

ВІДГУК

офіційного опонента на дисертаційну роботу Гончарук Олени Владиславівни «**Електроповерхневі та структурні властивості гідродисперсій нанорозмірних оксидів металів та кремнію та їх стабілізація**», представлену до захисту на здобуття наукового ступеня доктора хімічних наук за спеціальністю 02.00.11 – колоїдна хімія

Зміст дисертаційної роботи Гончарук Олени Владиславівни, автореферату дисертації та друкованих праць за темою роботи показує, що дослідження, які є базою представленої роботи були присвячені встановленню основних взаємозв'язків між структурою змішаних наноксидів металів та кремнію та їх властивостями в гідродисперсіях та наповнених полімерних композитах.

Нанорозмірні частинки оксидів металів широко використовуються у хімічних дослідженнях, в промисловості та медицині, як у вигляді гідродисперсій, так і в основі композиційних матеріалів складу наноксид/полімер. Тому проведене в роботі дослідження впливу полімерів, ПАР та електролітів на агрегативну та седиментаційну стабільність гідродисперсій наноксидів та їх структурно-механічні властивості є актуальними та сприяють вирішенню задач по прогнозуванню властивостей систем на основі наноксидів.

Тому **актуальність** обраної теми наукових досліджень «Електроповерхневі та структурні властивості гідродисперсій нанорозмірних оксидів металів та кремнію та їх стабілізація» та її **наукове значення** відповідають діючим вимогам до докторських дисертацій.

Представлена наукова робота має і **практичне значення**, оскільки на основі отриманих в роботі залежностей синтез-структура-властивості запропоновані нові підходи до розробки композиційних матеріалів, завдяки чому отримано наповнені наночастинками супергідрофобні покриття, композити для сорбції іонів металів з водних розчинів та термочутливі магнітокеровані гідрогелеві нанокомпозити.

Дисертаційна робота виконувалась відповідно до плану науково-дослідних робіт Інституту біолоїдної хімії ім. Ф.Д.Овчаренка НАН України в рамках

держбюджетних наукових програм. Дисертаційна робота виконувалась у відділі функціональних гідрогелей ІБКХ ім. Ф.Д.Овчаренка в активному співробітництві та з широким залученням і використанням даних, отриманих з допомогою вимірювально-аналітичного обладнання і обчислювальної техніки інших наукових установ: ІХП ім.О.О.Чуйка НАНУ, Люблінського університету імені Марії Кюрі-Склодовської та Національного технічного університету Афін у рамках наукової співпраці.

Дисертацію Гончарук О.В. оформлено у відповідності з нині діючими вимогами МОН України. Робота включає 298 сторінок машинописного тексту, 35 таблиць, 132 рисунки та список літературних джерел з 919 найменувань на 91 сторінці. Загальний обсяг роботи становить 425 сторінок.

Основний зміст дисертації по розділах.

У **Вступі**, згідно з вимогами до оформлення докторських дисертацій, обґрунтовано вибір теми дисертаційної роботи, висвітлено її актуальність, сформульовано мету та основні задачі дослідження, визначено наукову новизну та практичну цінність одержаних результатів, наведено дані щодо апробації результатів дисертаційної роботи та особистий внесок здобувача.

У першому розділі «**Структурні особливості змішаних нанодисперсних оксидів, методи синтезу та досліджень їх властивостей**» наведено основні методи синтезу та розглянуті структурні, фізико-хімічні та функціональні характеристики змішаних наноксидів (ЗОНК) отриманих як пірогенним методом, так і методом осадження на поверхню наноносія. Розглянуто структурні особливості змішаних наноксидів, що були охарактеризовані низкою методів (СЕМ, низькотемпературна адсорбція-десорбція азоту, РСА, ІЧ-спектроскопія тощо) та залежність морфологічних особливостей цих оксидів від методу синтезу. Обґрунтовано вибір задач дослідження та методів, використаних для їх вирішення. Описано синтез осаджених ЗОНК складу M_xO_y/SiO_2 (де $M = Ni, Zn, Mn, Co, Ti, Zr, Ce$), отриманих методом осадження гостьової фази на поверхні нанокремнезему, який складався з таких етапів: сольватостимульоване нанесення попередників (нітратів або ацетилацетонатів) відповідних металів на поверхню SiO_2 та подальше прожарювання при високих температурах для

формування фази гостьового оксиду. Показано зміни структури після модифікування нанокремнезему гостьовими оксидами, а саме те, що поверхня ЗОНК в залежності від концентрації та природи другого оксиду може являти структуру твердого розчину з ізоморфним заміщенням атомів Si на метал або мозаїчну структуру ділянок поверхні вихідного SiO_2 та аморфного або кристалічного гостьового оксиду.

У другому розділі «**Електроповерхневі властивості та структуроутворення в розбавлених дисперсіях змішаних наноксидів металів та кремнію**» розглянуто процеси формування поверхневого заряду та ПЕШ на межі розділу фаз в залежності від природи поверхні індивідуальних та змішаних наноксидів металів та кремнію, визначено рН-залежності ζ -потенціалу, розподіл частинок за розміром (РЧР) в низькоконцентрованих гідродисперсіях. Проведено аналіз результатів досліджень методом лазерної кореляційної спектроскопії (ЛКС) для гідродисперсій бінарних $\text{M}_x\text{O}_y/\text{SiO}_2$ (де $\text{M} = \text{Ni}, \text{Zn}, \text{Mn}, \text{Co}$) та потрійних $\text{M1}_x\text{O}_y/\text{M2}_x\text{O}_y/\text{SiO}_2$ (де $\text{M1} = \text{Zr}$ або Ni , $\text{M2} = \text{Ce}, \text{Ti}$ або Co) ЗОНК з різним вмістом M_xO_y , синтезованих методом осадження гостьової оксидної фази на нанокремнеземі, досліджено їх електроповерхневі властивості в водному середовищі.

У третьому розділі «**Стабільність та структурно-механічні властивості дисперсій нанокремнезему в присутності водорозчинних полімерів, ПАР та електролітів**» викладено результати досліджень впливу полімерів та електролітів на процеси структуроутворення в гідродисперсіях пірогенного кремнезему, розглянуто фактори, які впливають на їх агрегативну та седиментаційну стабільність та реологічні властивості. Було проаналізовано взаємозв'язки між адсорбцією полівінілового спирту, поліетиленоксиду та полівінілпіролідону різних молекулярних мас на нанокремнеземі та седиментаційною і агрегативною стійкістю та реологічними властивостями гідродисперсій. Показано, що будова адсорбційного шару визначається молекулярною масою полімерів та їх функціональними групами, а додавання неіоногенних полімерів до гідродисперсій нанокремнезему може приводити як

до стабілізації так і до флокуляції в залежності від концентраційного фактору, природи та молекулярної маси полімеру.

В четвертому розділі **«Взаємодія вихідних та модифікованих наноксидів з полярними та неполярними рідинами в процесі імерсійного змочування»** наведено результати досліджень процесів взаємодії поверхні вихідних та модифікованих наноксидів з полярними та неполярними рідинами при імерсійному змочуванні. Досліджено закономірності взаємозв'язків між складом поверхні індивідуальних та змішаних наноксидів, та модифікованого поверхневими функціональними групами нанокремнезему та їх взаємодією з полярними та неполярними рідинами. Особливу увагу приділено взаємодії з водою, визначенню гідратаційних властивостей та індексу гідрофільності за формулою Ребіндера. Показано, що всі змішані наноксиди мають гідрофільні властивості, які визначаються розподілом оксидних фаз та формуванням на поверхні структури твердого розчину з утворенням місткових груп $M-O(H)-Si$, що мають більшу полярність і відповідно гідрофільність, ніж термінальні OH -групи. Для потрійних та бінарних пірогенних змішаних оксидів з високим вмістом TiO_2 спостерігається підвищення гідрофільності порівняно з індивідуальними.

В п'ятому розділі **«Синтез та дослідження властивостей гідрофобних композитів на основі модифікованого функціональними групами та полімерами нанокремнезему»** представлено результати досліджень синтезу та структурних властивостей гідрофобних композитів у вигляді високодисперсних матеріалів, наповнених наноксидами полімерів та плівок, модифікованих нано- та мікрочастинками кремнезему, показано взаємозв'язок між структурою композитів та їх фізико-хімічними та гідрофобними властивостями. При синтезі наповнених силоксанових та полістирольних плівок було запропоновано формувати рельєф поверхні шляхом модифікування нано- і мікрочастинками SiO_2 . Модифікування силоксанових плівок наночастинками SiO_2 дозволяє отримати комбіновану шорсткість поверхні як на мікро- так і на нанорівні, що забезпечує супергідрофобні властивості плівок, модифікування силоксанових

плівки мікрочастинками SiO_2 призводить до формування потрібного комбінованого профілю шорсткості поверхні та супергідрофобності.

В шостому розділі «**Розробка мультифункціональних композитів з покращеними сорбційними властивостями на основі неорганічних наночастинок та природних або синтетичних полімерів**» розглянуто синтез, структурні характеристики, фізико-хімічні та функціональні властивості композитів на основі синтетичних та природних гідрофільних полімерів та неорганічних наночастинок: нанокремнезему, титанокремнезему, наногідроксиapatиту, нанокompозитів магнетит/лапоніт (МЛАП). Мультифункціональні термо- та магніточутливі композити були синтезовані на основі на основі полімеру полі(N-ізопропілакриламід) та МЛАП в якості неорганічного нанорозмірного зшиваючого агента. Досліджено їх структуру, термочутливі, магнітні та сорбційно-дифузійні властивості. Для моделювання факторів важливих для цільової доставки та вивільнення біоактивних сполук було досліджено вплив складу та структури гідрогелю на його термочутливість, сорбційну здатність, та вивільнення протиракового препарату 5-фторурацилу. Розглянуто також синтез композитів на основі нанокремнезему та наногідроксиapatиту з природними полісахаридами та визначено їх сорбційні властивості по відношенню до іонів важких металів.

Найбільш вагомі наукові результати, одержані автором дисертації:

В роботі вперше з єдиних позицій встановлені закономірності взаємозв'язку між умовами синтезу, структурою та фізико-хімічними властивостями індивідуальних та змішаних наноксидів металів та кремнію на межі розподілу фаз наноксид/дисперсійне середовище та наноксид/полімер; виявлено основні фактори, які визначають електрокінетичні та структурно-механічні властивості, агрегативну та седиментаційну стабільність гідродисперсій наноксидів в присутності полімерів та електролітів, впливають на взаємодію їх поверхні з полярними та неполярними рідинами та визначають структурні та функціональні властивості гібридних композитів складу наноксид/полімер.

1. Дослідженням електроповерхневих властивостей змішаних оксидів металів та кремнію в водному середовищі та їх впливу на електрокінетичні властивості показано, що формування поверхневого заряду в водному середовищі залежить від структури змішаних оксидів, а саме від наявності поверхневих ділянок зі структурою індивідуальних оксидів або твердих розчинів, які визначають концентрацію та кислотні властивості поверхневих ОН-груп. Виявлено, що поверхневий заряд пірогенних бінарних оксидів з великим вмістом другого оксиду більший порівняно з індивідуальними оксидами внаслідок більшої кислотності місткових груп на їх поверхні. Для змішаних оксидів, синтезованих методом осадження на нанокремнеземі гостьового оксиду виявлено, що електроповерхневі властивості залежать від розподілення фази другого оксиду на поверхні SiO_2 , яке є різним в залежності від природи та концентрації другого оксиду.

2. За допомогою сучасних фізико-хімічних методів досліджень впливу водорозчинних неіоногенних полімерів, ПАР, індиферентних та неіндиферентних електролітів на структуроутворення в гідродисперсіях нанокремнезему виявлено комплексний ефект молекулярної маси та природи функціональних груп полімерів на адсорбцію, седиментаційну стабільність та реологічні властивості дисперсій. Розглянуто механізми стабілізації та флокуляції наноксидів в присутності водорозчинних неіоногенних полімерів та ПАР (етонію) в гідродисперсіях та показано, що вирішальну роль має концентраційний фактор, який забезпечує різні умови для адсорбційної взаємодії полімеру або ПАР з наночастинками: створення місткових зв'язків через адсорбцію полімеру на різних частинках при низьких $C_{\text{полім}}$ (до 50-70 % адсорбційного моношару) та високих концентраціях твердої фази або формування щільного адсорбційного шару навколо частинок при високих концентраціях полімеру, що сприяє стеричній стабілізації. Показано, що функціональні групи та молекулярні маси полімерів визначають їх конформацію в адсорбційному шарі та здатність до міжмолекулярної взаємодії після повного покриття поверхні нанокремнезему, а саме для ПВП та ПЕО взаємодії полімер-полімер слабші за взаємодії з поверхнею SiO_2 з утворенням водневих зв'язків

$\text{SiO}-\text{H}\cdots\text{O}=\text{C}<$ чи $\text{SiO}-\text{H}\cdots\text{O}(\text{CH}_2)_2<$, в той час як для ПВС характерні міцні водневі зв'язки полімер-полімер за рахунок наявності С-ОН груп, що призводить до гелеутворення в дисперсіях $n\text{SiO}_2$. Виявлено, що індиферентні електроліти призводять до коагуляції частинок SiO_2 , що відображається у збільшенні гідродинамічного розміру агрегатів при невисоких концентраціях SiO_2 та підвищенню в'язкості дисперсій при високих концентраціях SiO_2 . Для досліджених хлоридів вплив посилюється в ряду катіонів: $\text{Li}^+<\text{Na}^+<\text{K}^+<\text{Ca}^{2+}<\text{Mg}^{2+}$, який відповідає збільшенню радіусу та зменшенню гідратної оболонки, а вплив аніонів на збільшення в'язкості відповідає збільшенню гідратної оболонки в ряду $\text{I}^-<\text{NO}_3^-<\text{Cl}^-$ для солей Na.

3. Визначено особливості взаємодії змішаних наноксидів з водою та іншими рідинами різної природи (ТЕА, ацетонітрил, ізопропанол) здатними до полярних взаємодій та неполярними вуглеводнями (декан, гексан) при імерсійному змочуванні. Показано, що всі досліджені змішані наноксиди мають гідрофільні властивості, які визначаються розподілом оксидних фаз та формуванням на поверхні структури твердого розчину з утворенням місткових груп $\text{M}-\text{O}(\text{H})-\text{Si}$, що мають більшу полярність і відповідно гідрофільність, ніж термінальні ОН-групи. Для потрійних та бінарних пірогенних змішаних оксидів з високим вмістом TiO_2 та для осадженого ZnO/SiO_2 спостерігається підвищення гідрофільності порівняно з індивідуальними. З'ясовано, що модифікування поверхні нанокремнезему з заміщенням полярних Si-ОН на неполярні триметилсилільні групи приводить до лінійного зменшення теплот змочування триетиламіном, ізопропанолом, ацетонітрилом зі збільшенням ступеню модифікування, внаслідок здатності розглянутих рідин до полярних та донорно-акцепторних взаємодій з поверхневими силанольними групами, в той час як на теплоти змочування неполярними гексаном та n-деканом ступінь модифікування не впливає. Модифікування поверхні SiO_2 полімерами в залежності від їх структури може як підвищувати гідрофільність (ПВП, ПВС), так і зменшувати її (ПЕО, ПДМС). Модифікування поверхні триметилсилільними групами зі ступенем покриття $> 0,7$ або ПДМС з концентрацією $> 10\%$ мас. призводить до гідрофобізації поверхні нанокремнезему зі збереженням високої дисперсності,

що дозволяє отримати ефективні загущувачі гідрофобних середовищ. Теплота змочування водою нанокремнезему зі ступенем покриття триметилсилільними групами $> 0,7$ нижча, ніж насиченими вуглеводнями, що пов'язано з високою взаємною спорідненістю молекул води та низькою здатністю до неполярних взаємодій і підтверджує адекватність оцінки гідрофільних властивостей за допомогою індексу гідрофільності Ребіндера.

4. Синтезовано гідрофобні композити нанокремнезем-полідиметилсилоксан (ПДМС) з використанням ПДМС з різною довжиною макромолекул методами хімічного щеплення ПДМС до поверхні SiO_2 та адсорбційним модифікуванням з розчину ПДМС в гексані. Комплексним дослідженням залежності структури SiO_2 /ПДМС композитів і молекулярної динаміки міжфазового полімерного шару в залежності від співвідношення компонентів, довжини макромолекул та методу модифікування показано, що при прищепленні коротких ланцюгів ПДМС, одержаних розривом макромолекули за допомогою диметилкарбонату, утворюється міжфазний шар жорсткої фракції аморфного полімеру в композиті, в той час як при фізичній адсорбції формується рухома фракція, яка проявляє властивості незв'язаного об'ємного полімеру.

5. Спосіб керування властивостями макро- та мікрозмочування гідрофобної поверхні плівок шляхом зміни рельєфу за допомогою модифікування нано- та мікрочастинками SiO_2 запропоновано при синтезі наповнених силоксанових та полістирольних плівок. При дослідженні можливостей використання нано- та мікрочастинок як наповнювачів та їх впливу на структуру та гідрофобні властивості плівкових покриттів було визначено, що (i) модифікування силоксанових плівок наночастинками SiO_2 дозволяє отримати комбіновану шорсткість поверхні як на мікро- так і на нанорівні, що забезпечує супергідрофобні властивості плівок; (ii) попереднє модифікування поверхні nSiO_2 гідрофобними групами або полімерами змінює його розподіл в плівці та рельєф поверхні наповнених полістирольних плівок, що визначає їх гідрофобні властивості.

6. Комплексними дослідженнями взаємозв'язку між складом, структурою та фізико-хімічними властивостями полі(НППАА) гібридних гідрогелів показано

ефективність використання наночастинок композиту магнетит/лапоніт (МЛАП) для зшивання макромолекул НПАА, що може надавати магніточутливість, покращувати здатність до набухання та термочутливість і підвищувати поглинальну здатність до 5-фторурацилу. Враховуючи різкий фазовий перехід при фізіологічних температурах (32-36 °С), підвищений ступінь рівноважного набухання, кооперативність дегідратації, посилену поглинальну здатність та магніточутливість, розроблені композитні гідрогелі з контрольованою багатофункціональністю можуть бути перспективними матеріалами в біомедичних застосуваннях як носії для контрольованої доставки і вивільнення фармацевтичних речовин/біомолекул.

7. На основі аналізу впливу адсорбційної взаємодії між природними полімерами та неорганічними наночастинками на структурні та функціональні властивості запропоновано синтез композитів на основі нанокремнезему, титанокремнезему, наногідроксиapatиту та полісахаридів (ПС: альгінат натрію, хітозан, агар, низько- та високоетерифіковані пектини) з сорбційною активністю по відношенню до іонів металів з водних середовищ. Ефективність таких сорбентів, обумовлену наявністю функціональних груп ПС, здатних до електростатичної або комплексної взаємодії з катіонами металів, та мезопористою структурою з високою питомою поверхнею композитів, доведено по відношенню до сорбції Sr(II), Cu(II), Zn(II), Cd(II) та Pb(II) з водних розчинів. Порівняння структури та адсорбційної здатності по відношенню до Sr(II) композитів з різним співвідношенням компонентів показало, що вона найвища для композитів SiO₂/ПС (2:1) та нГАП/ПС (4:1), і залежить від морфології, S_{БЕТ}, а також від природи полісахариду, що проявляється в особливостях рН-залежності. В кислому середовищі найбільша сорбція відбувається на пектинвмісних композитах, тоді як в нейтральному максимальна сорбція притаманна композитам з альгінатом натрію, а в лужному – з агаром.

Сказане вище свідчить про вагоме **наукове та практичне значення** одержаних результатів і перспективність їх подальшого впровадження.

Наукову новизну і достовірність одержаних наукових результатів підтверджено застосуванням сучасних колоїдно-хімічних і фізико-хімічних

методів досліджень (ЛКС, ІЧ-спектроскопія, СЕМ, ТЕМ, мікрокалориметрія, турбідиметрія, РСА, ДСК тощо) та публікаціями у наукових виданнях. Результати дисертаційної роботи представлені у 48 наукових публікаціях у фахових вітчизняних та зарубіжних виданнях, таких як Langmuir, Microporous and Mesoporous Materials, Journal of Colloid and Interface Science, Applied Surface Science, Nanoscale research letters, Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspectsta ін.

Опубліковані наукові праці та автореферат повністю відображають зміст дисертації, яка безперечно може бути і буде корисною для фахівців в галузях колоїдної хімії, хімії поверхні, аналітичної хімії та ін.

Разом з тим по роботі слід зробити деякі зауваження:

1. В роботі використано декілька методів одержання вихідних нанокompatитів. Для спрощення сприйняття наведеного матеріалу бажано було б більш опукло провести аналіз особливостей одержання нанодисперсних гідроксидів застосованими методами порівняно з іншими методами, та підкреслити їх переваги.
2. Велика кількість цікавих колоїдно-хімічних результатів по впливу полімерів та електролітів на процеси структуроутворення в гідродисперсіях кремнезему, що наведена в третьому розділі, на жаль не доведена до ступеню широкого узагальнення, котре дало б змогу більш чітко окреслити області їх можливого практичного застосування. Автор цілком слушно базується на ідеях П.О.Рєбіндера при обговоренні процесів взаємодії поверхні оксидів з різними за природою рідинами, що бажано буде поглибити в подальших дослідженнях по вивченню цих процесів, застосовуючи саме такий підхід з залученням і інших фізико-хімічних методів.
3. В області одержання термо- та магніточутливих композитів в дисертації не вистачає даних по вимірюваннях магнітних властивостей наночастинок в тому числі надвисокочастотних досліджень властивостей та досліджень нагріву магнітних наночастинок при дії змінного магнітного поля. Це дало б змогу точніше оцінити можливості

використання одержаних зразків в ролі потенційних індукторів наногіпертермії при лікуванні онкозахворювань.

4. Обсяг проведених досліджень не можна визнати цілком достатнім для однозначних висновків про потенційну перспективність одержаних матеріалів при застосуванні в сорбційних технологіях. При оцінці адсорбційних властивостей одержаних композитів по відношенню до іонів важких металів не є коректним обмежуватися тільки даними по величинах сорбції при різних рН без аналізу ізотерм сорбції. При обговоренні результатів кінетичних досліджень недостатнім є і аналіз впливу співіснуючих аніонів без детального розгляду процесів утворення в розчині відповідних комплексів важких металів, що можуть як сприятливо, так і негативно діяти на процеси сорбції.
5. В ряді статей автора (зокрема, №№ 6, 9 в переліку робіт дисертанта) кількість співавторів нараховує 15 або навіть 16 співавторів, що, безумовно, утруднює оцінку внеску самого дисертанта.
6. Робота і автореферат написані правильною мовою і акуратно оформлені, проте в них зустрічаються і прикрі помилки. Автореферат перевантажений таблицями по теплоті змочування зразків, що не є найбільш важливими з точки зору основних висновків. В авторефераті ряд рисунків є занадто дрібними за масштабом (наприклад, рис. 6, 15 та ін.), інколи трапляються і деякі прикрі друкарські помилки. Загальний список посилань (919 позицій) є, на мій погляд, надмірно перевантаженим.

Зроблені зауваження не є принциповими, в більшості носять характер побажань, і не впливають на загальну позитивну оцінку роботи. Великий обсяг експериментальних результатів, отриманих з використанням сучасних приладів, в достатній мірі забезпечує достовірність, надійність і обґрунтованість наукових висновків, положень і рекомендацій, сформульованих у роботі.

Дисертаційна робота Гончарук Олени Владиславівни «Електроповерхневі та структурні властивості гідродисперсій нанорозмірних оксидів металів та кремнію та їх стабілізація» є актуальною і виконана на високому науково-

методичному рівні. Дисертаційна робота є закінченою науково-дослідною роботою, що відповідає вимогам Атестаційної колегії МОН до докторських дисертацій, а її автор, Гончарук Олена Владиславівна, заслуговує присудження наукового ступеню доктора хімічних наук за спеціальністю 02.00.11 – колоїдна хімія.

Завідувач кафедри хімічної технології кераміки та скла

Національного технічного університету України

"Київський політехнічний інститут

імені Ігоря Сікорського" МОН України,

лауреат Державної премії України в галузі науки і техніки,

член-кореспондент НАН України,

докт. хім. наук, професор

Б. Ю. Корнілович

Підпис Б.Ю. Корніловича засвідчую:

Вчений секретар КПІ ім. Ігоря Сікорського

В. В. Холявко

