

РЕЦЕНЗІЯ

на дисертаційну роботу Ліщинського Остапа Романовича
«Формування та властивості наночастинок прищеплених температурно-чутливих
полімерних щіток з включеними неорганічними наночастинами»,
представлену на здобуття наукового ступеня доктора філософії
за спеціальністю 102 «Хімія» з галузі знань 10 «Природничі науки»

1. Актуальність теми роботи

Наукові розробки у сучасній біомедицині, тканинній інженерії, регенеративній медицині, каталізі та при створенні біосенсорів тісно пов'язані з новими досягненнями у галузі хімії полімерів. Важливим сектором у хімії полімерів є питання створення нових полімерних речовин з бажаними унікальними властивостями та сучасних композитних систем з їх використанням.

Синтез температурно-чутливих полімерів та кополімерів та створення з їх використанням температурно-чутливих поверхонь, що представляють собою композитні системи відкриває нові можливості для створення нових унікальних матеріалів та високотехнологічних виробів для використання у біомедицині, клітинній та молекулярній біохімії, діагностиці тощо.

Створення та функціоналізація «розумних» поверхонь, нанокомпозитних систем на поверхнях різного профілю – це важливий та актуальний аспект розвитку хімії полімерів. Зокрема, формування наночастинок у вигляді полімерних нанощіток із включеними неорганічними наночастинами відкриває нові можливості для створення адаптивних наночастинок із заданими властивостями. Наприклад іммобілізація іонів або частинок металів та включення певних функційних груп у прищеплені композитні наночастинки дозволить впливати та контролювати температурно-чутливі властивості поверхні, її бактерицидність, гідрофільність тощо. Разом з важливістю та актуальністю питання створення функціоналізованих полімерних композитних нанощіток існує низка невирішених питань у цьому науковому напрямі, а саме - нестабільність таких наносистем, їх здатність втрачати функціональні властивості, наприклад, зникнення температурної чутливості чи здатності впливати на біологічні об'єкти, бактерицидності, проблеми при формуванні наночастинок однакового розміру та форми, нерівномірність розташування неорганічних наночастинок у полімерній матриці тощо.

З огляду на проблеми, що постають перед науковцями у питаннях створення нанокомпозитних температурно-чутливих полімерних щіток на поверхнях пошук альтернативних методів конструювання та синтезу температурно-чутливих наночастинок з включеними неорганічними наночастинами є важливим та

актуальним завданням.

2. Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Тема дисертації відповідає науковому напрямку кафедри органічної хімії Інституту хімії та хімічних технологій Національного університету «Львівська політехніка», де виконувалась робота: “Розробка реакційноздатних і ініціюючих систем для функціоналізації (пероксидації) міжфазних поверхонь та формування на них спеціальних полімерних наношарів і конструювання наповнених композитів та біосумісних, біодеградабельних полімерних матеріалів, модифікації природних речовин”.

Також частину досліджень здобувач проводив під час стажування у Гентському університеті, Бельгія.

3. Оцінка змісту дисертації, структура, її завершеність в цілому та оформлення. Дисертаційна робота побудована системно та відповідно до вимог до дисертаційних робіт: складається з анотації, переліку публікацій, списку скорочень, вступу. Робота містить 5 розділів, висновки та список використаної літератури. Основний зміст роботи викладений на 162 сторінках друкованого тексту, містить 5 таблиць та 48 рисунків. Бібліографічний список складається з 258 найменувань.

У вступі обгрунтована актуальність теми, наведено зв'язок роботи з науковими програмами, планами та темами, сформульовано мету та задачі досліджень, вказані об'єкт та предмет досліджень, перелічені методи досліджень, визначена наукова новизна одержаних результатів та практичне значення одержаних результатів, наведено дані про апробацію та публікації та особистий внесок автора, про структуру та обсяг дисертації.

Перший розділ – огляд літератури, яка є у сучасній періодиці та присвячена сучасному стану полімерних нанокомпозитів з включеними неорганічними наночастинками. Розглянуто основні типи таких нанокомпозитів, їх властивості та застосування. Також методи їх формування - фізична інкапсуляція (адсорбція полімерів, пошарове складання тощо), метод інтеркаляції, інкапсуляція за допомогою гетерогенної полімеризації, золь-гель метод, метод прямого змішування полімеру та нанонаповнювачів.

Другий розділ – це експериментальна частина, у якому повно та ретельно описані методики одержання полімерних нанокомпозитних прищеплених полімерних щіток з вбудованими неорганічними наночастинами, зокрема, формування прищепленого наношару 3-амінопропілтриетоксисилану (АПТЕС) на поверхні скла, формування наношару 2-бромізобутирилброміду на поверхні амінованого скла та формування прищеплених полімерних щіток методом ATRP з

2-бромізобутирилбромідом, методика модифікації прищеплених полімерних щіток срібними наночастинками, мідними наночастинками, наночастинками CaCO_3 . Наведено методики досліджень, синтезів та аналізів, зокрема, дослідження поверхні методом часопротіної вторинної йонної мас-спектрометрії TOF-SIMS, методом рентгенівської фотоелектронної спектроскопії XPS, описана методика еліпсометричних досліджень, вимірювань контактних кутів змочування водою, атомно-силової мікроскопії AFM. Описані мікробіологічні дослідження: антибактеріальні тести, дослідження клітинного росту, дослідження клітинного росту на поверхні прищеплених полімерних щіток, модифікованих срібними наночастинками, дослідження клітинного росту на поверхні прищеплених полімерних щіток, модифікованих наночастинками кальцій карбонату.

У **третьому розділі** наведені результати експериментів з формування та дослідження властивостей наношарів прищеплених температуро-чутливих полімерних щіток з включеними неорганічними наночастинками на плоских поверхнях.

У **четвертому розділі** наведені результати досліджень стосовно формування та визначення властивостей наношарів прищеплених температуро-чутливих полімерних щіток з включеними неорганічними наночастинками на поверхнях дисперсних матеріалів.

П'ятий розділ присвячено дослідженню антибактеріальних та біосумісних властивостей нанокомпозитів з прищепленими температуро-чутливими полімерними щітками з включеними неорганічними наночастинками. Також наведені дослідження клітинного росту на поверхні прищеплених полімерних щіток, модифікованих срібними наночастинками, або модифікованих наночастинками CaCO_3 .

Сформульовані **висновки** достатньо повно відображають вирішення задач, що були поставлені у роботі, містять основні наукові та практичні результати дисертаційного дослідження.

Дисертація є завершеною науковою працею, а її оформлення відповідає встановленим вимогам МОН України.

4. Практичне значення одержаних результатів. Проведені експериментальні дослідження та зроблені висновки дозволили розробити методи формування наношарів прищеплених температуро-чутливих полімерних щіток які містять у своїй структурі функційні групи з високою спорідненістю до йонів металів для наступного формування неорганічних наночастинок у структурі полімерної матриці. Зокрема, як матриці для формування прищеплених щіток на плоских поверхнях обрано полі(метиловий естер діетиленглікольмонометакрилату)

(ПОЕГМА1), а також полі(4-вінілпіридин) (П4ВП) – полімери, що містять функційні групи з високою спорідненістю до іонів срібла, купруму та кальцію та мають нижню критичну температуру розшарування.

Як матриці для формування прищеплених щіток на дисперсних поверхнях галузитних нанотрубок з включеними наночастинками срібла створена ефективна та цікава методика з використанням як матриці полі(етилового етеру триетиленглікольмонометакрилату). Показано, що створені композитні наношари прищеплених температуро-чутливих полімерних щіток зберігають температуро-чутливі властивості, та впливають на клітини у залежності від клітинної лінії та здатні знищувати мікроорганізми тільки у певних операційних режимах.

5. Новизна основних результатів дисертації. У даній дисертаційній роботі вперше запропоновано та досліджено процес формування неорганічних наночастинок (срібла, купруму чи CaCO_3) у наношарах прищеплених температуро-чутливих полімерних щіток полі(метилового етеру діетиленглікольмонометакрилату) та полі(4-вінілпіридину) на плоских поверхнях та формування наночастинок срібла у наношарах прищеплених температуро-чутливих полімерних щіток полі(етилового етеру триетиленглікольмонометакрилату) на дисперсних поверхнях галузитних нанотрубок.

- Вперше досліджено вплив умов синтезу наночастинок та природи полімерної матриці на форму та розмір неорганічних наночастинок, включених у полімерну матрицю наношару прищеплених температуро-чутливих полімерних щіток.

- Показано, що наночастинки срібла у складі наношарів прищеплених температуро-чутливих полімерних щіток полі(метилового етеру діетиленглікольмонометакрилату) проявляють виражену бактерицидну активність.

- Показано, що взаємодія клітин різних клітинних ліній із поверхнями, модифікованими прищепленими термочутливими щітками на основі полі(метилового етеру діетиленглікольмонометакрилату) з наночастинками CaCO_3 демонструють відмінності в адгезії, проліферації та життєздатності на цих поверхнях.

- Встановлено вплив неорганічних наночастинок на фізико-хімічні властивості наношарів прищеплених полімерних щіток, зокрема гідрофільно-гідрофобний баланс, морфологію поверхні, температуро-чутливу поведінку та НКТР, температуру фазового переходу полімерних щіток, що відкриває можливості для регулювання їхніх властивостей залежно від конкретних умов

експлуатації.

6. Ступінь обґрунтованості та достовірності наукових положень та висновків. Достовірність та наукова обґрунтованість наукових рекомендацій та висновків, сформульованих у дисертації ґрунтуються на ретельному аналізі отриманих даних та відомих перевірених теорій, та узгодженні отриманих результатів експериментів у даній дисертації з експериментальними та теоретичними даними інших науковців. Достовірність наведених висновків підтверджують результати досліджень, отримані з використанням сучасних методик та приладів. Під час досліджень використані такі сучасні методи, як: часопротітна вторинна йонна мас-спектрометрія TOF-SIMS, рентгенівська фотоелектронна спектроскопія XPS, еліпсометричні дослідження, атомно-силова мікроскопія AFM, IR-спектроскопія з Фур'є перетворенням, метод СЕМ, вимірювання контактних кутів змочування, сучасні мікробіологічні дослідження, зокрема, з використанням флуоресцентних мікроскопів.

7. Повнота викладення результатів роботи в опублікованих працях

Основні положення дисертації повністю відображені у 20 друкованих працях, з них 4 статті у наукових періодичних виданнях іноземних держав що індексовані в міжнародних наукометричних базах даних.

8. Апробація. Основні положення та результати дисертаційної роботи доповідалися, обговорювалися і були схвалені на 10 Міжнародних та 6 Всеукраїнських наукових конференціях.

9. Відсутність (наявність) порушення академічної доброчесності.

За результатами аналізу дисертаційної роботи та публікацій автора порушення академічної доброчесності не виявлено. Елементи фальсифікації чи фабрикації тексту в роботі відсутні.

10. Питання та зауваження до дисертації. Дисертаційна робота побудована логічно, структурована, матеріал і результати викладені зрозуміло, висновки ґрунтуються на результатах великої кількості експериментального матеріалу. Вагомих заперечень і зауважень немає. Разом з тим є деякі запитання та побажання, що не знижує вагомості результатів роботи, не ставлять під сумнів висновки та не є принциповими:

- Автором експериментально показано (вимірюванням кута змочування водою), що включення наночастинок міді у прищеплену полімерну щітку полі(4-вінілпіридину) збільшує гідрофобність поверхні (збільшується кут змочування поверхні водою) при температурах більше 13°C (стор. 89-90, рис. 3.13). Також із збільшенням температури збільшується гідрофобність. Автор пояснює це збільшенням термочутливості полімерних щіток полі(4-вінілпіридину) у лужному

середовищі, яке виникає при окисненні міді, що вивільнюється у воду. Бажано було би навести підтвердження.

- Бажано було би пояснити, чому із збільшенням температури збільшується кут змочування водою поверхні з прищепленим шаром полімерної щітки як з включеними частинками CaCO_3 , так і без них, тобто зростає гідрофобність (рис. 3.19).

- На рис. 4.4. термогравіметричні криві зразків модифікованого галуазиту ГНТ/АПТЕС/МФІ-*графт*-ПОЕГМА2 з AgHCl , отриманими з 0,05 або 0,005 М розчинів AgNO_3 позначені синьою та блакитною кривими, але підписані однаково.

- Хотілося би побачити детальнішого пояснення причини того, що під час мікробіологічних досліджень (рис. 5.1.) прищеплені нанокompозитні шари із включеними наночастинками Ag при 4°C на основі ПОЕГМА1 полі(метилового етеру діетиленглікольмонометакрилату) проти бактерій *E. coli* та *S. Aureus* не зупиняють ріст бактерій у чашках Петрі (ріст *S. Aureus* навіть посилюється), а при 37°C – ріст бактерій не проявляється. Також бажано було би пояснити в описі експерименту, до якої поверхні були прищеплені означені нанокompозитні шари, поміщені у чашки Петрі.

Наведені вище зауваження не впливають на обґрунтованість наукових положень та висновків дисертації і не знижують наукової цінності одержаних результатів.

11. Висновки до дисертаційної роботи

Загалом, дисертаційна робота Ліщинського Остапа Романовича на тему «Формування та властивості наночарів прищеплених температуро-чутливих полімерних щіток з включеними неорганічними наночастинками», представлену на здобуття наукового ступеня доктора філософії за спеціальністю 102 «Хімія» з галузі знань 10 «Природничі науки» є завершеною науковою працею, у якій розв'язано актуальне науково-практичне завдання щодо створення наукових і практичних основ синтезу наночарів прищеплених до поверхонь температуро-чутливих полімерних щіток з включеними неорганічними наночастинками та дослідження їх властивостей.

Робота містить наукову новизну, результати, отримані дисертантом достовірні, мають практичне значення. Висновки – обґрунтовані.

Вважаю, що дисертаційна робота Ліщинського Остапа Романовича на тему «Формування та властивості наночарів прищеплених температуро-чутливих полімерних щіток з включеними неорганічними наночастинками» за актуальністю, науковою новизною, отриманими результатами, та повнотою їх

представлення у наукових публікаціях та за апробацію відповідає «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 № 44 від 12.01.2022 р., а також «Вимогам до оформлення дисертації», затверджених Наказом МОН України № 40 від 12.01.2017 р., а її автор Ліщинський Остап Романович заслуговує на присудження наукового ступеня доктора філософії за спеціальністю 102 «Хімія» у галузі знань 10 «Природничі науки».

Рецензент

професор кафедри органічної хімії

Національного університету

"Львівська політехніка",

доктор хімічних наук, професор

Ольга БУДІШЕВСЬКА

Підпис д.х.н., проф. О.Г.Будішевської

«ЗАСВІДЧУЮ»

Вчений секретар

Національного університету

«Львівська політехніка»



Роман БРИЛИНСЬКИЙ