text{--}1423\text{ см}^{-1}$ та $1616\text{--}1623\text{ см}^{-1}$, а також смуги деформаційних і валентних коливань позитивно заряджених аміногруп є у діапазонах $2100\text{--}2200\text{ см}^{-1}$ і $2500\text{--}2700\text{ см}^{-1}$, відповідно. Разом з тим, у вказаних діапазонах є подібні смуги у вихідних полімерних електролітів (наприклад, хітозан та катіонний β -ЦД), і, крім того, є помітні зміни в положенні, формі та інтенсивності інших смуг, що свідчать про додаткові взаємодії в ПЕК. Однак, це чомусь в роботі не проаналізовано.

2. На стор. 10 AP та стор. 100 дисертації при обговоренні різниці в брегівській відстані між макромолекулярними ланцюгами аніонного й катіонного ПЕ в об'ємі ПЕК йде мова про особливості взаємодії протилежно заряджених поліелектролітів, однак не пояснено, що це за особливості.
3. Незрозуміло, чому при порівнянні експериментальної й адитивної дифрактограм ПЕК на основі пектину і ПЕІ (рис. 2 автореферату) (структурний рівень) робиться висновок, що вони суттєво відрізняються внаслідок лише інтермолекулярної кулонівської взаємодії макроланцюгів протилежно заряджених ПЕ (молекулярний рівень) в реальному ПЕК. Адже очевидно, що пакування макроланцюгів ПЕ залежить і від інших міжмолекулярних взаємодій, навіть якщо кулонівська взаємодія може вносити найбільший внесок.
4. При аналізі процесів утворення наночастинок металів в матрицях різних ПЕК дисертант приймає до уваги, зокрема, їх розміри та дисперсність. Однак, не розглядається вплив природи матриці на вихід реакції утворення, тобто реальний вміст таких металів, та на ступінь завершення цієї реакції.
5. Антимікробна активність сформованих наноконкомпозитів з металевими, наночастинами означає, що ці наночастинки потроху розчиняються генеруючи, таким чином, антимікробні іони металу, які переходять в оточуюче середовище. Звідси питання, наскільки довго це може тривати і яка стабільність у часі інших властивостей таких наноконкомпозитів? І чи не можуть тут робити свій внесок іони металу, якщо вони залишились в результаті неповного відновлення.
6. На жаль, спектри піролітичної мас-спектрометрії обмежено 70 m/z , що зменшує можливості розуміння механізмів термохімічного відновлення іонів металів полімерними матрицями. Крім того, сказано, що ІФ $m/z = 64$ відповідає фрагменту SO_2 , який може утворюватися унаслідок деструкції аніону солі CuSO_4 . Однак, можливо, цей аніон сам відновився до SO_2 за умов термохімічного

відновлення тернарного комплексу. Це можливо було б перевірити на прикладі іншої солі міді.

7. Дисертант довів, що при термохімічному відновленні іонів міді в матриці ПЕК утворюються наночастинки які містять Cu та Cu₂O з морфологією ядро-оболонка. Однак, не представлено доказів існування такої морфології. Можливо це суміш наночастинок Cu та Cu₂O, або це не морфологія Cu/Cu₂O, а морфологія Cu₂O/Cu.
8. Неясно, яким чином визначався вміст наночастинок металу в нанокompозиті.
9. Дивує низька електропровідність синтезованих нанокompозитів металів. Це звужує діапазон їх застосувань. Можливо це проблема низької наповненості металевими наночастинками та відсутності перколяційної сітки, а можливо це пов'язано і зі станом поверхні наночастинок чи з їх специфічною морфологією.

Разом з тим, зроблені зауваження мають лише частковий характер, не торкаються основного змісту і загальної високої оцінки даної дисертаційної роботи, що є об'ємним, глибоким та завершеним дослідженням, яке виконано на високому науковому та експериментальному рівні, робить значний внесок у хімію високомолекулярних сполук та, зокрема, представляє собою новий напрямок у галузі металонаповнених гібридних нанокompозитів на основі поліелектролітних комплексів полісахаридів.

Враховуючи вищевикладене, вважаю, що подана дисертаційна робота «Нанокompозити на основі поліелектролітних комплексів полісахаридів і наночастинок міді та срібла» повністю відповідає вимогам «Порядку присудження наукових ступенів», затвердженого постановою Кабінету Міністрів України від 24 липня 2013 року № 567 (із змінами), зокрема пунктам 10, 12, 13, а її автор, Демченко Валерій Леонідович, цілком заслуговує на присудження наукового ступеня доктора хімічних наук за спеціальністю 02.00.06 – хімія високомолекулярних сполук.

Завідувач відділу хімії функціональних матеріалів
Інституту біоорганічної хімії та нафтохімії
ім. В.П. Кухаря НАН України,
доктор хімічних наук, професор

О.А. Пуд

