

Відгук офіційного опонента  
на дисертаційну роботу Жигайло Марії Михайлівни  
“Полімерні і гібридні неорганічних/органічних мембрани з  
протонопровідними та іоно-обмінними властивостями”,  
представлену на здобуття наукового ступеня  
доктора філософії за спеціальністю 102. Хімія

**Актуальність дослідження, зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.**

Сьогодні в умовах складних геополітичних викликів, пов'язаних із зростаючою залежністю економік країн від постачання сировини, необхідні якісно нові вирішення енергетичних та екологічних проблем. Дисертаційна робота Жигайло М.М., присвячена розробленню нових полімерних та неорганічних/органічних мембран, які володіють протонопровідними та іоно-обмінними властивостями і можуть бути використані в паливних елементах і в процесах очистки стічних вод промисловості, є, безперечно, важливою і актуальною.

Дисертаційне дослідження виконане в рамках науково-дослідних тем Відділення фізико-хімії горючих копалин Інституту фізико-органічної хімії і вуглехімії ім. Л.М. Литвиненка НАН України, які включено до пріоритетного тематичного напрямку наукових досліджень і науково-технічних розробок НАН України “Фундаментальні наукові дослідження з найбільш важливих проблем розвитку науково-технічного, соціально-економічного, суспільно-політичного та людського потенціалу для забезпечення конкурентоспроможності України у світі, сталого розвитку суспільства і держави”.

**Структура і зміст дисертаційної роботи.**

Кваліфікаційна робота має логічну структуру, представлену анотацією (українською та англійською мовами), вступом, п'ятьма розділами, обґрунтованими висновками, списком використаної літератури, що включає 247 джерел. Кожен розділ також супроводжується висновками. Структурні компоненти роботи пов'язані послідовністю викладу.

В анотації авторка подає узагальнений короткий виклад основного змісту роботи.

У *вступі* обґрунтовано вибір теми дослідження, її актуальність та перспективність, вказано мету роботи, яка полягає у розробленні методів синтезу полімерних та гібридних неорганічних/органічних мембран з протонопровідними та іоно-адсорбційними властивостями із застосуванням золь-гель методу, а також окреслено ряд завдань, які необхідно було вирішити для реалізації поставленої мети.

У *першому розділі* дисертації авторка провела ґрунтовний огляд та систематизацію літературних джерел за темою дослідження, включаючи публікації вітчизняних та

зарубіжних вчених за останні роки, що дозволило оцінити сучасний стан досліджуваних проблем, показати важливість і актуальність даної проблематики. Послідовність і логічність викладеного в літературному огляді наукового матеріалу свідчить про вміння дисертантки критично аналізувати і узагальнювати результати наукових досліджень. Опрацювання великої кількості публікацій дозволило виокремити невирішені проблеми у створенні протонопровідних та іоно-обмінних мембран на основі полімерів та нанокompозитів. Виходячи з аналізу опублікованого наукового матеріалу, поставлено завдання розробити методи синтезу протонопровідних та іоно-обмінних полімерних та кремнеземно/полімерних мембран з використанням золь-гель технології.

*Другий розділ* містить відомості про використані речовини та детальний опис застосовуваних під час дослідження методів та методик експериментів.

Наступні три розділи відображають основні результати проведених досліджень.

*Третій розділ* присвячено синтезу зшитих полімерних та кремнеземно/полімерних матеріалів з протонопровідними властивостями. Методом УФ-ініційованої кополімеризації акрилових та вінілового мономерів (акрилонітрилу, акрилової кислоти, 2-акриламідо-2-метилпропансульфонової кислоти, 3-сульфопропілакрилату калію, стиренсульфонату натрію) з використанням зшивальних агентів (*N,N'*-метилен-*bis*-акриламід та етиленглікольдиметилакрилату) синтезовано нові полімерні матеріали різних типів. Функціональними групами, що забезпечують протонну провідність, є сульфогрупи, які входять до складу деяких мономерів. Для синтезу кремнеземно/полімерних матеріалів наночастинки кремнезему одержували під час полімеризації мономерів у результаті проведення золь-гель процесу прекурсорів *in situ*.

Цікавим підходом є застосування системи двох золь-гель прекурсорів – тетраетоксисилану і 3-метакрилоксипропілтриметоксисилану. Останній містить метакрилатний фрагмент, який під час синтезу включається в основний ланцюг полімера; таким чином, забезпечується ковалентний зв'язок між органічним та неорганічним компонентами нанокompозитного матеріалу.

Дисертантка підтвердила успішність проведених синтезів та одержання якісних продуктів, використовуючи ІЧ-спектроскопію, СЕМ та ін. види аналізу.

У *четвертому розділі* досліджено фізико-хімічні властивості синтезованих дисертанткою полімерних та гібридних неорганічних матеріалів: протонну провідність, іоно-обмінну ємність, сорбційні властивості, термічну поведінку, механічні властивості, окиснювальну здатність. Ці характеристики досліджувались залежно від складу полімерної матриці, від вмісту неорганічної складової, від співвідношення прекурсорів золь-гель системи з метою встановити кореляцію *склад – властивість* для даних матеріалів.



Враховуючи характеристики синтезованих протонопровідних полімерних та нанокомпозитних мембран запропонованого складу, авторка зазначила потенційні напрямки використання: вони можуть бути рекомендовані як протонопровідні мембрани для низькотемпературних водневих та прямих метанольних паливних елементів, а також для застосування в електрохімічних пристроях.

Ще одним напрямком дисертаційної роботи є дослідження адсорбційної здатності синтезованих мембран полі(АН-ко-АМПС-ко-АК) і  $\text{SiO}_2$ /полі(АН-ко-АМПС-ко-АК) з виділення іонів  $\text{Co(II)}$  і  $\text{Ni(II)}$  з водних розчинів їх солей. Результати цих досліджень викладені у *п'ятому розділі*.

### **Ступінь обґрунтованості та достовірності результатів, їх наукова новизна**

Наукові положення та висновки, викладені в дисертаційній роботі, на мій погляд, є достатньо обґрунтованими. Великий обсяг опрацьованої літератури дозволив дисертантці узагальнити досвід в даній області, визначити напрям дослідження, сформулювати мету і завдання роботи. Достовірність отриманих результатів забезпечено використанням сучасних методів аналізу, а також достатньою кількістю публікацій у фахових виданнях України і зарубіжних виданнях, що входять до наукометричних баз даних SCOPUS, Web of Science та у матеріалах профільних міжнародних конференцій.

Авторка рецензованої роботи провела значний обсяг експериментальних досліджень із синтезу зшитих полімерних та гібридних кремнеземно/полімерних мембран та дослідила їхні фізико-хімічні властивості. Завдяки наявності сульфогруп у синтезованих мембранах вони володіють високою протонною провідністю та іоно-обмінними властивостями. Проаналізовано вплив температури, водопоглинання, складу полімерної матриці, вмісту та співвідношення золь-гель прекурсорів на рівень протонної провідності.

У рецензованій роботі можна виділити такі положення, які містять наукову новизну:

- розроблено метод синтезу наноструктурованих неорганічних/органічних мембран на основі акрилових мономерів з сульфокислотними і карбонільними групами і сульфовмісного ароматичного мономера УФ-ініційованою полімеризацією з одночасним проведенням золь-гель процесу прекурсорів *in situ*;
- досліджено вплив співвідношення прекурсорів золь-гель процесу тетраетоксисилану (ТЕОС) та 3-метакрилоксипропілтриметоксисилану (МАПТМС) на властивості мембран;
- досліджена адсорбційна здатність синтезованих мембранних адсорбентів полі(акрилонітрил-ко-2-акриламід-2-метилпропансульфонова кислота-ко-акрилова кислота) та кремнеземно/полімерних мембран з цією ж полімерною матрицею у процесі видалення іонів  $\text{Co(II)}$  і  $\text{Ni(II)}$  з водних розчинів.

### **Практичне значення роботи.**

Практичне значення роботи полягає у можливості використання розроблених матеріалів як протонопровідних мембран паливних елементів та як адсорбентів важких металів із забруднених солями металів стічних вод. Жигайло М.М. є співавторкою патенту України на корисну модель “Спосіб синтезу сульфовмісного полімерного матеріалу з іонною провідністю”, що підтверджує практичну значимість результатів її роботи.

### **Повнота викладу матеріалів дисертації в наукових публікаціях.**

Аналіз наукових публікацій дисертантки, які вказані у списку опублікованих праць за темою дисертації, дає можливість зробити висновок, що наукові статті у повній мірі відображають основні положення та висновки дослідження.

Матеріали роботи викладені у 8 статтях у наукових періодичних виданнях України та іноземних держав, що індексовані в міжнародних наукометричних базах даних (Scopus та Web of Science), 3 статтях у фахових журналах України, а також у 23 тезах доповідей на конференціях.

### **Відомості про дотримання наукової доброчесності.**

Ознайомившись з дисертаційною роботою Жигайло М.М. “Полімерні і гібридні неорганічних/органічних мембрани з протонопровідними та іоно-обмінними властивостями”, а також з науковими публікаціями, порушень академічної доброчесності не виявив.

### **Зауваження до роботи.**

До дисертаційної роботи можна зробити такі зауваження:

1. Літературний огляд є надто великим. В ньому приділено багато уваги розділам, які мають опосередковане відношення до роботи.
2. В роботі в достатній мірі обґрунтовано вибір мономерів для отримання полімерного матеріалу мембрани. Виникає питання в обґрунтуванні комбінації цих мономерів в складі кополімерів. Зокрема, хотілось б отримати пояснення, для чого одночасно було будувати кополімер з використанням акрилової кислоти та сульфовмісного мономеру. На мою думку доцільно, тоді було б дослідити властивості кополімеру, що містив лише сульфовмісний мономер без акрилової кислоти.
3. В якості агентів структурування авторка використала *N,N'*-метиленбісакриламід і етиленглікольдиметилакрилат. Оптимізовані кількості цих агентів дозволяли автору отримати перехресно зшитий полімерний матеріал з обмеженим набряканням в розчинниках (висока гель фракція полімеру). В мембрані, крім структурованих полімерних молекул, є додаткове структурування за рахунок неорганічної фази. Таким чином, за даними автора, ми маємо матеріал який є певною комбінацією двох різних за природою гелевих систем. Така природа матеріалу, в значній мірі, визначає його властивості. Тому виникає вагоме питання, як зміняться властивості, і чи вони не



будуть більш привабливими, якщо мембрана буде структурована лише за рахунок неорганічної складової.

4. За експериментальними даними наведеними в роботі, можна однозначно зробити висновок, про що збільшення неорганічної складової приводить до вагомого збільшення протонної провідності. Особливо при вищих значеннях температури діапазону що досліджувався в роботі. Це вагомий науковий результат. Було б добре, якщо в роботі авторка навела теоретичне обґрунтування, хоча б на рівні гіпотези, виходячи з існуючих теорій провідності.

5. Вагомим фактором, що визначає працездатність мембрани, є абсорбція метанолу. В роботі лише досліджується ця властивість для отриманих мембран без спроби вплинути на цей фактор, наприклад, складом кополімеру.

Однак, критичні зауваження не ставлять під сумнів основні результати і висновки роботи, а є рекомендаціями для подальших наукових досліджень. В цілому дисертаційна робота справляє добре враження і свідчить про наукову зрілість дисертантки.

#### **Висновок щодо відповідності встановленим нормам.**

Дисертаційна робота відзначається логічністю викладу, аргументованістю висновків. Дисертація є завершеним науковим дослідженням. Оформлення роботи відповідає чинним вимогам.

Вважаю, що за новизною, актуальністю, практичним значенням дисертація відповідає вимогам наказу МОН України № 40 від 12. 01. 2017 р. “Про затвердження вимог до оформлення дисертації” (з наступними змінами) та “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 № 44 від 12. 01. 2022 р., зі змінами, а її авторка, Жигайло Марія Михайлівна, заслуговує присудження їй ступеня доктора філософії за спеціальністю 102 “Хімія”.

Офіційний опонент

провідний науковий співробітник

кафедри органічної хімії

Інституту хімії та хімічних технологій

Національного університету “Львівська політехніка”

д. х. н., професор

В. Я. Самарик



В. Я. Самарик