

ВІДГУК ОПОНЕНТА

д.х.н., доцента, проректора з наукової роботи Чернівецького національного університету імені Юрія Федьковича Халавки Юрія Богдановича на дисертаційну роботу «Формування та властивості наночарів прищеплених температуро-чутливих полімерних щіток з включеними неорганічними наночастинками» Ліщинського Остапа Романовича, подану на здобуття наукового ступеня доктора філософії за спеціальністю 102 Хімія (галузь знань 10 Природничі науки)

Актуальність дисертаційної роботи.

Наночари прищеплених температурочутливих полімерних щіток з включеними неорганічними наночастинками є високо стабільними наносистемами, які мають ряд перспективних застосувань. Дослідження взаємодії клітин із такими модифікованими поверхнями, вибір полімерної матриці та типу включених наночастинок впливає на адгезію, проліферацію та життєздатність клітин, що є важливим фактором для оцінки перспектив їх використання у тканинній інженерії, біосенсорах та регенеративній медицині. Тому робота є актуальною і важливою для розвитку хімії функціональних матеріалів та хімії поверхні.

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

Робота виконана на кафедрі органічної хімії Інституту хімії і хімічних технологій Національного університету "Львівська політехніка". Частина досліджень здобувач проводив під час стажувань у Гентському університеті, Бельгія та Ягеллонському університеті. Тема дисертаційної роботи відповідає науковому напрямку кафедри: «Створення функціональних полімерів та наноматеріалів».

Наукова новизна.

У роботі вперше досліджено ряд важливих процесів синтезу наночастинок (срібла, міді чи CaCO_3) у наночарах прищеплених температуро-чутливих полімерних щіток. Вперше досліджено форму та розмір неорганічних наночастинок включених у полімерну матрицю наночару прищеплених температурочутливих полімерних щіток у залежності від умов синтезу наночастинок та природи полімерної матриці. Досліджено комплексний вплив неорганічних наночастинок на властивості наночарів прищеплених температуро-чутливих полімерних щіток. Вперше створено наночари

прищеплених температуро-чутливих полімерних щіток з включеними неорганічними наночастинками (срібними, міді та CaCO_3) для вирощування на них клітин та створення антибактеріальних наношарів з здатністю знищувати мікроорганізми тільки у певних операційних режимах.

Достовірність отриманих результатів та обґрунтованість висновків.

Достовірність результатів отриманих експериментальним шляхом підтверджуються за допомогою використання сучасних та взаємодоповнювальних методів, які були використані в дисертаційному дослідженні, а саме: елементний аналіз, рефрактометрія, флуоресцентна спектроскопія, ІЧ спектроскопія з Фур'є перетворенням, скануюча електронна мікроскопія, термогравіметрія, часопролітна йонна-вторинна мас-спектрометрія, метод динамічного світлорозсіювання, еліпсометрія, атомно-силова мікроскопія, визначення енергетичних характеристик поверхонь методом двох або трьох рідин.

Наведені у роботі результати одержані надійними методами на сучасному обладнанні, що дозволило сформулювати обґрунтовані висновки.

Практична значимість роботи.

Отримані гібридні наноматеріали мають потенційне застосування у біомедицині, сенсориці та каталізі завдяки їхній температуро-чутливості, антимікробним властивостям та унікальним структурним характеристикам.

Аналіз змісту дисертаційної роботи.

Дисертаційна робота складається із вступу, 5 розділів, висновків та списку використаної літератури. Основний зміст роботи викладений на 162 сторінках друкованого тексту, містить 5 таблиць та 48 рисунків. Бібліографічний список складається з 258 найменувань. Дисертаційна робота має логічний виклад матеріалу та є завершеною науковою працею у межах поставлених завдань.

У **вступі** обґрунтовано та подано актуальність вибраної тематики, зазначено об'єкт та предмет дослідження, мету та поставлені наукові задачі, вказані методи за допомогою, яких досліджувались синтезовані матеріали, особистий внесок здобувача, наукова новизна та практична цінність даної роботи, а також наведені відомості про апробацію результатів дисертаційного дослідження та публікації за її темою.

У **першому розділі** здобувач проаналізував сучасний стан досліджень про сучасний стан полімерних нанокомпозитів з включеними неорганічними

наночастинками, їх основні типи, властивості та застосування. Описано властивості відомих чутливих полімерних нанокомпозитів з включеними неорганічними наночастинками, зокрема полімерних щіток із включеними неорганічними наночастинками.

Розділ 2. Експериментальна частина містить відомості про матеріали, способи формування прищеплених полімерних щіток з вбудованими неорганічними наночастинками, методику модифікації прищеплених полімерних щіток наночастинками міді, срібла та кальцій карбонату. Також наведені протоколи підготовки зразків до вимірювань.

У третьому розділі розглянуто формування та властивості наношарів прищеплених температуро-чутливих полімерних щіток з включеними неорганічними наночастинками на плоских поверхнях. Проведені дослідження дозволило встановити вплив хімічного складу полімерної матриці, концентрації прекурсорів та умов синтезу на розмір, форму і рівномірність розподілу наночастинок. Також вивчено вплив неорганічних наночастинок на фізико-хімічні властивості наношарів прищеплених полімерних щіток, зокрема гідрофільно-гідрофобний баланс, морфологію поверхні, температуро-чутливу поведінку. 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.

Четвертий розділ стосується функціоналізації галуазитних нанотрубок за допомогою полімерних щіток з включеними неорганічними наночастинками. Термогравіметричний аналіз продемонстрував відмінності в термостабільності модифікованих зразків, що свідчить про успішне прищеплення полімеру та включення Ag. Вміст наночастинок розрахований за допомогою термогравіметричного аналізу, становив близько 4%

Дослідженнями описаними в 5 розділі встановлено антибактеріальні властивості отриманих наношарів прищеплених температуро-чутливих полімерних щіток полі(метилового етеру діетиленглікольмонометакрилату) з включеними наночастинками срібла. Показано, що наночастинки срібла у складі полімерних щіток проявляють виражену бактерицидну активність. Біологічний ефект нанокомпозитів полімерних щіток полі(метилового етеру діетиленглікольмонометакрилату) з включеними срібними наночастинками значною мірою залежить від типу клітин. Незначне зменшення кількості ракових клітин не підтверджує припущення про селективну цитотоксичність Ag щодо злоякісних клітин, що постулюється в літературі. Водночас результати

вказують на те, що наночастинки Ag, вбудовані у структуру полімерної щітки, не чинять вираженого токсичного впливу на звичайні клітини на ранніх стадіях культивування, проте можуть спричиняти поступовий вплив при довготривалій інкубації. Дослідження взаємодії клітин із поверхнями, модифікованими прищепленими термочутливими щітками на основі полі(метилового етеру діетиленглікольмонометакрилату) з включеними наночастинками CaCO_3 , показало, що різні клітинні лінії демонструють відмінності в адгезії, проліферації та життєздатності на цих поверхнях.

Відсутність порушень академічної доброчесності.

Дисертаційна робота не має ознак порушення автором вимог академічної доброчесності. При використанні ідей та тверджень дисертантом вказані джерела інформації. В даній дисертаційній роботі не виявлено ознак академічного плагіату.

Зауваження, питання, рекомендації до дисертації:

Запропонований синтез наночастинок срібла та міді у полімерних щітках потребує більш детального обґрунтування. Важливо пояснити чому автором обрано помітно різні часи витримки у солях металів та у відновнику, при тому, що відновник має суттєво більшу концентрацію.

В роботі використовується EDX (напр. рис.3.6а), та XPS для визначення вмісту та десорбції йонів з композитів, проте не наведено просторового розподілу EDX сигналу у зразках (Elemental mapping) у поєднанні з іншими методами це дозволило б підсилити ряд висновків щодо розподілу наночастинок металів у композитах.

Для АСМ зображень доцільно було б спробувати провести статистичний аналіз рельєфу та порівняти його з СЕМ зображеннями.

На рисунку 3.12. наведені АСМ (а, б) та СЕМ (в, г) зображення наношарів прищеплених щіток П4ВП (а, в) та П4ВП з включеними CuNC (б, г). За якими зроблено висновок щодо розмірів частинок міді проте 2 мкм шкала на СЕМ зображенні г навряд чи дозволяє визначити розмір острівкових частинок металу з точністю наведеною в роботі.

С. 95. Містить твердження «ватерит зазвичай перетворюється на кальцит, який є більш стабільною поліморфною формою CaCO_3 , що представляє собою кубічні кристали, як показано на рис. 3.17.» проте роздільна здатність Рис. 3.17 не дозволяє побачити саме кубічну форму кристалів.

В роботі подекуди вживаються невдалі терміни, вирази (напр. Одновимірний нанорозмір) та одруківки.

Ці зауваження не впливають на високий рівень дисертаційного дослідження.

Висновок про відповідність роботи встановленим вимогам. Основний зміст дисертаційної роботи висвітлений у 20 публікаціях, зокрема, у 4 статтях у наукових фахових виданнях інших держав, які включені до міжнародних наукометричних баз Scopus або Web of Science, 16 тез доповідей на вітчизняних і міжнародних конференціях та симпозіумах. Публікації відтворюють основний зміст дисертації, об'єм і характер досліджень.

Дисертаційна робота Ліщинського Остапа Романовича «Формування та властивості наношарів прищеплених температуро-чутливих полімерних щіток з включеними неорганічними наночастинками» за актуальністю теми, обсягом виконаних досліджень, науковою і практичною цінністю отриманих результатів і висновків та формою викладу є оригінальним авторським дослідженням, що відповідає вимогам наказу МОН України № 40 від 12 січня 2017 р. (зі змінами) «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 (зі змінами)). Подана дисертаційна робота є завершеною працею, в якій отримано нові обґрунтовані результати, що мають наукову новизну, теоретичне та практичне значення, а її автор заслуговує на присудження наукового ступеня доктора філософії (PhD) з галузі знань 10 Природничі науки за спеціальністю 102 Хімія.

Офіційний опонент -
проректор з наукової роботи
Чернівецького національного університету
імені Юрія Федьковича
доктор хімічних наук, доцент



Юрій ХАЛАВКА

Підпис д.х.н. Халавки Юрія Богдановича засвідчую:

Вчений секретар
Чернівецького національного університету
імені Юрія Федьковича,
к.ф.н., доцент

1.05.2025



Наталія ЯКУБОВСЬКА