

Відзив офіційного опонента

Д.т.н., проф., академіка НАН України Рагулі Андрія Володимировича
на дисертацію

**ІЖИКА ОЛЕГА БОРИСОВИЧА « РОЗРОБЛЕННЯ МЕТОДІВ
СИНТЕЗУ НАНОРОЗМІРНИХ ПОЛІМЕРНИХ ТА ПОЛІМЕР-
НЕОРГАНІЧНИХ ЩІТОК ЗІ СПЕЦІАЛЬНИМИ
ЕЛЕКТРОФІЗИЧНИМИ ТА ОПТИЧНИМИ ВЛАСТИВОСТЯМИ»**,
представленої на здобуття вченого ступеня доктора філософії за
спеціальністю 105 «Прикладна фізика та наноматеріали».

Сучасний шлях розвитку нанотехнологій в світі пов'язаний із створенням гібридних наноматеріалів, що об'єднують органічну і неорганічну складові матерії задля поєднання декількох функціональних властивостей у створеному композиті. Останнім часом, протягом 10-12 років, різноманітні 1D, 2D, 3D щітки, що отримані адсорбцією відповідного полімеру на малорозмірних об'єктах, зазнали успішного застосування в різних електронних, сенсорних, оптичних мікро– і наноприладах. Великий успіх контрольованої радикальної полімеризації спонукав дослідників до розробки більш простих і надійних підходів до полімеризації, ініційованої поверхнею, для виготовлення полімерних щіток. Методи радикальної полімеризації, вийшли на перший план внаслідок відносної простоти синтетичних процедур та високої керованості, що розширює можливості для синтезу макромолекул із бажаним хімічним складом і структурою. Таким чином, розроблення нових способів отримання полімерних щіток, різної молекулярної архітектури, та з можливістю контрольованого регулювання висоти, щільності упакування, анізотропності, топології поверхні, та відповідних функціональних властивостей, є особливо перспективною та актуальною задачею. Це відповідає головним вимогам нової парадигми матеріалознавства і наукових основ нанотехнологій, а саме мультидисциплінарному статусу досліджень, багатofункціональності вихідних об'єктів дослідження.

Сегмент ринку багатофункціональних наноматеріалів розвивається високими темпами, а в середині сегменту нанофотоніки і наноіоніки є найцікавішими об'єктами з точки зору їх масового впровадження. Тому Вважаю, що представлену *дисертацію виконано за актуальною темою, що відповідає сучасним трендам нанотехнологій: містить деталізовану інформацію фізичного, хімічного, фізико-хімічного змісту про створення полімерних оболонок на неорганічних частинках і, тому, повноправно має розглядатись за фахом 105- прикладна фізика і наноматеріали.*

Мету роботи автор визначив як методологічну з приводу отримання ефективних матеріалів для пристроїв мікро/нано-електроніки, молекулярної енергетики та оптики на основі функціональних полімерних та полімер-неорганічних супрамолекулярних структур з контрольованими електрофізичними, енергонакопичувальними та оптичними властивостями на поверхнях різної полярності та кривизни. Це є достатньо амбітним завданням, вартим дослідження докторського рівня, оскільки охоплює багато можливих комбінацій полімерів і малорозмірних нанооб'єктів і потребує систематизації: кожна підціль заслуговує бути ціллю окремого дисертаційного дослідження. Але, ми маємо перед очима кваліфікаційну роботу на придбання наукового ступіню доктора філософії.

Зауваження: наукову новизну сформульовано занадто загально, мало конкретики. Так, наприклад,

«Вперше отримано та досліджено поверхневі властивості та морфологію багатошарових полімерних та полімер-неорганічних супрамолекулярних структур сандвічевої будови із функціональних гідрофобних та гідрофільних полімерних щіток»; виникає питання: які конкретно композиції отримані вперше і які конкретно поверхневі властивості визначені (а їх можуть бути десятки)

Ціль роботи в створенні методології отримання певних нанокompозитів, але в новизні ніде не написано, що саме нова методологія створена і вона конкретно полягає в том-то...

Дисертація носить багатодисциплінарний характер - поєднує синтез неорганічних сполук і їх термічне розкладання до цільових фаз, знання колоїдної хімії, основи фізики спікання і фізики сцинтиляторів, основи високотехнологічної кераміки і техніки високих тисків, що відповідає вимогам сьогодення і є фірмовим стилем наукової школи професора О.С. Заїченка. Дослідження в роботі організовані систематично: від контрольованого синтезу якісних нанопорошків конкретної сполуки до вивчення формування структури і властивостей заданого матеріалу під час спікання. Все це свідчить про домінування в роботі ознак і принципів матеріалознавства і її можна кваліфікувати за спеціальністю 05.02.01 - «матеріалознавство».

Дисертація містить вступ, 5 розділів, висновків, переліка 264 використаних літературних джерел, і 4 додатків. Об'єм роботи складає 147 стор. (212 стор. 3 додатками), рисунків – 54, таблиць 16.

В першому розділі приведено аналітичний огляд літературних даних про сучасні підходи до створення органічних плівок на поверхні різних підкладок макро- і нанорозмірних. В літогляді висвітлені конкретні пробіли в знаннях і методології отримання полімерних плівок в залежності від гідрофільності/фобності, змочування, концентрації, наявності/відсутності реакції, кінетики ущільнення. Автор продемонстрував володіння великим обсягом сучасних джерел інформації і тим самим має розуміння сьогоденного стану відомого наукою.

Таким чином, труднощі отримання стабільних полімерних оболонок та тонких полімерних плівок вказують на необхідність розробки нових методів їх синтезу, в контексті забезпечення незворотної адсорбції до функціональної

підкладки та можливості подальшого розвитку молекулярної архітектури полімерів у контрольований спосіб.

Спираючись на відомі роботи всесвітньо відомих лідерів цього наукового напрямку (таких як Флорі, де Жен та ін.), автор сконцентрував увагу на матеріалознавчих проблемах, які ще не вивчені, або не розглядались в достатньої мірі повно.

Зауваження до розділу 1:

Недолік: робота занадто широка для PhD, і водночас, в цьому є її велика перевага, оскільки автор має широкий світогляд.

У висновках за розділом 1 робиться узагальнення без конкретного завдання на дослідження, тобто не пояснюється що можна очікувати поза межами відомого (beyond the state-of-the-art).

В другому розділі описані методи синтезу щіток, методологію розрахунків і вимірювань підчас створення щіток та їх взаємодії з підкладками. Чітко представлені органічні речовини, полімери, олігомери, ко-полімери та розчинники, що задіяні в роботі. В якості підкладок використані скло, ситал та нановолокна. Вимірювання статичного крайового кута змочування проводили оптичним методом, а поверхневий натяг розраховували методом Оуенса-Вендта. Стандартними методами характеристики об'єктів дослідження були наступні АСМ, еліпсометрія, ТЕМ, методи рентген-структурного і рентген-фазового аналізу, профілометрії та імпеданс спектроскопії. Для електрохімічних досліджень використана імпеданс спектроскопія композитів на основі шаруватого MoS₂. Гельпроникна хроматографія, динамічне та статичне світлорозсіяння доповнені малокутовим рентгенівським розсіянням на синхротроні DESY. Представлена методологія розрахунків критичної адсорбції, радіусу гірації полімеру з даних по МУРР, інших стерічних параметрів полімерів. Використання сучасного інструментарію для виконання досліджень обумовлює всебічну характеристику нанокompозитів і достовірність результатів.

В третьому розділі досконало розглянуті комбіновані підходи до синтезу щіток на поверхні підкладки: прищеплення кремній-полімерів АПТЕС на поверхні скла, ситалу або волокон і наступної реакційної модифікації вже «привитих» полімерів. Адсорбований АПТЕС створює робоче середовище для приєднання в реакційний спосіб великого різноманіття полімерів, олігомерів, радикалів, контролювати висоту і щільність пакування покриття на поверхні. Важливим інструментом формування конкретної конфігурації і функціональності полімерних щіток на поверхні є конкуренція факторів впливу - можна впливати через кінетику хімічних реакцій, а можна змінювати концентрацію реагентів. В свою чергу, приєднані ланцюги певної щільності пакування містять вже власні активні групи, до яких можна дорощувати щітку ще більшого об'єму з необхідною функціональністю. Це дозволяє вирощувати щітки шар за шаром, змінюючи при цьому природу полімерних щіток.

Зауваження – модель Бокеджа замість того що написано.

Кінетика пакування ПВП-МП на поверхні скла, модифікованої АПТЕС, є нелінійною: з початку шар ПВП-МП рихлий, а потім іде переупакування самої молекули ПВП-МП і збільшення щільності пакування. Автор справедливо пояснює це явище зміною конформаційного стану щіток ПВП-МП. Сімбатно поверхневому натягу і куту змочування змінюється висота і щільність шару полімеру, що закономірно – вільний об'єм між ланцюгами полімеру зменшується під впливом збільшеного капілярного тиску, що обумовлений слабкими хімічними зв'язками всередині полімерних клубків і між ними.

Послідовне нарощування шарів полімерів шляхом ко-полімеризації приведено для 4 різних мономерів: метил метакрилату (ММА), н-вініл пірролідон (НВП), диметиламіноетил метакрилату (ДМАЕМА) та карбокіетил акрилат (КЕА). Спостерігали за товщинами плівок і їх шорсткістю. Автор стверджує, що з кожним наступним шаром ефективність поверхневого ініціювання полімеризації падає, через зменшення поверхневої

концентрації кінцевих фрагментів МП і обривання радикалів. Таким чином вдається отримати на поверхні щіток диблок- та триблок-кополімерів.

Кінетику хемосорбції олігомерів ПВП-ВЕР-ГМА і кінетику формування щіток ПВП-ВЕР-ГМА-графтПЕГМА вивчали за визначеною методикою і встановили радіуси гірації, висоту і щільність шарів, а також кути змочування і концентраційної залежності в'язкості. Для олігомерів ПВП-ВЕР-ГМА також встановлено, що зміна конформації блок-ко-полімеру призводить до екстремальної поведінки кутів змочування, поверхневого натягу, висоти і щільності плавки. Цікаво, що координати екстремумів в часі (4 год.) після промивки не залежать від обраного полімеру/олігомеру.

Таким чином, за системою експериментальних досліджень і відповідних розрахунків автор побудував три нові підходи до формування полімерних щіток. Отримані полімерні щітки різної природи диблок- і триблоксополімерів (ПВП, ПДМАЕМА, ПММА, ПММА-графт-ПКЕА, ПВП-ВЕР-ГМА, ОМК) і відпрацювати методику, що дозволяє керувати товщинами, щільністю і функціональністю плівок, а також їх змочувальних властивостей в залежності від привитого радикалу.

В четвертому розділі розглянуто особливості отримання полімерних щіток з поверхні нанофайберів-матів та наночастинок, використовуючи розроблені методи. Методом електроспінінгу отримані нанофайбери на основі полі[2,2'-m-(фенілен)-5,5'-добензимидазол] (ПБІ) та телехелатного полі(вініл ацетату) (t-ПВА) із кінцевими епоксидною та пероксидною групами.

Експериментально встановлено, що розроблені для скляних та ситалових підкладок методики нанесення полімерних щіток працюють для органічних волокон, на поверхні яких утримуються щітки ПГЕМА, ПДМАЕМА, ПВП та ПСТ на основі волокна ПБІ. Зокрема, метод синтезу, що завершується термічним розкладом кінцевої групи МП, повністю придатний для нанесення плівок на нановолокна ПБІ-t-ПВА методом електроспінінгу.

Цікавим з практичної точки зору є приклад модифікації поверхні 2D кристалів MoS_2 . Електроди гібридних літєвих батарей розглядаються перспективними. Запропоновано робоче рішення, в якому з початку адсорбують ОМК на поверхні наночастинок MoS_2 , а потім на поверхні частинок методом прищеплювальної полімеризації фіксували ПДМАЕМА, який насичували іонами Li^+ . Наночастинки MoS_2 розміром 50-70 нм синтезували в гідротермальний спосіб і було встановлено оптимальну величину рН 7.8.

В п'ятому розділі вивчені електрофізичні, оптичні властивості композитних матеріалів, що містять плівки, волокна і наночастинки.

З точки зору використання різних фізичних методів характеристизації нанорозмірних об'єктів автор роботи продемонстрував кваліфіковане володіння методами і вміння інтерпретації результатів вимірювання.

Як і в попередніх розділах спеціальну увагу в роботі приділено синтезу полімерних плівок з додаванням наночастинок. Нанесення функціональних полімерних щіток на поверхні ПБІ-t-ПВА нановолокну призводить до зменшення дійсної частини імпедансу на 2 порядки в діапазоні частот від 10^{-3} до 10^2 Гц. Експериментально встановлено зростання на 2 порядки діелектричної проникності нановолокна, якщо воно складає композит з плівкою ПБІ-t-ПВА-графт-ПДМАЕМА. Автор посилається на явище делокалізації заряду для пояснення стрибків ϵ в залежності від частоти. Така інтерпретація має право на життя, однак потрібно продовжити такі дослідження, оскільки багато факторів в отриманих плавках можуть впливати на діелектричну проникність. В сегнетоелектриках досить суворо спостерігають за диполями води і приелектродних ефектах. Думаю, що в багатоконпонентних полімерних плівках утворюються різні диполі, що переполяризуються в змінному полі і дають досить великій $\tan\delta < 1$. На даному етапі можна погодитись з трактовкою діаграми Кол-Коула.

Цікаві результати отримані для композиту, що містить наночастинки MoS_2 /ПДМАЕМА. Нестехіометрія Li_xMoS_2 на думку автора є ключовим фактором для великої ємності композиту. Розрядна ємність досягає значень 5500 мА/г та 4500 мА/г в наночастинках MoS_2 з товщиною оболонки ПДМАЕМА 45,4Å і 63,9Å відповідно, тоді як у чистому MoS_2 ємність становить близько 2700 мА/г.

Автор показав, що за допомогою полімерних щіток можна створити композит на основі наночастинок CsPbBr_3 , в якому можна досягти більшої інтенсивності люмінесценції, ніж люмінесценція частинок на поверхні підкладки.

Зауваження.

1. На рис.5.9 показані не всі криві люмінесценції – відсутня крива 2. Залежність інтенсивності люмінесценції від висоти щіток виглядає нелінійною. Так, крива 4 (висота 17.5 нм) співпадає з кривою для чистого скла з наночастинками бромиду, а для максимальної інтенсивності люмінесценції достатньо 11.5 нм. Це потребує пояснення.
2. Вплив органічної плівки на люмінесценцію неорганічної фази не є очевидним. Вважаю, що впливає на люмінесценцію препарування плівки з частинками, і у всіх випадках концентрація частинок різна.

Роботу виконано на високому науковому рівні з використанням сучасних методів дослідження. Містить великій і надійний, об'єм експериментальних результатів.

Результати опубліковані у 24 наукових роботах, 4 статті, 3 статті за матеріалами міжнародних конференцій, 17 друкованих тез.

Зауваження, однак, не знижують в цілому високу оцінку дисертаційної роботи.

Дисертаційна робота Іжика Олега Борисовича на тему «Розроблення методів синтезу нанорозмірних полімерних та полімер-неорганічних щіток зі спеціальними електрофізичними та оптичними властивостями» за актуальністю, новизною, практичним значенням та обсягом результатів цілком відповідає вимогам наказу МОН України № 40 від 12.01.2017р. «Про затвердження Вимог до оформлення дисертації» (з наступними змінами) та «Порядку присудження ступеня доктора філософії та скасування рішення разової спеціалізованої вченої ради закладу вищої освіти, наукової установи про присудження ступеня доктора філософії» затвердженого Постановою Кабінету Міністрів України від 12 січня 2022 року №44 зі змінами, внесеними згідно з Постановою Кабінету Міністрів України № 341 від 21 березня 2022 р., а її автор, Іжик Олег Борисович заслуговує присудження йому ступеня доктора філософії в галузі знань 10 «Природничі науки» за спеціальністю 105 «Прикладна фізика та наноматеріали».

Докт. техн. наук, професор,
академік НАН України,
заступник директора
Інституту проблем матеріалознавства
ім. І.М. Францевича НАН України,



А.В. Рагуля

30.11.2023 р.