

РЕЦЕНЗІЯ
на дисертаційну роботу

ІЖИКА ОЛЕГА БОРИСОВИЧА

РОЗРОБЛЕННЯ МЕТОДІВ СИНТЕЗУ НАНОРОЗМІРНИХ ПОЛІМЕРНИХ ТА
ПОЛІМЕР-НЕОРГАНІЧНИХ ЩІТОК ЗІ СПЕЦІАЛЬНИМИ
ЕЛЕКТРОФІЗИЧНИМИ ТА ОПТИЧНИМИ ВЛАСТИВОСТЯМИ,

представлену на здобуття наукового ступеня доктора філософії з галузі знань

10 «Природничі науки» за спеціальністю 105 «Прикладна фізика і
наноматеріали»

Актуальність теми дисертації

Суттєві зрушення тематики сучасних фундаментальних досліджень та прикладних проблем в області електроніки, різних її відгалужень диктується нагальними проблемами створення, зокрема, високоємних накопичувачів електроенергії нового покоління, оптоелектричних пристроїв, які б володіли б високою ємністю, стабільністю, низькою собівартістю, мінімальним негативним впливом на довкілля. Такі непрості вимоги можуть бути досягнуті на основі наноматеріалів. Саме це пояснює причину інтенсивних досліджень в області нанотехнології. Серед них пошуки наноструктур, що являють собою наночастинки чи нановолокна вкриті зовнішньою неорганічною/органічною оболонкою або полімерні композитні плівки. Рецензована робота орієнтована на полімерні оболонка/плівки, які істотно міняють фізичні характеристики такі «одягнуті» наночастинки, зокрема, покращують диспергування чи сумісність зі середовищем, стати матрицею для наповнення, захищати від небажаних впливів вологи чи забруднень, забезпечувати бажані електропровідні, люмінесцентні, антирефлексивні,

У даній роботі дисертант ставить за ціль вирішення багатьох з перерахованих проблем шляхом синтезу наноструктур – наночастинок чи нановолокон, покритих зовнішньою неорганічною або органічною оболонкою, або полімерних композитних плівок на плоских поверхнях або стінках пористих матеріалів. Що стосується полімерних плівок, то значна увага дисертанта

зосереджена на пошуках їх контрольованої висоти, пористості, різного хімічного складу.

Тому розроблення в даній дисертації нових підходів і на їх основі функціональних полімервмісних композитів для покращення електрофізичних, енергонакопичуючих, люмінесцентних властивостей матеріалів електроніки, енергетики та оптик є актуальною задачею.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.

Тема дисертації відповідає науковому напрямку кафедри прикладної фізики і наноматеріалознавства Національного університету «Львівська політехніка» – «Створення нанорозмірних матеріалів з фізичними характеристиками, які забезпечують практичне використання їх у техніці, зокрема, в сучасній електроніці». Дисертаційна робота є частиною роботи за держбюджетною НДР: ДБ/Поліструктура «Полімер/неорганічні супрамолекулярні структури високорозгалужених зіркоподібних макромолекул для біомедицини, каталізу та енергетики» (2022-2023, Державний реєстраційний номер: 0122U000861), а також пов'язана з виконанням Міжнародного науково-дослідного гранту (г/д-Schock) «Покращення прес-форми та рецептури Schock для поліакрилатного композиту з низькотемпературним затвердінням» (Schock GmbH, Hofbauerstrasse 1, 94209 Regen, Germany) та міжнародного проекту CRDF № G-202206-68885 «Розумні поверхні для виробництва біопалива на основі мікрводоростей» (CRDF Global).

Достовірність отриманих у роботі наукових та практичних результатів забезпечується якістю та забезпеченням відповідних умов проведення експериментальних робіт, використанням відомих методів досліджень (наприклад, АСМ, МККР, СЕМ, ТЕМ, ЕІС, ФЕМ) та підтверджується кореляцією результатів, отриманих різними методами експериментальних досліджень.

Щодо наукової новизни отриманих здобувачем результатів, то вони мають як фундаментальне, так і прикладне значення. Зокрема, розроблено методики отримання багатофункціональних полімерних щіток, на основі реакційно-здатних полімерів різних структур та олігопероксидних металокомплексів ОМК та сформовано полімерні багат шарові щітки із використанням пероксид-вмісного передавача ланцюга МПІ, виявлено та проаналізовано закономірності морфології та структури від концентрації, часу реакції, вмісту передавача ланцюга, мономеру. Вперше отримано наночастинки MoS_2 з активованою поверхнею олігопероксидними металокомплексами та щітками ПДМАЕМА і виявлено великі значення розрядної ємності. Запропоновано та доведено пояснення спостережуваних фізичних явищ та залежностей.

Практичне значення отриманих результатів базується на тому, що отримано матеріали з високим значенням діелектричної проникності ϵ та з низьким значенням тангенсу кута втрат $tg\delta$, що є надзвичайно корисним для формування високоємних радіочастотних конденсаторів. Практично важливим є досягнення в пропонованих матеріалах на основі MoS_2 високих питомих ємностей.

Характеристика основних положень роботи

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

У першому розділі (огляд літератури) проаналізовано сучасні наукові джерела, які стосуються проблем матеріалів енергозберігаючих та оптичних пристроїв, а також перспективи використання полімерних плівок/оболонки у цих пристроях. Описано сучасні можливості методів синтезу полімерних щіток.

В другому розділі подано інформацію про основні реагенти, структуру нових реакційних полімерів, експериментальні деталі проведення синтезу полімерних щіток, методи дослідження поверхні, способи розрахунку молекулярних характеристик полімерів у розчинах та полімерних щіток на поверхні.

У третьому розділі представлено три нові способи формування полімерних щіток на поверхні, хемосорбційною активацією поверхні та через отримання полімерних щіток радикальними реакціями з поверхні. Досліджено залежності отримання первинних полімерних шарів від часу реакції з підкладкою та від концентрації полімерного розчину. Показано формування уже безпосередньо з підкладки полімерів різної хімічної та фізичної природи і властивостей. Загалом в цьому розділі детально аналізується висота щіток, шорсткість поверхні та топологія, щільність упакування, змочувальні властивості, що отримані запропонованими новими хімічними методами.

У четвертому розділі розглядаються оригінальний підхід для контрольованого синтезу наночастинок ядро-оболонка, де MoS_2 є ядром, а щеплені щітки ПДМАЕМА, збагачені іммобілізованими катіонами Li^+ , є функціональною оболонкою. Наночастинки $MoS_2@P(DMAEMA-Li^+)$ синтезувалися за допомогою гідротермального методу. Були виявлені різноманітні важливі фактори, які впливають на електрохімічні характеристики синтезованих матеріалів, такі як розмір ядра MoS_2 , його структура і товщина оболонки ПДМАЕМА- Li^+ . Так, наприклад, розмір ядра MoS_2 залежить від значення рН середовища, в якому утворюються частинки. При значеннях рН=7,8 отримують вузькодисперсні наночастинки MoS_2 із середнім розміром 50-70 нм. Збільшення або зменшення значення рН призводить до нестабільних більших наночастинок із широким діапазоном розмірів. Швидше за все це пов'язано зі зміною стехіометрії реакції синтезу або зміною механізму утворення MoS_2 . Вміст і товщина щепленої оболонки PDMAEMA контролюється сорбційною іммобілізацією молекул ОМС і температурою. Крім цього синтезовано за методикою, описаною в 3 розділі, нановолокна, різної конструкції. Так, наприклад, ПБІ-т-ПВА мають

менший діаметр (240 нм) та більш шорстку поверхню, порівняно з ПБІ-нанофайберами (280 нм).

П'ятий розділ присвячений дослідженню електрофізичних, енергонакопичувальних та оптичних властивостей нанокompозитів, отриманих у третьому та четвертому розділах, тобто полімерних багат шарових нановолокон, супрамолекулярних неорганічно/органічних структур та полімерних щіток, привитих до поверхонь різної морфології та природи.

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 заперечуючи достовірності отриманих експериментальних результатів, інколи не завжди є зрозумілими їх інтерпретація. Так, на рис.3а, б представлені часові залежності висоти щітки та показника заломлення n . Тоді на початку хемосорбції, коли на підложці нема адсорбованих часток, відмінний від нуля показник заломлення, слід вважати, належить саме підложці. Якщо ми хочемо отримати показник заломлення саме адсорбованих часток, то він в нульовому наближенні може розглядатися як різниця n (*підкладка+адсорбовані частки*)- n (*підкладка*). Проте незрозумілим при цьому залишається твердження про *шар* на початковому етапі хемосорбції. Складається враження про необхідність більш детального аналізу хемосорбції на початковій її фазі.
- 2) Немонотонні залежності досліджуваних характеристик (напр., як згаданих вище на рис.3) вказує на нетривіальні процеси, які їх формують. Дисертант аналізує різні припущення щодо них. Проте він був близький до того, щоб підтвердити чи спростувати припущення про важливість вологості довкілля на отримані поведінки.
- 3) В деяких таблицях не вказані похибка
- 4) У додатку А, таблиці А1 не розписано умовні позначення і є записи у такому вигляді і з такою великою точністю: 1,1184E-4. Чи інформативна та необхідна ця точність?

- 5) В тексті дуже часто трапляються слова, невластиві для української мови (*обумовлений* – замість *зумовлений*, *приводить* – замість *призводить*) та *Дебаєвський* - замість *дебаєвський* чи *Кулонівська* - замість *кулонівська*

Висновок

Дисертація 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 актуальною, завершеною науковою працею, що направлена на розв'язання важливої науково-прикладної задачі, - розробки методології отримання ефективних матеріалів 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.

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

Доктор фізико-математичних наук
Професор Національного університету
“Львівська політехніка”



Лукіянець Б.А.

Підпис Б.А. Лукіянца засвідчую:

Вчений секретар

Національного університету “Львівська політехніка”,



Брилинський Р.Б.