

## ВІДГУК

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

**Актуальність теми дисертації.** Стрімкий розвиток нанотехнологій в останні десятиріччя відкриває нові можливості в одержанні ультрадисперсних матеріалів та їхнього ефективного використання як у техніці, так і у біології та медицині. Серед таких матеріалів особливе зацікавлення викликають композиційні матеріали, отримані на основі змішаних наноксидів. Тому пошук оптимальних умов синтезу таких матеріалів із цільовими колоїдно-хімічними та фізико-хімічними властивостями стає перспективним, а проведені у дисертаційній роботі Гончарук О.В. наукові дослідження із вивчення основних закономірностей взаємозв'язків між структурою поверхні змішаних наноксидів та їхніми електроповерхневими властивостями в гідродисперсіях та наповнених полімерних композитах, впливу полімерів, ПАР та електролітів на агрегативну та седиментаційну стабільність гідродисперсій наноксидів та їхні структурно-механічні властивості є актуальними.

Дисертаційна робота виконана відповідно до плану науково-дослідних робіт Інституту біолоїдної хімії імені Ф. Д. Овчаренка НАН України в рамках держбюджетних наукових програм у відділі функціональних гідрогелей та плідної наукової співпраці із співробітниками інших наукових установ: Інституту хімії поверхні імені О. О. Чуйка НАН України, Люблінського університету імені Марії Кюрі-Склодовської та Національного технічного університету Афін.

**Наукова новизна та практична цінність роботи.** В роботі вперше обґрунтовано 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 чинники, які визначають електрокінетичні та структурно-механічні властивості, агрегативну та седиментаційну стабільність гідродисперсій наноксидів в присутності полімерів та електролітів, впливають на взаємодію їхньої поверхні з полярними та неполярними рідинами та визначають структурні та функціональні властивості гібридних композитів складу наноксид/полімер.

1. Системними дослідженнями електроповерхневих властивостей змішаних оксидів металів та кремнію та їхнього впливу на електрокінетичні властивості та структуроутворення в гідродисперсіях 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 за поверхневий заряд індивідуальних оксидів внаслідок більшої кислотності місткових груп на їхній поверхні. Для змішаних оксидів, синтезованих методом осадження на  $\text{SiO}_2$  гостьового оксиду з'ясовано, що характерним є адитивний вплив на електроповерхневі властивості, який залежить від розподілення фази другого оксиду на поверхні  $\text{SiO}_2$ . Оксиди  $\text{Zn}$  та  $\text{Mn}$  можуть формувати структуру твердого розчину, в той час як оксиди  $\text{Ni}$  та  $\text{Co}$  формують окрему фазу з розміром кристалітів 11-13 нм.

2. За допомогою сучасних фізико-хімічних методів досліджень впливу водорозчинних неіоногенних полімерів, ПАР, індиферентних та неіндиферентних електролітів на структуроутворення в гідродисперсіях  $\text{SiO}_2$  виявлено комплексний ефект молекулярної маси та природи функціональних груп полімерів на адсорбцію, седиментаційну стабільність та реологічні властивості дисперсій. Згідно розглянутими в роботі механізмами стабілізації та флокуляції наноксидів в присутності водорозчинних неіоногенних полімерів та ПАР (етонію) в гідродисперсіях показано, що вирішальну роль має концентраційний чинник, який забезпечує різні умови для адсорбційної взаємодії полімеру та ПАР з наночастинками: створення місткових зв'язків через адсорбцію полімеру на різних частинках за низьких концентрацій полімеру (до 50-70 % адсорбційного моношару) та високих концентраціях твердої фази або формування щільного адсорбційного шару навколо частинок за високих концентрацій полімеру, що сприяє стеричній стабілізації. Показано, що функціональні групи та молекулярні маси полімерів визначають їхню конформацію в адсорбційному шарі та здатність до міжмолекулярної взаємодії після повного покриття поверхні  $\text{SiO}_2$ , а саме для ПВП та ПОЕ взаємодії полімер-полімер слабші за взаємодії з поверхнею  $\text{SiO}_2$  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  $\text{SiO}_2$ .

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) у разі імерсійного змочування. Методом мікрокалориметрії 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  $TiO_2$  та для осажденного  $ZnO/SiO_2$  спостерігається підвищення гідрофільності порівняно з індивідуальними. З'ясовано, що модифікування  $SiO_2$  з заміщенням полярних  $Si-OH$  на неполярні ТМС приводить до лінійного зменшення теплот змочування ТЕА, ізопропанолом, ацетонітрилом зі збільшенням ступеню модифікування ТМС, внаслідок їхньої здатності до полярних та донорно-акцепторних взаємодій з поверхневими  $OH$ -групами, в той час як на теплоти змочування неполярними гексаном та н-деканом ступінь модифікування не впливає, їхня взаємодія відбувається тільки за рахунок сил Ван-дер-Ваальса. Модифікування поверхні  $SiO_2$  полімерами в залежності від їхньої структури може як підвищувати гідрофільність (ПВП, ПВС), так і зменшувати її (ПОЕ, ПДМС). Модифікування поверхні ТМС-групами зі ступенем покриття  $> 0,7$  або ПДМС з концентрацією  $> 10$  % мас. призводить до гідрофобізації поверхні  $SiO_2$  зі збереженням високої дисперсності, що дозволяє отримати ефективні загущувачі гідрофобних середовищ. Теплота змочування водою  $SiO_2$  зі ступенем покриття  $TMS > 0,7$  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  $SiO_2/ПДМС$  з використанням ПДМС з різною довжиною макромолекул методами хімічного прищеплення 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 у разі прищеплення коротких ланцюгів ПДМС, одержаних розривом макромолекули за допомогою диметилкарбонату, утворюється міжфазний шар жорсткої фракції аморфного полімеру в композиті, в той час як у випадку

фізичної адсорбції формується рухома фракція, яка проявляє властивості незв'язаного об'ємного полімеру.

5. Новий ефективний спосіб керування властивостями макро- та мікрозмочування гідрофобної поверхні плівок шляхом варіювання рельєфу за допомогою модифікування нано- та мікрочастинками  $\text{SiO}_2$  було запропоновано та реалізовано під час синтезу наповнених силоксанових та полістирольних плівок. Встановлено, що модифікування силоксанових плівок наночастинками  $\text{SiO}_2$  дозволяє отримати комбіновану шорсткість поверхні як на мікро-, так і на нанорівні, що забезпечує супергідрофобні властивості плівок, а попереднє модифікування поверхні  $\text{SiO}_2$  гідрофобними групами або полімерами змінює його розподіл в плівці та рельєф поверхні наповнених полістирольних плівок, що визначає їхні гідрофобні властивості; модифікування силоксанових плівок мікрочастинками  $\text{SiO}_2$  призводить до помітного збільшення шорсткості поверхні та супергідрофобності за невисокого вмісту наповнювача (55–110 мг/мл в суміші для синтезу).

6. Комплексними дослідженнями взаємозв'язку між складом, структурою та властивостями полі(НПАА) гібридних гідрогелів показано ефективність використання наночастинок композиту магнетит/лапоніт (МЛАП) як зшивального агента, здатного надавати магнітоточливість, покращувати здатність до набухання та термочутливість і підвищувати поглинальну здатність до 5-фторурацилу. Враховуючи різкий фазовий перехід у діапазоні фізіологічних температур (32–36°C), підвищений ступінь рівноважного набухання, кооперативність дегідратації, посилену поглинальну здатність та магнітоточливість, розроблені 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.

7. Впреше запропоновано та реалізовано синтез композитів на основі  $\text{SiO}_2$ , титанокремнезему, наногідроксиapatиту та полісахаридів (ПС: альгінат натрію, хітозан, агар, низько- та високоетерификовані пектини) з підвищеною 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  $\text{Sr(II)}$ ,  $\text{Cu(II)}$ ,  $\text{Zn(II)}$ ,  $\text{Cd(II)}$  та  $\text{Pb(II)}$  з водних розчинів. Дослідження

кінетики адсорбції Cu(II), Zn(II), Cd(II) та Pb(II) та їхніх ізотерм на композиті ST20/АН показало, що найадекватнішою для композиту є кінетична модель псевдодругого порядку.

**Ступінь обґрунтованості наукових положень, висновків та рекомендацій.** У дисертаційній роботі здобувачкою подано великий та цінний обсяг експериментального матеріалу, який одержаний з використанням сучасних широко апробованих та надійних колоїдно-хімічних і фізико-хімічних методів досліджень (сканувальна електронна мікроскопія; низькотемпературна адсорбція-десорбція азоту; мікрокалориметрія; диференційна сканувальна калориметрія; інфрачервона спектроскопія; рентгеноструктурний аналіз; лазерна кореляційна спектроскопія; потенціометрія; адсорбційні методи; реологічні та структурно-механічні дослідження та інші). Це підтверджує те, що одержані експериментальні результати є надійними та достовірними. Обговорення та аналіз результатів експерименту проведено на сучасному науковому рівні з урахуванням останніх досягнень у галузі колоїдної хімії. Наукові положення, висновки та рекомендації сформульовані на основі експериментальних результатів не викликають сумнівів і ступінь їхньої обґрунтованості є достатнім.

**Загальні відомості про структуру та зміст дисертаційної роботи.** Дисертаційна робота Гончарук О. В. складається із анотації, вступу, шести розділів, висновків та списку використаних у роботі літературних джерел. Дисертація викладена на 439 сторінках машинописного тексту, з них на основний текст роботи припадає 298 сторінок. Дисертація містить 35 таблиць, 132 рисунки та список літературних джерел, який нараховує 919 найменувань.

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 застосовані для синтезу та дослідження структурних, фізико-хімічних та функціональних характеристик змішаних наноксидів (ЗОНК) 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 ЗОНК складу  $M_xO_y/SiO_2$  (де  $M = Ni, Zn, Mn, Co, Ti, Zr, Ce$ ), отриманих двоетапним методом осадження гостьової фази на поверхні  $nSiO_2$ : сольватостимульованим нанесенням нітратів або ацетилацетонатів відповідних металів на поверхню пірогенного кремнезему. Склад ЗОНК та їхні структурні характеристики визначалися за допомогою РСА, ІЧ, СЕМ, низькотемпературної адсорбції-десорбції азоту. Показано, що після модифікування  $nSiO_2$  гостьовими оксидами поверхня ЗОНК може являти структуру твердого розчину з ізоморфним заміщенням атомів Si на M або мозаїчну структуру ділянок поверхні вихідного  $SiO_2$  та аморфного або кристалічного другого оксиду, співвідношення між якими залежить від поверхневої концентрації гостьового оксиду, при цьому вміст Si–ОН груп в ЗОНК зменшується порівняно з вихідним  $SiO_2$ . Розподіл другої фази по поверхні  $nSiO_2$  оцінено за ІЧ, РСА та ТЕМ даними.

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  $\zeta$ -потенціалу, розподіл частинок за розміром (РЧР) в низькоконцентрованих гідродисперсіях. Проведено порівняльний аналіз результатів досліджень методом лазерної кореляційної спектроскопії (ЛКС) та електрофорезу для гідродисперсій бінарних  $M_xO_y/SiO_2$  (де  $M = Ni, Zn, Mn, Co$ ) та потрійних  $M1_xO_y/M2_xO_y/SiO_2$  (де  $M1 = Zr$  або  $Ni$ ,  $M2 = Ce, Ti$  або  $Co$ ) ЗОНК з різним вмістом  $M_xO_y$ , синтезованих методом осадження гостьової оксидної фази на  $nSiO_2$ , 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  $nSiO_2$ , а саме їх агрегативну та седиментаційну стабільність та реологічні властивості. Було проаналізовано взаємозв'язки між адсорбцією полівінілового спирту, поліетиленоксиду та полівінілпіролідону різних молекулярних мас на  $nSiO_2$  та седиментаційною і агрегативною стійкістю та реологічними властивостями гідродисперсій.

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  $n\text{SiO}_2$  та їх взаємодією з полярними та неполярними рідинами. Особливу увагу приділено взаємодії з водою, визначенню гідратаційних властивостей та індексу гідрофільності за формулою Ребіндера.

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, показано взаємозв'язок між структурою нанокompозитів (НК) та їх фізико-хімічними та гідрофобними властивостями.

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 НК на основі синтетичних та природних гідрофільних полімерів та неорганічних наночасток:  $n\text{SiO}_2$ , титанокремнеземі, наногідроксиапатиту, нанокompозитів магнетит/лапоніт (МЛАП). Мультифункціональні термо- та магніточутливі композити були синтезовані 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.

**Повнота відображення матеріалів у опублікованих працях, особистий внесок у них здобувача та відповідність спеціальності 02.00.11 – колоїдна хімія.** Основні результати та положення дисертаційної роботи Гончарук О. В. з належною повнотою викладені у 63 наукових працях, серед яких 40 статей у закордонних виданнях, які індексуються у міжнародних наукометричних базах даних Scopus та Web of Science, 8 статей у фахових виданнях України в галузі

хімічних наук, а також 15 тез доповідей на міжнародних та всеукраїнських наукових конференціях та симпозіумах.

Публікації за матеріалами дисертації та автореферат повністю відображають основний зміст дисертації.

Автором дисертації особисто отримані усі зразки досліджених композитів, проведена модифікація поверхні кремнезему, досліджені електроповерхневі, структурні та реологічні властивості одержаних дисперсних систем. Аналіз та обговорення результатів досліджень проведені спільно із співавторами статей.

Дисертаційна робота містить наукові результати, які частково можна віднести до інших спеціальностей, зокрема фізичної хімії, електрохімії, матеріалознавства, але за сукупною вагомістю розглянуті колоїдно-хімічні процеси є визначальними, тому роботу можна кваліфікувати за спеціальністю 02.00.11 – колоїдна хімія. Останнім часом з розвитком сучасних нанотехнологій на перший план в галузі колоїдної хімії вийшли дослідження, пов'язані із поверхневими явищами, і дисертаційна робота Гончарук О. В. є хорошим підтвердженням такої зміни пріоритетів.

#### **Зауваження та побажання до роботи.**

1. Седиментаційна стабільність дисперсій, зазвичай, корелює із агрегативною стабільністю, а результати отримані для дисперсій кремнезему для концентрацій 1 та 5 мас % вказують, що агрегація відбувається, однак седиментаційне розділення не спостерігається (табл.3.2). Така поведінка дисперсій є цікавою і потребує детальнішого аналізу.
2. За розглянутими механізмами стабілізації та флокуляції наноксидів в присутності водорозчинних полімерів та етонію в гідродисперсіях показано, що вирішальну роль має концентраційний чинник. За таких умов аналіз одержаних результатів доцільніше вести у термінах співвідношення концентрації полімерів чи етонію до концентрації наноксидів, а не в абсолютних величинах, як зроблено у дисертації.
3. У дисертаційній роботі стверджується, що індиферентні електроліти призводять до коагуляції частинок кремнезему в дальньому енергетичному мінімумі, однак жодних розрахунків енергії взаємодії цих частинок не наведено. На підставі чого зроблено такий висновок?
4. У тексті дисертації вказано, що вплив хлоридів на коагуляцію посилюється в ряду катіонів  $\text{Li}^+ < \text{Na}^+ < \text{K}^+ < \text{Ca}^{2+} < \text{Mg}^{2+}$ , проте залежність ефективного



радіусу агрегатів кремнезему від концентрації хлоридів з різними катіонами, яка подана на рис. 3.24, не підтверджує цю послідовність.

5. Висновок про залежність сорбції Sr(II) на композитах кремнезему з полісахаридами (пектин, альгінат натрію, агар) від рН середовища є не переконливим (рис. 6.29, 6.30).
6. На рис. 6.35 наведений сумісний вплив аніонів на сорбцію Cu(II), Zn(II), Cd(II) та Pb(II) на ST20-АН. Цікаво як визначали сорбцію цих іонів без присутності аніонів.
7. Список літератури нараховує 919 джерел інформації. Не завжди надмірна кількість посилань свідчить про належний аналіз наукової проблеми, радше навпаки вказує на недоліки. Так, у дисертаційній роботі відсутні посилання на ряд джерел інформації, які наведені у списку, а саме: 145, 201, 277, 279, 280, 285, 297, 313, 333, 334, 432, 438-440, 474, 475, 513-522, 586-590, 664, 683, 716-718, 834-841, 908-910.
8. Підписи під деякими рисунками не повністю відповідають змісту самих рисунків, а саме: рисунки 3.21, 3.26, 3.30.
9. У дисертації використано багато скорочень, але не всі скорочення внесені у список скорочень, що затрудняє сприйняття змісту дисертації.

Дисертацію написана гарною українською мовою, але все ж таки зустрічаються технічні помилки друкування та невдалі вирази.

Зроблені зауваження не є принциповими, загалом носять характер побажань і не впливають на загальну позитивну оцінку роботи.

Дисертаційна робота Гончарук Олени Владиславівни «Електроповерхневі та структурні властивості гідродисперсій нанорозмірних оксидів металів та кремнію та їх стабілізація» є закінченою у межах поставлених завдань науково-дослідною роботою, яка виконана на високому науково-методичному рівні, а великий обсяг експериментальних результатів, отриманих з використанням сучасних приладів і установок, забезпечує достовірність, надійність і обґрунтованість наукових висновків, положень і рекомендацій, сформульованих у роботі.

### **Висновок.**

На основі вищевикладеного вважаю, що дисертаційна робота «Електроповерхневі та структурні властивості гідродисперсій нанорозмірних оксидів металів та кремнію та їх стабілізація» містить науково обґрунтовані результати у галузі колоїдної хімії, що розв'язують важливу наукову проблему встановлення взаємозв'язку між умовами синтезу, структурою та фізико-

хімічними властивостями індивідуальних та змішаних наноксидів металів та кремнію на межі розподілу фаз нанокмпозит/дисперсійне середовище. За актуальністю обраної теми, обсягом експериментального матеріалу, глибиною його осмислення та обговорення, науковою новизною, обґрунтованістю висновків, теоретичним та практичним значенням отриманих результатів рецензована робота повністю відповідає вимогам пунктів 9, 10, 12 «Порядку присудження наукових ступенів», затвердженого постановою Кабінету Міністрів України № 567 від 24 липня 2013 року зі змінами, внесеними постановами Кабінету Міністрів України № 656 від 19 серпня 2015 р., № 1159 від 30 грудня 2015 р., № 567 від 27 липня 2016 р., № 943 від 20.11.2019 р. та № 607 від 15.07.2020 р. щодо докторських дисертацій, а її авторка заслуговує присудження наукового ступеня доктора хімічних наук за спеціальністю 02.00.11 – колоїдна хімія.

Офіційний опонент,  
доктор хімічних наук (02.00.11 – колоїдна хімія),  
професор, завідувач кафедри безпеки життєдіяльності  
Львівського національного університету  
імені Івана Франка



Яремко З. М.

Підпис Яремко З.М. засвідчую.

Вчений секретар  
Львівського національного університету  
імені Івана Франка



доц. Грабовецька О. С.

