

РЕЦЕНЗІЯ
на дисертацію
ІЖИКА ОЛЕГА БОРИСОВИЧА
«Розроблення методів синтезу нанорозмірних полімерних та полімер-
неорганічних щіток зі спеціальними електрофізичними та оптичними
властивостями»

здобувача ступеня доктора філософії з галузі знань 10 «Природничі науки» за
спеціальністю 105 «Прикладна фізика і наноматеріали»

Актуальність теми дисертації. Питання енергозабезпечення нині надзвичайно актуальне не лише в Україні, але й у цілому світі, аналогічно як і проблеми матеріалів мікро- та нано- електроніки, оптики, які потребують негайного вирішення. Саме тому, пропоноване в дисертації розроблення, дослідження нових підходів до створення матеріалів пристроїв з керованими електрофізичними та оптичними властивостями на основі супрамолекулярних структур, що базуються на функціональних полімерах та полімер-неорганічних щітках на поверхні керамічних підкладок, наночастинок та гнучких волокон є одним зі шляхів вирішення проблематики світового рівня. Нові підходи щодо іммобілізації та реакцій поверхнево-активних олігомерів для отримання багат шарових полімерних шарів забезпечать наукову новизну, практичну цінність не лише самих же підходів, але й синтезованих супрамолекулярних структур з неочікуваними, високими показниками властивостей та характеристик, що будуть основою розширеного використання у згаданих галузях науки та техніки.

Робота тісно пов'язана та відповідає науковому напряму кафедри ПФН НУ «Львівська політехніка» «Створення нанорозмірних матеріалів з фізичними характеристиками, які забезпечують практичне використання їх у техніці, зокрема, в сучасній електроніці». Ще одним доведенням необхідності та актуальності виконання даної роботи є зв'язок з ДБ НДР: «Полімер/неорганічні супрамолекулярні структури високорозгалужених зіркоподібних макромолекул для біомедицини, каталізу та енергетики» (ДРН: 0122U000861), а також з виконанням Міжнародного науково-дослідного гранту «Покращення прес-форми та рецептури Schock для поліакрилатного композиту з

низькотемпературним затвердінням» (Schock GmbH, Germany) та міжнародного наукового проекту CRDF «Розумні поверхні для виробництва біопалива на основі мікрроводоростей» (CRDF Global, № G-202206-68885).

Важливо відмітити методи проведення наукових досліджень та наукову кооперацію з провідними вченими і усну апробацію результатів. Всі методи, що використовуються в роботі є сучасними і мають високу точність і дозволяють визначити як морфологічні, структурні, поверхневі, оптичні та електрофізичні характеристики та властивості синтезованих матеріалів. Серед цих методів увагу привертають: еліпсометрія, атомно-силова мікроскопія, крайовий кут змочування, малокутове рентгенівське розсіяння, сканувальна та трансмісійна електронна мікроскопія, профілометрія, імпедансна спектроскопія, функціональний аналіз, рентгенівська фотоелектронна мікроскопія. Беззаперечна достовірність результатів досліджень доведена методами досліджень та кооперацію з провідними науковцями: д.х.н., с.н.с Мітіною Н. Є., д.ф-м.н., проф. Кострубою А. М., д.х.н., проф. Стецишиним Ю.Б., к.т.н., доц. Балабан О. В., д.ф-м.н., проф. Волошиновським А. С., к.т.н. Дацюком В., а також неодноразовим представленням результатів на низці міжнародних та всеукраїнських конференцій, наприклад: International conference “The Sfano – S’nano Joint Meeting 2019” (Діжон, Франція, 2019), Міжнародна конференція "Нанотехнології та наноматеріали" (НАНО-2020, НАНО-2021, НАНО-2022) (Львів, 2020, 2021, 2022), 22th International Conference for Students, PhD Students and young scientists “Modern Chemistry Problems” (Київ, 2021), International Conference For Young Professionals In Physics And Technology (Харків, 2021) та ін.

Наукова новизна є важливою з точки зору розробки нових методик отримання нових матеріалів з наперед заданими властивостями, виявлення наукових закономірностей, наприклад:

- Вперше розроблено методики отримання багатофункціональних полімерних щіток, на основі реакційно-здатних полімерів телехелатної структури ПВП-МП, блочної структури ПВП-ВЕР-ГМА, та олігопероксидних металокомплексів ОМК та сформовано

полімерні багатошарові щітки із використанням пероксид-вмісного передавача ланцюга МП;

- Поглиблено та розширено розуміння особливостей формування полімерних щіток від умов синтезу (концентрації, часу реакції, вмісту передавача ланцюга, мономеру), від характеристик первинного шару реакційно-здатних щіток на формування наступних шарів;
- Поглиблено та розширено знання про поверхневий опір та діелектричні властивості полімерних щіток складної молекулярної архітектури в їх сухому (незволоженому) стані. Підтверджено, що модифікація непровідної підкладки поліелектролітними щітками, може забезпечити суттєве зростання поверхневої провідності, що потенційно цікаво для пристроїв нано та мікро-електроніки.
- Вперше отримано наночастинки MoS_2 з активованою поверхнею олігопероксидними металокомплексами та щітками ПДМАЕМА і виявлено закономірності Li^+ інтеркаляційного струмоутворення, розрядної ємності, дифузії іонів літію від товщини прищепленого полімеру.

Практичне значення результатів досліджень є вагомим значенням для:

- Покращення адгезійних властивостей керамічних, полімерних поверхонь, отримання стабільних дисперсій наночастинок;
- Покращення електропровідних, поляризаційних, енергонакопичувальних та люмінесцентних властивостей нанокомпозитів для подальшого практичного використання синтезованих матеріалів у пристроях оптики, нано та мікро електроніки і літійових батареях.

Характеристика основних положень роботи

Дисертація складається зі вступу, п'яти розділів, висновків, переліку посилань і додатків.

У першому розділі проаналізовано сучасні наукові джерела, які стосуються методів отримання енергозберігаючих та оптичних пристроїв з контрольованими електрофізичними та оптичними властивостями для підвищення ефективності та стабільності їх роботи на основі полімер-неорганічних струмопровідних або люмінесцентних плівок на поверхні катодів/анодів, оптично прозорих поверхнях. Виявлено, що створення нових полімерів та їх цільове використання для молекулярного конструювання полімерних щіток та супрамолекулярних структур з них на поверхні є важливим етапом у розвитку новітніх технологій.

В другому розділі представлено характеристики та реакції реагентів, методи дослідження поверхні, способи розрахунку молекулярних характеристик полімерів у розчинах та полімерних щіток.

Третій розділ присвячений конструюванню полімерних щіток на попередньо активованій поверхні. Вказано важливість природи попереднього шару для привиття наступного шару полімерних щіток. З'ясовано, що гігроскопічність та вміст гідрофобних пероксидних фрагментів щіток ПВП-МП при досягненні критичної щільності упакування ($0,39 \text{ нм}^{-2}$) призводять до появи екстремумів на залежності висоти щіток, кутів змочування та поверхневого натягу поверхні від часу хемосорбції або концентрації розчину внаслідок зміни конформації іммобілізованих молекул на поверхні. Встановлено, що висота та щільність упакування щіток ПВП-ВЕР-ГМА досягає умовного насичення зі збільшенням часу хемосорбції або концентрації розчину, що також супроводжується зміною конформації молекул і зростанням гідрофільності та поверхневого натягу поверхні. Показано, що збільшення часу полімеризації ПЕГМА, ініційованих пероксидними групами первинних щіток ПВП-ВЕР-ГМА, приводить до утворення довших полімерних ланцюгів. Це обумовлює досягнення сталого значення показника заломлення, збільшення гідрофільності та поверхневого натягу підкладки.

Встановлено визначальний вплив природи мономера на висоту, топологію, шорсткість та змочувальні властивості щіток, прищеплених ініціюванням пероксидними групами прекурсорів ПВП-МП або ОК. В

результаті утворюються острівково- або плівко подібні структури, висота, шорсткість та змочувальні властивості яких залежать одночасно від природи мономеру та прекурсорів, який ініціює полімеризацію.

У четвертому розділі розглядається отримання за методикою, описаною в третьому розділі, та характеристики функціональних полімерних щіток на поверхнях полімерних одновимірних нановолокон (нанофайбер) та двовимірних волоконних матеріалів (нанофайбер матів), а також супрамолекулярних наночастинок на основі дисульфиду молібдену. Ініціюванням радикальної полімеризації пероксидними групами з поверхні нановолокон отримано композитні волокна будови «ядро-оболонка» з прищепленими щітками полістиролу (ПСТ), ПВП, ПГЕМА та ПДМАЕМА. Встановлено, що зі зростанням часу полімеризації діаметр волокон збільшується, а шорсткість оболонки зменшується. Гідрофільно-гідрофобні характеристики оболонки визначаються природою та ступенем прищеплення функціональних полімерів. Встановлено, що щітки ПГЕМА набрякають у воді, їх висота зростає внаслідок «виключеного об'єму».

Аналогічний підхід іммобілізації полімерів – прекурсорів ОМК з пероксидними бічними групами на поверхні частинок MoS_2 використано для полімеризаційного отримання щіток ПДМАЕМА. Досліджено вплив рН-середовища на розмір та полідисперсність наночастинок MoS_2 та оптимальні умови для забезпечення їх вузького розподілу за розміром. Встановлено, що підвищення концентрації мономеру в реакційній суміші обумовлює формування товстішої оболонки ПДМАЕМА, розмір частинок зростає, а зміни розміру частинок відбуваються без зміни їх полідисперсності.

П'ятий розділ присвячений дослідженню електрофізичних, енергонакопичувальних та оптичних властивостей наноконструкцій, отриманих у третьому та четвертому розділах. Дослідження імпедансної спектроскопії вказує на те, що модифіковані щітками ПДМАЕМА нановолоконні 2D матеріали ПБІ-t-ПВА мають менший опір та вищу діелектричну проникність порівняно із вихідним ПБІ-волоконном та їм властивий релаксаційний механізм поляризації типу Джоншера, на відміну від вихідних ПБІ-волоконних

матеріалів з Дебаївським типом поляризації. Обидва нановолоконні композити мають низькі діелектричні втрати в достатньо широкому спектральному діапазоні.

Крім цього за результатами інтеркаляції літію в катодний матеріал встановлено, що розрядна ємність залежить від кількості прищепленого полімеру. Спостерігається як підвищення так і зменшення коефіцієнта дифузії за різної товщини оболонки ПДМАЕМА. Дослідженням щіток ПДМАЕМА та ПКЕА, отриманих на поверхні скляних та сітлових підкладок, до та після впровадження катіонів літію встановлено помітне зменшення їх поверхневого опору на 6 та 4 порядки для ПКЕА та ПДМАЕМА, відповідно, що, очевидно, обумовлено протонною провідністю, яка зменшується після обробки хлоридом літію, внаслідок зв'язування аніонів Cl^- та H^+ в протон-аніонні пари. У розділі також встановлено, що зростання інтенсивності люмінесценції відбувається завдяки поверхневій полімерній модифікації наночастинок CsPbBr_3 .

Основний зміст роботи викладено на 147 сторінках. Робота містить 54 рисунки, 16 таблиць і 264 бібліографічних найменувань. Її загальний обсяг становить 212 сторінок.

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

Відсутність (наявність) порушення академічної доброчесності

За результатами аналізу дисертаційної роботи та на основі довідки про її перевірку на академічний плагіат порушення академічної доброчесності не виявлено. Фальсифікація тексту відсутня.

Питання та зауваження до дисертації

1. Не вказана похибка вимірювання висоти полімерних щіток методом еліпсометрії.
2. Не показано визначення поверхневої концентрації функціональних груп, які ініціюють ріст або приєднання полімерних щіток.
3. Не проаналізовано вплив полімерної плівки на розмір наночастинок CsPbBr_3 , їх вміст, лише наведено спектральну криву люмінесценції для поверхні.

4. Підписи на осях рисунків відволікають увагу від продемонстрованих на них результатів.
5. Подекуди є граматичні помилки, але вони не змінюють основний зміст роботи.

Загальний висновок

Дисертаційна робота Іжика Олега Борисовича «Розроблення методів синтезу нанорозмірних полімерних та полімер-неорганічних щіток зі спеціальними електрофізичними та оптичними властивостями», представлена на здобуття наукового ступеня доктора філософії з галузі знань 10 «Природничі науки» та спеціальності 105 «Прикладна фізика та наноматеріали» є безсумнівно актуальною, достовірною, завершеною науковою працею з чітко означеною метою, виконання якої спостерігається по всій роботі.

Беручи до уваги актуальність, наукову новизну та практичне значення одержаних результатів, вважаю, що дисертаційна робота відповідає вимогам наказу МОН України №40 від 12.01.2017 р. «Про затвердження вимог до оформлення дисертації», Порядку присудження ступеня доктора філософії та скасування рішення разової спеціалізованої вченої ради закладу вищої освіти, наукової установи про присудження ступеня доктора філософії (Постанова Кабінету Міністрів України від 12 січня 2022 р. №44), а її автор Іжик Олег Борисович заслуговує присудження ступеня доктора філософії за спеціальністю 105 «Прикладна фізика та наноматеріали».

Рецензент

Кандидат фізико-математичних наук,

Доцент Національного університету «Львівська політехніка»



Зіновій КОГУТ

Вчений секретар

Національного університету «Львівська політехніка»,



Роман БРИЛИНСЬКИЙ