

ВІДГУК

офіційного опонента на дисертацію Ліщинського Остапа Романовича «Формування та властивості наночарів прищеплених температуро-чутливих полімерних щіток з включеними неорганічними наночастинками», представлену на здобуття наукового ступеня доктора філософії за спеціальністю 102 Хімія, Галузь знань 10 Природничі науки

Актуальність теми

Вирішення проблеми створення наукових і практичних засад формування полімерних наночарів із включеними неорганічними наночастинками має високу актуальність завдяки унікальній здатності таких структур змінювати свої властивості у відповідь на зовнішню дію (температуру, рН, електромагнітне поле, ферментативну активність тощо). На даний час відомо багато чутливих до зовнішньої дії полімерів та неорганічних наночастинок, що дає змогу цілеспрямовано добирати їх комбінації, надаючи системам нових та мультифункціональних властивостей. При цьому полімерні щітки відіграють подвійну роль: вони слугують реакційним «контейнером» для синтезу наночастинок, основою для їхньої іммобілізації та запобігають агрегації.

Завдяки своїй унікальним і надзвичайно цінним властивостям прищеплені полімерні щітки, модифіковані неорганічними наночастинками, знаходять широке застосування в різноманітних галузях. Вони використовуються в наномедицині (біосумісні наночари, цільова доставка лікарських препаратів), мембранних технологіях (селективні фільтри, датчики), оптоелектроніці (фотонні матеріали, дисплеї), а також у каталізі та антифрикційних нанопокриттях. Водночас кількість досліджень, присвячених створенню чутливих систем на основі полімерних щіток і наночастинок, залишається недостатньою, а роботи, що описують ПНК на основі термочутливих полімерних щіток і наночастинок, наразі відсутні. Тому розвиток методів синтезу та глибше розуміння механізмів формування й функціонування таких композитів відкриває нові перспективи для створення інтелектуальних функціональних матеріалів із широким спектром застосувань.

Отже, актуальність теми дисертаційної роботи Остапа Ліщинського зумовлена викликами часу і спрямована на з'ясування важливих питань фундаментального і практичного характеру.

Дисертація виконана на кафедрі органічної хімії Інституту хімії і хімічних технологій Національного університету "Львівська політехніка". Тема дисертаційної роботи відповідає науковому напрямку кафедри «Створення функціональних полімерів та наноматеріалів» і безумовно є черговим успіхом наукової школи цієї кафедри. Участь автора дисертаційної роботи на всіх етапах виконання експериментальних досліджень і підготовки дисертації була визначальною. Частина експериментальних результатів отримана Остапом Ліщинським разом з науковцями Ягелонського університету (Польща) та Гентського університету (Бельгія).

Головною метою дисертації стало створення прищеплених температурочутливих полімерних щіток, які містять у своїй структурі функціональні групи з високою спорідненістю до іонів металів для наступного формування неорганічних наночастинок у полімерній матриці як на плоских поверхнях, так і на поверхні дисперсних матеріалів.

Аналіз змісту дисертаційної роботи

Дисертаційна робота має класичну будову - складається із вступу, 5-ти розділів, висновків та списку використаної літератури, що складається з 258 найменувань. Основний зміст роботи викладений на 162 сторінках друкованого тексту, містить 5 таблиць та 48 рисунків.

Перший розділ дисертації присвячений огляду сучасного стану проблеми формування полімерних наносистем з впровадженими неорганічними наночастинок, зокрема, наночастинок металів. Послідовно і ґрунтовно розглядаються методи формування полімерних нанокомпозитів з включенням неорганічних наночастинок, такі як інкапсуляція, адсорбція полімерів, пошарове складання тощо. Показана можливість застосування прищеплених полімерних шарів, здатних змінювати свої характеристики у відповідь на зовнішню дію, в нано- і мембранних технологіях, для стабілізації колоїдних систем, в електроніці, для вирощування тканин та тканинної інженерії, що може допомогти в розробці новітніх біомедичних та біотехнологічних технологій. На цій основі обґрунтовані мета і основні напрямки досліджень.

У другому розділі наводяться методи формування та функціоналізації двошарових полімерних покриттів на основі 3-амінопропілтриетоксисилану, метилового етеру діетиленглікольмонометакрилату, етилового етеру триетиленглікольмонометакрилату, вінілпіридину. Як ініціатор полімеризації в роботі використано 2-бромізообутирилбромід. Для впровадження наночастинок у прищеплені полімерні щітки застосовано метод відновлення йонів металів з їх солей. Описано сучасні методи досліджень - ІЧ-спектроскопія з перетворенням Фур'є, флуоресцентна спектроскопія, рентгенівська фотоелектронна спектроскопія XPS, термогравіметричний аналіз та ін. Дослідження поверхні проводили методом часопротіної вторинної йонної мас-спектрометрії TOF-SIM, еліпсометрії, атомно-силової мікроскопії та ін. Властивостей синтезованих структур вивчалися за допомогою визначення контактного кута змочування. Наведено методики анти-бактеріального тесту, тесту на життєздатність клітин та дослідження клітинного росту на поверхні прищеплених полімерних щіток.

Третій розділ присвячений формуванню прищеплених полімерних наночастинок із включеними неорганічними наночастинок (срібними, мідними та CaCO_3). Сформовано та охарактеризовано температурочутливі наночастинок полі(метилового етеру діетиленглікольмонометакрилату) (ПОЕГМА1) з вбудованими наночастинок срібла (AgNC), наночастинок температурочутливих щіток полі(4-вінілпіридину) (П4ВП) з мідними наночастинок (CuNC),

сформовано та охарактеризовано температуро-чутливі наношари ПОЕГМА1 з вбудованими наночастинками CaCO_3 .

Отримані нанокомпозити охарактеризували за допомогою методів ToF-SIMS, XPS, SEM, ACM та вимірювання контактних кутів змочування, що дозволило встановити вплив хімічного складу полімерної матриці, концентрації прекурсорів та умов синтезу на розмір, форму і рівномірність розподілу наночастинок. Виявлено, що включення наночастинок у полімерну матрицю може змінювати температуру фазового переходу полімерних щіток, чи зовсім блокувати температуро-чутливі властивості, що відкриває можливості для регулювання їхніх властивостей залежно від конкретних умов експлуатації. Запропонований метод дає змогу не лише контролювати товщину, стабільність і функціональні характеристики наношарів, а й регулювати розмір, форму та концентрацію включених неорганічних наночастинок.

У четвертому розділі наведено результати з функціоналізації поверхні галуазитних нанотрубок (ГНТ) шляхом прищеплення температуро-чутливих полімерних щіток з включеними AgHCl . Процес включає хімічну функціоналізацію ГНТ за допомогою ковалентного прищеплення амінопропілтриетоксисилану та пероксидного ініціатора; прищеплену полімеризацію мономеру для формування прищеплених щіток полі(етилівого етеру триетиленглікольмонометакрилату) (ПОЕГМА2); синтез AgHCl у полімерних наношарах шляхом адсорбції іонів Ag^+ та їх відновлення борогідридом натрію.

ІЧ-спектри показали появу нових характеристичних смуг, що відповідають карбонільним та метиленовим групам полімерних щіток, а також зміну інтенсивності сигналів аміногруп та силанольних фрагментів. Термогравіметричний аналіз засвідчив успішне прищеплення полімеру та включення AgHCl . Отримані наноматеріали мають потенційне застосування у біомедицині, сенсоріці та каталізі завдяки їхній температуро-чутливості, антимікробним властивостям та унікальним структурним характеристикам.

П'ятий розділ містить результати культивування модельних бактеріальних штамів після інкубації з нанокомпозитами на основі ПОЕГМА1, а також контрольними зразками при 4°C та 37°C . Підтверджено виражені температурно-залежні антибактеріальні властивості AgHCl , включених у прищеплені полімерні щітки. Отримані результати свідчать про відсутність значного цитотоксичного впливу AgHCl , інтегрованих у полімерну щітку, на нормальні клітини і одночасно слабо виражену протиракову активність AgHCl . Встановлено, що наночастинки CaCO_3 демонструють низьку цитотоксичність. Виходячи з температуро-чутливих властивостей наношарів прищеплених щіток ПОЕГМА1 та наночастинок CaCO_3 як матеріалу з контрольованим вивільненням біологічно активних речовин, відзначена перспективність їх застосування для тканинної інженерії з покращеним ростом клітин.

Аналіз змісту дисертаційної роботи свідчить про те, що вона є завершеним в рамках поставлених завдань комплексним дослідженням, яке включає створення наукових і практичних засад формування наношарів

прищеплених температуро-чутливих полімерних щіток, що містять функціональні групи, здатні взаємодіяти з іонами металів з формуванням неорганічних наночастинок, впроваджених у структуру полімерної матриці як на плоских поверхнях, так і дисперсних матеріалах, таких як галуазитні нанотрубки.

Наукова новизна

Застосовуючи новітні технологічні підходи Остап Ліщинський *вперше* розробив і здійснив процес формування методом радикальної полімеризації «від поверхні» нових (ко)полімерних прищеплених наношарів на основі метилового етеру диетиленглікольмонометакрилату та акриламиду; N-ізопропілакриламиду та 2-гідроксіетилметакрилату; метилового етеру диетиленглікольмонометакрилату та 2-гідроксіетилметакрилату. На цій основі створено нові двошарові прищеплені наношари з рівномірним розподілом стабільних неорганічних наночастинок, як на плоских, так і дисперсних поверхнях.

Вперше встановлено вплив хімічного складу полімерної матриці, концентрації прекурсорів та умов синтезу на розмір, форму і рівномірність розподілу наночастинок Ag, Cu, CaCO₃ у прищеплених температуро-чутливих полімерних щітках. Виявлено, що включення наночастинок у полімерну матрицю може змінювати температуру фазового переходу полімерних щіток, або зовсім блокувати температуро-чутливі властивості, що відкриває можливості для цілестремованого синтезу наноструктур з потрібними характеристиками. Показано, що наночастинок срібла та міді у складі полімерних щіток проявляють виражену бактерицидну активність, залежну від концентрації наночастинок і температурних режимів середовища.

Вперше оцінено біосумісність нанокомпозитних наношарів прищеплених температуро-чутливих полімерних щіток з різними лініями клітин ссавців, що підтвердило їхню перспективність для біомедичних застосувань. Показано, що природа полімерної матриці та включених наночастинок впливають на адгезію, проліферацію та життєздатність клітин, що є важливим фактором для їх використання у тканинній інженерії, біосенсорах та регенеративній медицині.

Практичне значення роботи

Розроблені автором методи формування наношарів прищеплених температуро-чутливих полімерних щіток можуть бути застосовані для формування гібридних нанокомпозитів шляхом впровадження та іммобілізації неорганічних наночастинок у полімерній матриці як на плоских поверхнях, так і на поверхні дисперсних матеріалів.

Запропоновані методи синтезу і модифікації прищеплених наношарів можуть бути використані у багатьох галузях сучасних нанобіотехнології та біомедицини для вирощування на них тканин, а також як антибактерицидні препарати. Антибактеріальні властивості отриманих наношарів прищеплених температуро-чутливих полімерних щіток полі(метилового етеру діетилен-

глікольмонометакрилату) з включеними AgHCl , дають змогу створювати адаптивні антимікробні поверхні.

Показана перспективність використання прищеплених термочутливих щіток на основі полі(метилового етеру діетиленглікольмонометакрилату) з включеними наночастинками CaCO_3 у тканинній інженерії, біосенсорах та регенеративній медицині.

Достовірність отриманих результатів та обґрунтованість висновків.

Отримані в дисертації Остапа Ліщинського наукові результати, положення і висновки є *новими, теоретично і експериментально обґрунтованими*, оскільки ґрунтуються на достатньо великому масиві експериментальних даних, отриманих з використанням взаємодоповнюючих хімічних, фізико-хімічних та фізичних методів дослідження і проаналізованих на основі фундаментальних засад хімії високомолекулярних сполук та фізико-хімії полімерів з урахуванням сучасного стану проблеми в цій галузі та світового досвіду.

Достовірність і обґрунтованість отриманих результатів підтверджується їх доброю відтворюваністю, взаємною узгодженістю даних, високим рівнем і обсягом наукових публікацій, успішною апробацією матеріалів дисертації на міжнародних та вітчизняних наукових конференціях.

Повнота викладення результатів в опублікованих працях

Основні наукові результати дисертації повною мірою висвітлені у 20 публікаціях, зокрема, 4-х статтях у фахових міжнародних та вітчизняних періодичних виданнях, що входять до наукометричних баз «Scopus» і «Web of Science». Робота широко апробована на міжнародних та вітчизняних конференціях, опубліковано 16 тез доповідей.

Все це дає підстави вважати, що дисертаційна робота Ліщинського О.Р. відображена у публікаціях, які за кількісними та якісними ознаками відповідають існуючим кваліфікаційним вимогам до дисертацій на здобуття наукового ступеня доктора філософії.

Зауваження і побажання до роботи:

1. Наукова новизна отриманих результатів сформульована в загальному добре, проте в деяких положеннях вказано тільки об'єкти, які досліджені вперше, без зв'язку з отриманими результатами, наприклад: «Вперше досліджено вплив часу модифікації на товщину та термочутливі властивості двошарових полімерних покриттів». Що при цьому встановлено, який результат?
2. З тексту дисертації не зовсім зрозуміло, яким чином контролювалися щільність прищеплення та товщина прищеплених полімерних

- покриттів? Як співвідносяться між собою розміри наночастинок і прищеплених полімерних щіток?
3. На С.92 автор стверджує, що “включення наночастинок CaCO_3 в полімерну матрицю дуже слабо впливає на товщину наночарів, на відміну від їх оптичних властивостей, які істотно змінюються”. Водночас жодних доказів зміни оптичних властивостей, окрім показника заломлення, в роботі не наведено. Чи можлива зміна інших оптичних властивостей?
 4. Деяке застереження викликає інтерпретація ІЧ-спектрів з Фур’є-перетворенням (С. 102-103). Характеристичні смуги функціональних груп автор весь час називає «смугами розтягування» (наприклад, смуги карбонільного розтягування тощо). Слід зазначити, що ІЧ-спектроскопія належить до абсорбційних спектроскопічних методів. Базується на здатності молекул поглинати ІЧ-випромінювання із збільшенням коливальної і обертальної енергій ковалентного зв’язку (деформаційні, площинні, позаплощинні коливання тощо), а не розтягування.
 5. Щодо термогравіметричних досліджень, то для надійного визначення температур, що відповідають змінам маси зразків, варто було би навести диференціальні криві зміни маси – ДТГ та зміни температури - ДТА (С.104-105).
 6. На рис. 4.5,б наведено ТЕМ зображення прозорого наночару довкола ГНТ, який містить частинки AgHCl . Згідно наведеного масштабу розмір частинки становить біля 0,4 мкм. Тому важко погодитись з твердженням автора, що такі частинки мають розмір, співмірний з висновками UV-Vis спектроскопі (20 нм), С.109.
 7. Дисертація написана належною науковою мовою, позаяк зустрічаються невдалі вислови, описки, такі як на С.48: «Аналогічним чином *аніони* срібла, вбудовані в щітки поліакрилової кислоти...», «*в екерних* групах», С.109. Крім того, варто дотримуватись єдиної системи хімічних назв, наприклад, «спорідненість до іонів срібла, купруму та кальцію» (С.66), краще писати - міді (а не купруму), кисень та кисень одночасно зустрічаються по всьому тексту дисертації.

Висловлені зауваження мають переважно характер побажань і ні в якій мірі не знижують загальної наукової цінності роботи, яка виконана на високому експериментальному і теоретичному рівні.

Висновок про відповідність дисертації вимогам МОН

Аналіз дисертаційної роботи Остапа Ліщинського дозволяє дійти висновку, що дисертація виконана як дуже сучасна, новаторська робота,

основана на кращих традиціях хімії високомолекулярних сполук з використанням найновіших нанотехнологічних підходів та напрацювань. Дисертація має міждисциплінарне значення, оскільки її результати можуть бути використані в інших галузях науки і техніки, таких як біотехнології, нанохімія, хімія композиційних матеріалів, хімія та клітинна інженерія та інші.

Робота є завершеним в рамках поставлених завдань дисертаційним дослідженням, в якому отримані нові, науково обґрунтовані результати, що вирішують завдання формування наночастинок прищеплених температурочутливих полімерних щіток з впровадженими неорганічними частинками на різних поверхнях, що має істотне значення для хімії високомолекулярних сполук, а також вносить помітний вклад у фізико-хімію полімерів, нанохімію, біоінженерію і хімію поверхні, технологію композиційних матеріалів.

Дисертація «Формування та властивості наночастинок прищеплених температурочутливих полімерних щіток з включеними неорганічними наночастинами» за актуальністю, новизною, науковим рівнем, обсягом отриманих результатів та глибиною їхнього аналізу відповідає наказу МОН України № 40 від 12.01.2017р. «Про затвердження вимог до оформлення дисертації», а також відповідає вимогам пунктів 6, 7, 8 і 9 «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 і доповненнями, а також вимогами регламентуючих документів Міністерства освіти і науки України до дисертацій доктора філософії, а автор дисертаційного дослідження Ліщинський Остап Романович заслуговує присудження наукового ступеня доктора філософії у галузі знань 10 «Природничі науки» за спеціальністю 102 «Хімія».

Офіційний опонент:

Доктор хімічних наук, професор, головний науковий співробітник кафедри фізичної та колоїдної хімії Львівського національного університету імені Івана Франка

Олена АКСІМЕНТЬЄВА

Підпис д.х.н., проф. Аксіментьєвої О.І.
засвідчую:

Вчений секретар

Львівського національного

університету імені Івана Франка, доцент

Ольга ГРАБОВЕЦЬКА

