

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

Дисертаційна робота Гончарук Олени Владиславівни присвячена розробці методів синтезу наноксидів та нанокомпозитів на їх основі, встановлення закономірностей впливу морфології та природи поверхні наноксидів на структуру їх гідродисперсій, електрокінетичні властивості, та їх взаємодію з полярними та неполярними рідинами і полімерами, а також створення на основі наноксидів та полімерів гібридних ефективних сорбентів та носіїв лікарських препаратів.

Варіюючи склад і умови синтезу можна цілеспрямовано змінювати властивості колоїдних систем або композитів складу наноксид/полімер. Тому визначення взаємозв'язку між умовами синтезу та структурою і властивостями одержаних колоїдних систем або композитів наноксид/полімер є актуальним для прогнозування і спрямованого регулювання властивостей різних колоїдних систем. Дослідження впливу морфології та поверхневих властивостей наноксидів на явища та процеси на межі розподілу фаз в газовому та водному середовищах, а також в наповнених полімерах дозволить глибше розуміти ефекти та закономірності, що забезпечують їх поведінку в різних середовищах, але й для цілеспрямовано змінювати їх характеристики, важливі при конкретному використанні цих матеріалів в якості адсорбентів, наповнювачів та при біомедичних застосуваннях.

В зв'язку з цим вважаю, що обрана Гончарук Оленою Владиславівною тема наукових досліджень «Електроповерхневі та структурні властивості гідродисперсій нанорозмірних оксидів металів та кремнію та їх стабілізація» є **актуальною** і не викликає жодних сумнівів.

Наукова новизна дисертаційної роботи.

Наукова новизна дисертаційної роботи Гончарук О.В. полягає у розробці методів синтезу гібридних композитів на основі отриманих даних про адсорбційну взаємодію між наноксидами, лапонітом, гідроксиапатитом з синтетичними і природними полімерами, та доведено ефективність запропонованого підходу до регулювання структури на нанорівні за допомогою неограничених наночастинок для покращення функціональних властивостей полімерів, а саме гідрофобних, адсорбційних, термочутливих тощо.

Проведено комплексне дослідження впливу водорозчинних полімерів, ПАР, індиферентних та неіндиферентних електролітів на агрегативну та седиментаційну стабільність та структуроутворення в гідродисперсіях $n\text{SiO}_2$. Запропоновано та реалізовано підхід до керування властивостями макро- та мікрозмочування поверхні через варіювання рельєфу поверхні за допомогою наповнення плівкових покриттів неорганічними наночастинами (НЧ) SiO_2 .

Оскільки розроблені в представленій до захисту роботі композитні гідрогелі з контрольованою багатофункціональністю можуть бути перспективними матеріалами в біомедичних застосуваннях як носії для контрольованої доставки і вивільнення фармацевтичних речовин/біомолекул, та системи для магнітної гіпертермії рідини, а також у вигляді магнітних сорбентів, то ця наукова робота має і безперечне **практичне значення**.

Представлена дисертаційна робота є складовою частиною систематичних фундаментальних досліджень, які виконуються у відділі функціональних гідрогелей ІБКХ ім. Ф.Д.Овчаренка відповідно до плану науково-дослідних робіт Інституту біоколоїдної хімії ім. Ф.Д.Овчаренка НАН України в рамках держбюджетних наукових програм, причому з широким використанням даних, отриманих з допомогою вимірювально-аналітичного обладнання і обчислювальної техніки інших наукових установ: ІХП ім. О.О.Чуйка НАНУ, Національного технічного університету Афін, та Люблінського університету імені Марії Кюрі-Склодовської у рамках плідної наукової співпраці.

Короткий аналіз змісту роботи

Автореферат з анотаціями та дисертація Гончарук О.В. за змістом та обсягом відповідають наразі існуючим вимогам до оформлення докторських дисертацій. Загальний обсяг дисертації складає 425 сторінок, при цьому вона включає 298 сторінок машинописного тексту, 35 таблиць, 132 рисунки та список літературних джерел з 919 найменувань на 91 сторінці.

Вважаю прикрасою дисертації список опанованої автором літератури, який складається із **919** першоджерел.

У **Вступі**, згідно з вимогами до оформлення докторських дисертацій, обґрунтовано актуальність теми дисертаційної роботи, сформульовані мета та завдання дослідження, висвітлені наукова новизна та практичне значення отриманих результатів, наведені дані про особистий внесок здобувача та його публікації за темою дисертаційної роботи.

У **першому розділі** «Структурні особливості змішаних нанодисперсних оксидів, методи синтезу та досліджень їх властивостей» наведено основні методи застосовані для синтезу та дослідження структурних, фізико-хімічних та функціональних характеристик змішаних наноксидів та гібридних полімер-оксидних композитів на їх основі. Розглянуто структуру активних центрів на поверхні змішаних та індивідуальних наноксидів Si, Ti, Al, Ni, Co, Zn, Zr, Cu, Mn, Se та морфологічні особливості цих оксидів в залежності від методу синтезу. Обґрунтовано вибір задач дослідження та методів, використаних для їхнього вирішення. Описано синтез осаджених змішаних наноксидів та гібридних полімер-оксидних композитів на їх основі. Показано, що після модифікування наночасток SiO₂ гостьовими оксидами поверхня може являти структуру твердого розчину з ізоморфним заміщенням атомів Si або мозаїчну структуру ділянок поверхні вихідного SiO₂ та аморфного або кристалічного другого оксиду, співвідношення між якими залежить від поверхневої концентрації гостьового оксиду, при цьому вміст Si–OH груп в змішаних оксидних нанокompозитах зменшується порівняно з вихідним SiO₂. Розподіл

другої фази по поверхні наноккомпозитів на основі SiO_2 оцінено за ІЧ, РСА та ТЕМ даними.

Другий розділ «Електроповерхневі властивості та структуроутворення в розбавлених дисперсіях змішаних наноксидів металів та кремнію» присвячений вивченню процесів формування поверхневого заряду та подвійного електричного шару 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 в низькоконцентрованих гідродисперсіях. Проведено порівняльний аналіз результатів досліджень методом лазерної кореляційної спектроскопії та електрофорезу для гідродисперсій бінарних та потрійних змішаних оксидних наноккомпозитів з різним вмістом M_xO_y , синтезованих методом осадження гостьової оксидної фази на основу з нанокремнезему, 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 $n\text{SiO}_2$, а саме їх агрегативну та седиментаційну стабільність та реологічні властивості. Дослідженням ізотерм адсорбції полімерів доведено, що адсорбція поліетиленоксиду, полівінілового спирту і полівінілпіролідону протікає з формуванням петель та вільних хвостів. Показано, що відносний внесок петель зменшується при збільшенні молекулярної маси полімеру. Було також 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 роль шару адсорбованого полімеру як стеричного фактору, здатного обумовити стабілізуючий ефект, що перешкоджає агрегуванню дисперсних наночасток. Виконані дослідження показали також, що для стабілізації дисперсії кількість адсорбованого полімеру

має бути рівною або більшою, ніж потрібно для суцільного заповнення поверхневого моношару при адсорбції. Показано також роль активних функціональних груп полімерів у взаємодіях полімер–полімер, полімер–поверхня SiO_2 та полімер–вода. Так, полівініловий спирт здатен утворювати міцні водневі зв'язки і забезпечує містковий механізм стабілізації дисперсій, коли полімер та дисперсні наночастки утворюють поперечно зв'язану суцільну структуру, седиментаційно стійку через втрату рухливості. Адсорбція ж поліетиленоксиду на поверхні нанодисперсного кремнезему найбільше підвищує седиментаційну стійкість концентрованих дисперсій.

У дисертаційній роботі досліджено також роль адсорбції поверхнево-активні речовин, зокрема, етонію, як димерного амфіфільного ПАР, у стабілізації гідродисперсій наноксидів їх вплив на колоїдні властивості таких гідродисперсій. У цьому ж розділі освітлено також вплив неіндиферентних (HCl та NaOH) та індиферентних електролітів на структуроутворення в гідродисперсіях нанокремнезему. Показано, зокрема, що критична концентрація та час гелеутворення за наявності електролітів зменшуються, тоді як в'язкість дисперсій, та розміри агрегатів у них збільшуються у ряду хлоридів $\text{Li}^+ < \text{Na}^+ < \text{K}^+ < \text{Ca}^{2+} < \text{Mg}^{2+}$, який відповідає збільшенню радіусу катіонів та зменшенню їх гідратних оболонок.

Четвертий розділ «Взаємодія вихідних та модифікованих наноксидів з полярними та неполярними рідинами в процесі імерсійного змочування» висвітлює результати досліджень процесів взаємодії поверхні вихідних та модифікованих наноксидів з полярними та неполярними рідинами при імерсійному змочуванні, характер взаємозв'язків між складом поверхні індивідуальних та змішаних наноксидів, та модифікованого поверхневими функціональними групами нанокремнезему з особливостями їх взаємодії з полярними та неполярними рідинами. Особливу увагу приділено взаємодії з водою, визначенню гідратаційних властивостей та індексу гідрофільності, запропонованого Ребіндером. Наявність і кількість полімерів у нанокompозитах на основі пірогенного кремнезему вирішальним чином впливає на гідрофобно-

гідрофільні властивості поверхні часток таких композитів: поверхня композитів з полівініловим спиртом і полівінілпіролідом є суттєво гідрофільнішою за поверхню часток нанокompозитів з вмістом поліетиленоксиду і полідиметилсилазану. Зокрема, при вмісті в нанокompозитах від 15 % мас. і вище полідиметилсилазану такі композити починають проявляти гідрофобні властивості.

П'ятий розділ «Синтез та дослідження властивостей гідрофобних композитів на основі модифікованого функціональними групами та полімерами нанокремнезему» представляє результати досліджень синтезу та структурних властивостей гідрофобних композитів у вигляді високодисперсних матеріалів, наповнених наноксидами полімерів та плівок, показано взаємозв'язок між структурою нанокompозитів та їх фізико-хімічними та гідрофобними властивостями. При дослідженні нанокompозитів із вмістом полідиметилсилазану приділено увагу визначенню впливу співвідношення фаз і методу модифікування на структурні, термічні та релаксаційні властивості цього полімеру. При дослідженні ж наповнених наночастинками гідрофобних покриттів було запропоновано та реалізовано практичне застосування способу керування властивостями макро- та мікрозмочування гідрофобних плівок шляхом варіювання рельєфу поверхні за допомогою модифікування покриттів мікро- та наночастинками вихідного та модифікованого гідрофобними групами SiO_2 . Ефекту підвищеної гідрофобності було досягнуто на ієрархічно шорстких поверхнях.

Шостий розділ «Розробка мультифункціональних композитів з покращеними сорбційними властивостями на основі неорганічних наночастинок та природних або синтетичних полімерів» присвячений методам синтезу, структурним характеристикам, фізико-хімічним та функціональним властивостям нанокompозитів на основі синтетичних та природних гідрофільних полімерів та неорганічних наночасток: $n\text{SiO}_2$, титанокремнеземі, наногідроксиапатиту, нанокompозитів магнетит/лапоніт. Багатофункціональні термо- та магніточутливі композити були синтезовані на основі на основі

полі(N-ізопропілакриламід) та нанокомпозитів магнетит/лапоніт 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.

На основі нанокремнезему, титанокремнезему та наногідроксиапатиту як неорганічних наночастинок, та водорозчинних полісахаридів (альгінату натрію, хітозану, агару, низько- та високоетерификованих пектинів тощо) було синтезовано композити з посиленою сорбційною активністю по відношенню до іонів важких металів та досліджено їх структурні, фізико-хімічні та адсорбційні властивості щодо цих іонів.

Основні наукові результати, наведені у дисертації:

З єдиних позицій вперше сформульовані 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; досліджено основні фактори, що 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 на формування структурних і функціональних властивостей гібридних композитів складу наноксид/полімер.

Вище перелічене підтверджує вагомість одержаних результатів, їх **наукове та практичне значення** і перспективність їх подальшого впровадження.

Наукова новизна і достовірність одержаних наукових результатів підтверджується широким застосуванням таких сучасних колоїдно-хімічних і фізико-хімічних методів досліджень, як ЛКС, ІЧ-спектроскопія, СЕМ, ТЕМ,

мікрокалориметрія, турбідиметрія, РСА, ДСК тощо, та публікаціями у наукових виданнях з високим імпаکت-фактором. Результати дисертаційної роботи представлені у 48 наукових публікаціях у фахових вітчизняних та зарубіжних виданнях, таких як Journal of Colloid and Interface Science, Langmuir, Applied Surface Science, та ін.

Є деякі зауваження стосовно змісту й оформлення дисертації та автореферату:

1. З якою метою було обрано саме ацетилацетонати відповідних металів як вихідні сполуки для одержання наноксидів, с.76? Чому як продукт реакції утворювався ацетилацетон (це якимось доведено?), за рахунок чого тоді утворюється оксид металу?
2. На стор.77 наведено бруто-формулу сполуки $C_{10}H_{14}O_5Ti$, не зрозуміло, що це за сполука?
3. Чому ПВП адсорбується найбільш пласко, а ПВС утворює найдовші хвости (невдалий термін, що він характеризує?) (с.122)? За рахунок яких причин?
4. Чому в роботі фігурує середньомасова молекулярна маса полімерів M_w , а не наведена середньочислова м.м. M_n , яка традиційно для цього використовується (с.118)? Не зрозуміло, чому обрано саме 5% полімеру для одержання композитів (с.118).
5. Що характеризують, які саме властивості полімерів, константи K і α в рівнянні 3.2?
6. Чим можна пояснити, що для ПВП спостерігається найбільша величина адсорбції A в порівнянні з A для ПВС і ПЕО (співставні), (с.120, рис. 3.1).
7. В роботі стверджується: «Для дисперсії кремнезему у присутності ПЕО та ПВП ($M_w = 55$ кДа та 12 кДа відповідно) такого збільшення в'язкості не спостерігається (рис. 3.4а, в, криві 1 та 3).» На рис.3.4а для ПЕО така м.м. не фігурує.

8. На рис.4.9 помилка: полімер ПОЕ, с.186 полімер ПВА, якого немає в дослідженнях і на рис.4.11, але є ПЕГ; в підписі до рис.4.12 знову ПВА, на рис. його немає, є ПДМС (с.187).
9. Чим можна пояснити зменшення величини адсорбції ПВП при максимальній кількості адсорбованого полімеру (рис.4.8, с.209)?
10. Як визначали, що довжина щеплених ланцюгів 6-8 ланок? На с.218 наведено невдалий вираз: 6-8 мономерів складає щеплений полімерний ланцюг, краще вказувати: 6-8 елементарних ланок в полімерному ланцюгу.
11. Чому було обрано саме полістирольну плівку в дослідженнях (с.268)? Можна було обрати інший полімер з полярними функціональними групами, які могли б забезпечити додаткову шорсткість поверхні.
12. На рис.6.9 наведена формула полі-N-ізопропілакриламід у карбоксильними групами в бічному ланцюгу. Можливо це був кополімер N-ізопропілакриламід з акриловою кислотою, тим більше що далі в тексті зустрічається вираз „кополімерних ланок” (с.304)?

Дисертацію написано досить правильною українською мовою, але все ж хотілося б побажати автору ретельніше вичитувати написане через досить численні технічні помилки при друкуванні: „Ця умова призводить до друга стну системи, коли відбувається...(с.126) і т.п. В дисертації трапляються жаргонізми: «В ІЧ-спектрах спостерігається поврехня з вільними силанольними групами» мабуть краще сформулювати, що спостерігаються сигнали від вільних силанольних груп (с.79). На с.128 зустрічається повторення абзаців.

Зауваження, які було зроблено по ходу розгляду дисертації, не мають кваліфікаційного характеру і не впливають на загальну позитивну оцінку роботи.

Висновок про відповідність дисертації вимогам положень ДАК МОН України.

Дисертаційна робота на тему «Електроповерхневі та структурні

властивості гідродисперсій нанорозмірних оксидів металів та кремнію та їх стабілізація» має закінчений характер, достовірність наведених даних визначається ретельністю виконання і використанням сучасних фізичних методів дослідження, а також теоретичних підходів. Розроблені автором наукові положення обґрунтовано.

Дисертаційна робота відповідає спеціальності 02.00.11 – колоїдна хімія. Публікації і автореферат об'єктивно і в достатній мірі відображають зміст дисертаційної роботи, яка може бути цікавою і корисною для фахівців в галузях колоїдної хімії, хімії поверхні, координаційної і аналітичної хімії та ін.

Вважаю, що дисертаційна робота Гончарук Олени Владиславівни «Електроповерхневі та структурні властивості гідродисперсій нанорозмірних оксидів металів та кремнію та їх стабілізація» за актуальністю теми та обсягом виконаних досліджень, новизною одержаних результатів, їх теоретичним та практичним значенням, ступенем обґрунтованості наукових положень повністю відповідає вимогам до докторських дисертацій, визначених «Порядком присудження наукових ступенів» (пп. 9, 11, 12, 13), затвердженим постановою Кабінету Міністрів України № 567 від 24 липня 2013 р. із змінами, внесеними згідно з Постановою КМУ № 656 від 19.08.2015, № 1159 від 30.12.2015 р. та № 567 від 27.07.2016 р.), а її автор, Гончарук Олена Владиславівна, заслуговує присудження наукового ступеня доктора хімічних наук за спеціальністю 02.00.11 – колоїдна хімія.

Офіційний опонент –

Завідувач кафедри хімії високо-
молекулярних сполук Київського
національного університету
імені Тараса Шевченка,
д.х.н., професор

Підпис зас. і. а. у. н.
вчени секретар НДЧ
КАРАУЛЬНА Н. В.
25.03.2021р.

Г. Савченко



Г. Савченко