

№ 67-72-33/2
09.04.2021р. 1

ВІДГУК

офіційного опонента, доктора хімічних наук Дончака Володимира Андрійовича на дисертаційну роботу Римши Христини Володимирівни

«СИНТЕЗ І ВЛАСТИВОСТІ ОРГАНО-НЕОРГАНІЧНИХ ПРОТОНОПРОВІДНИХ МАТЕРІАЛІВ»,

подану до захисту в спеціалізовану вчену раду Д 35.052.01
Національного університету «Львівська політехніка» на здобуття
наукового ступеня кандидата хімічних наук
за спеціальністю 02.00.06 – хімія високомолекулярних сполук

Ступінь актуальності обраної теми дослідження

Полімерні матеріали з моменту їх створення розглядалися як електроізоляційні матеріали з дуже низькою електропровідністю, оскільки більшість з них мають відмінні діелектричні показники. Але завжди була привабливою ідея створення електропровідних полімерних матеріалів, які одночасно зберігали би їх фізико-механічні властивості та можливість перероблятися за «полімерними» технологіями. Одним з напрямів розвитку хімії електропровідних полімерів було створення полімерних систем з іонним типом провідності, рівень якої наближається до провідності звичайних електролітів. Особливо великий інтерес до таких полімерів викликаний можливістю їх використання для створення протонопровідних мембран для джерел струму та електрохімічних процесів. Ще у 1964 році компанія «DuPont» запатентувала спосіб одержання полімерних мембран, які сьогодні відомі під торговою маркою «Nafion».

Наступним кроком у цьому напрямі стало створення гібридних органо-неорганічних систем. Цей новий клас матеріалів з'явився наприкінці двадцятого століття і вже сьогодні, завдяки своїм унікальним властивостям, знаходить застосування у багатьох галузях промисловості, зокрема для створення високопродуктивних протонопровідних мембран – ключових елементів паливних комірок.

Великим потенціалом для створення таких систем володіє золь-гель технологія, яка належить до сучасних технологій і дозволяє одержувати органо-неорганічні композити з нанорозмірними гетерофазами.

Враховуючи те, що в останні роки внаслідок промислового розвитку та приросту населення світовий попит на енергію постійно зростає, виробництво ефективної та «чистої» енергії стало бажаною метою для усього людства. У цьому плані велика увага приділяється розробці продуктивних паливних елементів, завдяки їх незаперечним перевагам перед іншими способами виробництва енергії. У зв'язку з цим тема дисертаційної роботи Х.В. Римши відповідає вимогам сьогодення, є **актуальною** і своєчасною.

Робота виконана у відділі хімії окислювальних процесів Відділення фізико-хімії горючих копалин Інституту фізико-органічної хімії і вуглехімії ім. Л.М. Литвиненка НАН України і є складовою частиною цілого ряду проектів, які виконувалися у рамках держбюджетних науково-дослідних робіт з 2013 року.

Аналіз основного змісту роботи, ступеня обґрунтованості наукових положень та висновків

Представлена дисертаційна робота оформлена у відповідності до вимог МОН України. Дисертаційна робота складається зі вступу, шести розділів, висновків та списку використаних літературних джерел, що налічує 250 найменувань. Кожен розділ містить таблиці, рисунки, схеми реакцій, які в повній мірі ілюструють зміст дисертаційної роботи. Загальний обсяг роботи становить 192 сторінки.

У **вступі** охарактеризовано сучасний стан проблеми, обґрунтовано актуальність теми дисертаційної роботи, сформульовано мету та основні завдання дослідження. Показано наукову новизну та практичне значення отриманих результатів, зв'язок роботи з науковими програмами та бюджетними темами. Подано відомості про апробацію результатів роботи та публікації.

У **першому розділі** представлено огляд літератури з проблем синтезу поліелектролітних полімерів для виробництва протонопровідних мембран паливних елементів. Розглянуто сучасні досягнення у вирішенні цієї проблеми, проаналізовано переваги та недоліки різних типів полімерів. В результаті показано, що найбільш привабливими є амфіфільні кополімери з функційними групами, кополімери на основі водорозчинних мономерів та гібридні органо-неорганічних нанокомпозити. Проаналізовано переваги золь-гель технології для синтезу гібридних нанокомпозитів.

Другий розділ містить інформацію про реактиви, використані у роботі, розроблені методики синтезу, а також експериментальні методики досліджень властивостей отриманих полімерних та гібридних матеріалів.

Третій розділ присвячено дослідженню впливу співвідношення компонентів полімерної матриці на властивості протонопровідних мембран.

Синтезовано амфіфільні полімерні та органо-неорганічні матеріали різного складу на основі полі(акрилонітрил-ко-акриламід-ко-3-сульфопропілакрилату калію) та полі(акрилонітрил-ко-акрилова кислота-ко-3-сульфопропілакрилат калію-ко-етиленглікольдиметилакрилату) у присутності зшивального агенту *N,N'*-метилен-біс-акриламід. Досліджено вплив складу полімерних матриць на їх морфологію, теплофізичні властивості, водопоглинання, поглинання метанолу, протонну провідність тощо.

У **четвертому розділі** роботи представлено результати досліджень, проведених для з'ясування впливу вмісту неорганічної складової на властивості мембран на основі полі(акрилонітрил-ко-акриламід-ко-3-сульфопропілакрилату калію).

Показано вплив на величину протонної провідності морфології мембран, яка, в свою чергу, визначається співвідношенням між гідрофільними та гідрофобними областями.

П'ятий розділ присвячено вивченню впливу природи акрилатного сульфомономера на властивості протонопровідних мембран.

У **Шостому розділі** проведено збалансування таких властивостей гібридних нанокompatитів, як водопоглинання – міцність – протонна провідність із врахуванням результатів вищезгаданих етапів дослідження.

У **висновках** коректно сформульовано основні результати дисертаційної роботи.

Автореферат дисертації як за структурою, так за змістом відповідає основним положенням дисертаційної роботи.

Наукова новизна отриманих результатів

Результатом проведених досліджень став подальший розвиток наукових основ синтезу полімерних та гібридних органо-неорганічних матеріалів із протонопровідними властивостями методом фотоініційованої кополімеризації акрилатних мономерів з одночасним *in situ* формуванням неорганічної кремнеземної сітки з використанням золь-гель процесу. Були отримані наступні результати:

- вперше визначено основні кінетичні параметри процесу полімеризації, проведено системні дослідження структури, теплофізичні, протонопровідні та сорбційні властивості полімер-кремнеземних нанокompatитів з матрицями на основі полі(акрилонітрил-ко-акриламід-ко-3-сульфопропілакрилату калію) та полі(акрилонітрил-ко-акрилова кислота-ко-3-сульфопропілакрилат калію-ко-етиленглікольдиметилакрилату).

- вперше досліджено вплив співвідношення гідрофобного та гідрофільного компонентів полімерної матриці на основі полі(акрилонітрил-ко-акриламід-ко-3-сульфопропілакрилату калію) на структуроутворення та фізико-хімічні властивості одержаних нанокompatитів.

- встановлено зв'язок між структурою та властивостями полімер/кремнеземних нанокompatитів з матрицями на основі полі(акрилонітрил-ко-акриламід-ко-3-сульфопропілакрилату калію) та полі(акрилонітрил-ко-акрилова кислота-ко-3-сульфопропілакрилат калію-ко-етиленглікольдиметилакрилату).

- вперше розраховано транспортні характеристики протонопровідних матеріалів: числа носіїв заряду, їхню рухливість, коефіцієнти дифузії, а також оцінено енергію активації протонного переносу для полі(акрилонітрил-ко-акрилова кислота-ко-3-сульфопропілакрилат калію-ко-етиленглікольдиметакрилат)-кремнеземних нанокомпозитів.

Практичне значення результатів дисертаційної роботи

Результати проведених досліджень використані для створення органо-неорганічних нанокомпозитів із заданим комплексом фізико-хімічних властивостей.

Розроблено склад вихідної суміші і запропоновано спосіб синтезу матеріалів мембран з протонною провідністю, які можуть знайти застосування у паливних елементах. Практичне значення одержаних результатів підтверджено Патентом України на корисну модель № 128802, заявл. 02. 04. 2018, опубл. 10. 10. 2018, Бюл. № 19 “Спосіб синтезу протонопровідного полімерного матеріалу для паливних комірок”.

Достовірність, обґрунтованість наукових положень, висновків та рекомендацій

Теоретичні обґрунтування і висновки підтверджуються значною кількістю систематизованого експериментального матеріалу, отриманого з використанням сучасних методів досліджень.

Кінетичні дослідження фотоініційованої полімеризації органо-неорганічних композицій проводили методом лазерної інтерферометрії. Склад, структуру та морфологію синтезованих матеріалів визначали методами сканувальної електронної мікроскопії, трансмісійної електронної мікроскопії, електронно-дисперсійного аналізу, ІЧ-спектроскопії. Для характеристики протонопровідних властивостей синтезованих матеріалів застосували метод імпедансної спектроскопії та вимірювання показників безпосередньо у водневому паливному елементі. Термічна стійкість композитів була оцінена з допомогою комплексного дериватографічного та термогравіметричного аналізу, диференційної скануючої калориметрії.

Динамічний механічний аналіз дозволив визначити в'язкопружні властивості мембран. Хімічну стійкість встановлювали за окисненням мембран в реактиві Фентона. Також досліджено сорбційні властивості синтезованих мембран стосовно води та метанолу.

Достовірність одержаних результатів, обґрунтованість наукових положень та висновків не викликає сумнівів.

Повнота опублікування основних результатів дисертації у наукових фахових виданнях

Основні положення дисертаційної роботи та результати проведених досліджень достатньо повно викладені в авторефераті та відображені у 31 друкованих працях, із них 11 статей (у наукових фахових виданнях України 7 статей, 3 статті у вітчизняних виданнях та 1 стаття у зарубіжному журналі, який входять до міжнародних наукометричних баз), 1 Патент України на корисну модель та 19 тез доповідей на наукових міжнародних та всеукраїнських конференціях.

Зауваження щодо даної дисертаційної роботи:

1. У розділі 2. не наведено кількісних співвідношень між мономерами та розчинником у вихідній суміші.

2. Масові співвідношення компонентів вихідної суміші, наведені у табл. 2.2. (с. 67) не відповідають мольним.

3. У розділі 2.11. не вказано яким способом і за допомогою якого приладу вимірювали крайові кути змочування.

4. З тексту дисертаційної роботи не зрозуміло, що автор вкладає у термін «полімерна матриця». На с.85 вказано, що вона складається з ланок поліакрилонітрилу та поліакриламід, а нижче – що з акрилонітрилу та інших компонентів.

5. (До с.161). Час життя вільних радикалів HO^\bullet занадто малий для того, щоби вони могли кудись дифундувати. Дифундує не радикал, а пероксид водню, який потім розкладається з утворенням цих радикалів.

6. В роботі зустрічаються невдалі вирази «синтез мембран» замість «синтез матеріалу для мембран»; «тетраетилефір ортосиліцієвої кислоти» (с.66); «дійодметан» замість «дійодометан» тощо

Наведені зауваження не зменшують загальну наукову та практичну цінність представленої роботи.

Висновок про відповідність дисертації встановленим вимогам

Дисертаційна робота Римши Христини Володимирівни «Синтез і властивості органо-неорганічних протонопровідних матеріалів» є завершеним науковим дослідженням, присвяченим вирішенню проблеми створення нових гібридних матеріалів з комплексом корисних властивостей, що має важливе практичне значення. Вважаю, що за актуальністю теми, об'ємом експериментальних досліджень, новизною одержаних результатів та їх практичним значенням дисертаційна робота Римши Х. В. «Синтез і властивості органо-неорганічних протонопровідних матеріалів» повністю відповідає вимогам, наведеним в пп. 9, 11 та 12 «Порядку присудження наукових ступенів», затвердженого Постановою Кабінету Міністрів України № 567 від 24 липня 2013 року, а її автор Римша Христина Володимирівна заслуговує присвоєння наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 02.00.06. – хімія високомолекулярних сполук.

Офіційний опонент:

професор кафедри органічної хімії Національного університету

“Львівська політехніка”,

д. х. н., доц.



Дончак Володимир Андрійович

Підпис професора кафедри органічної хімії,

д.х.н., доц. Дончака В.А.

Вчений секретар Національного університету

“Львівська політехніка”



Брилинський Р.Б.