

ВІДГУК

офіційного опонента

на дисертаційну роботу **ЖИГАЙЛО Марії Михайлівни** «Полімерні і гібридні неорганічно/органічні мембрани з протонопровідними та іоно-обмінними властивостями», подану на здобуття наукового ступеня доктора філософії з галузі знань 10 Природничі науки за спеціальністю 102 Хімія

Актуальність теми дослідження та її зв'язок з науковими програмами, планами, темами

Мембранні технології мають багато застосувань у різних сферах промисловості й побуті. Наразі науковцями активно ведеться пошук нових систем із заданими структурою і властивостями, спрямований на одержання матеріалів, які будуть комерційно більш привабливими, ефективнішими та екологічними порівняно із вже існуючими аналогами. Такі задачі можуть бути вирішені шляхом синтезу полімерних матеріалів і композитів на їх основі завдяки широким можливостям для комбінування компонентів полімерної складової, зокрема, із застосуванням кополімеризаційних процесів, а також використанню модифікуючих добавок на основі золь-гель систем, що здатні впливати на структуру матриці на молекулярному і надмолекулярному рівнях і, відповідно, характеристики, що зумовлюють можливість використання отриманих мембран у певній галузі. Одним із напрямків використання подібних систем є створення протонопровідних, іоно-адсорбційних та іоно-обмінних мембран. Встановлення закономірностей одержання полімерних і полімер-неорганічних матеріалів, виявлення впливу компонентного складу на структуру і властивості є важливою задачею, представляє науковий і практичний інтерес. Це робить тематику представленої дисертаційної роботи актуальною.

Дисертаційна робота ЖИГАЙЛО М. М. спрямована на встановлення закономірностей отримання полімерних і гібридних неорганічно/органічних мембран з протонопровідними та іоно-адсорбційними властивостями із застосуванням золь-гель методу.

Дисертаційна робота відповідає одному з основних наукових напрямів Відділення фізико-хімії горючих копалин Інституту фізико-органічної хімії і вуглехімії ім. Л. М. Литвиненка НАН України «Дослідження радикальної полімеризації в гетерогенних системах, реакційної здатності та будови полімерних міжфазних шарів і створення нових композиційних матеріалів» та виконувалась у рамках науково-дослідних держбюджетних тем, а саме: «Фізико-хімічні закономірності золь-гель синтезу гібридних полімер-кремнеземних наноструктурованих матеріалів з протонопровідними і каталітичними властивостями» (2013–2017 р.р., номер державної реєстрації 0113U001393); «Розроблення фізико-хімічних основ синтезу та модифікації нанокомпозитних мембран з іонообмінними, каталітичними та протонопровідними властивостями» (2018–2022 р.р., номер державної реєстрації 0118U003622), – за якими авторка дисертації працювала як один із виконавців. Частина експериментальних досліджень була виконала під час стажування здобувачки в Інституті дослідження

полімерів в м. Дрезден (грант Німецької служби академічних обмінів для докторантів і молодих вчених 2019/2020 ID 57440918).

Ступінь обґрунтованості наукових положень, висновків і рекомендацій, сформульованих у дисертації, їх достовірність, наукова новизна та академічна доброчесність

При виконанні дисертаційної роботи авторкою дисертації отримано низку важливих результатів, наукова новизна і достовірність яких не викликає сумнівів.

Проведено велику синтетичну роботу з одержання нових полімерних мембран на основі акрилових мономерів, включаючи сульфовмісні, та ароматичного сульфовмісного мономера, та полімер-кремнеземних мембран, одержаних із застосуванням золь-гель підходу, що дозволяє *in situ* формувати домени SiO₂ у полімерній матриці, розміри, характер розподілу та ковалентне зв'язування яких із полімерною складовою забезпечуються варіюванням умов синтезу та співвідношенням кремнійорганічних прекурсорів – тетраетоксисилану (ТЕОС) і 3-метакрилоксипропілтриметоксисилану (МАПТМС). Виявлено компатибілізуючий вплив МАПТМС на структуру мембран різного хімічного складу, що забезпечується ковалентними зв'язками між полімерною та кремнеземною мережами, і властивості. Проаналізовано вплив кремнеземної складової на термостабільність, протонну провідність, фізико-механічні характеристики, стійкість до дії окисних середовищ.

Отримано значення протонної провідності синтезованих мембран, наведено склад систем, що за властивостями є сумірними з комерційними мембранами типу Nafion®. Запропоновано можливі області застосування розроблених матеріалів у низькотемпературних водневих паливних елементах, прямих метанольних паливних елементах, в електрохімічних пристроях залежно від їх складу та комплексу фізико-хімічних характеристик.

Крім протонної провідності розроблених матеріалів досліджено їх іонно-адсорбційні властивості. Встановлено високу адсорбційну здатність синтезованих полімерних і кремнеземно/полімерних мембран на основі 2-акриламідо-2-метилпропансульфонові кислот по відношенню до іонів Co(II) і Ni(II), що визначає можливість їхнього використання як адсорбентів для видалення зазначених іонів з водних розчинів.

Наукова новизна дисертації полягає в одержанні гібридних наноструктурованих неорганічних/органічних протонопровідних мембран із високою протонною провідністю шляхом поєднання золь-гель технології для формування *in situ* кремнеземної складової та фотополімеризаційних процесів суміші акрилових і вінілового мономерів, що містять сульфокислотні, карбонільні групи, і зшивальних агентів для формування тривимірної сітчастої структури кополімерів, зокрема: полі(акрилонітрил-*ко*-2-акриламідо-2-метилпропансульфорова кислота-*ко*-акрилова кислота-*ко*-метиленбісакриламід), полі(акрилонітрил-*ко*-стиренсульфонат натрію-*ко*-акрилова кислота-*ко*-етиленгліколь диметакрилат), полі(акрилонітрил-*ко*-3-сульфопропілакрилат натрію-*ко*-етиленглікольдиметакрилат-*ко*-акрилова кислота).

Показано зв'язок між складом і структурою синтезованих мембран та їхніми властивостями: протонною провідністю, термічною і хімічною стійкістю,

механічною міцністю, сорбційною здатністю, які можуть бути регульовані шляхом зміни співвідношення прекурсорів золь-гель процесу, зокрема, варіюванням вмісту компатибілізатора МАПТМС відносно ТЕОС та співвідношення золь-гель системи з полімерною складовою.

Вперше встановлена висока адсорбційна здатність синтезованих полімерних мембран полі(АН-ко-АМПС-ко-АК) та кремнеземно/полімерних мембран SiO_2 /полі(АН-ко-АМПС-ко-АК) у процесах видалення іонів Co(II) і Ni(II) з водних розчинів.

Представлена до захисту робота характеризується великим обсягом експериментальних результатів, отриманих на належному науковому рівні з застосуванням таких сучасних методів, як ІЧ-спектроскопія, імпедансна спектроскопія, термогравіметрія, диференційна сканувальна калориметрія, динамічний механічний аналіз, сканувальна електронна мікроскопія, електронний дисперсійний аналіз, дослідження з визначення окиснювальної стійкості в реактиві Фентона тощо. Ґрунтовний підхід до підбору методів експериментальних досліджень, аналіз отриманих результатів забезпечують достовірність наведених у дисертації даних і зроблених висновків.

Виконане дослідження відповідає поставленій меті та визначеним у роботі завданням. Інтерпретація одержаних експериментальних даних і основні висновки до роботи не викликають принципових зауважень.

Порушень академічної доброчесності у представленому тексті дисертації і наукових публікаціях, в яких висвітлено основний зміст досліджень, не виявлено.

Теоретична цінність і практична значущість наукових результатів

Отримані результати розширюють знання в області хімії полімерів і полімерних композиційних матеріалів і можуть бути використані для створення протонопровідних та іоно-обмінних полімерних і полімер-неорганічних мембран із заданими властивостями при розробці паливних елементів і мембранних технологій очистки стічних вод. Запропонований спосіб синтезу полімерних сульфовмісних мембран з іонною провідністю, призначених для застосування як протонопровідних мембран у твердотільних паливних елементах, запатентовано. Наявність патента на корисну модель за матеріалами досліджень вказує на те, що робота є актуальною та має прикладне значення.

Оцінка структури дисертації, її мови та стилю викладення

Дисертаційна робота викладена на 199 сторінках і складається з анотації, вступу, п'яти розділів, висновків, списку використаних у роботі літературних джерел (247 найменувань), містить 32 таблиці, 91 рисунок.

У вступі авторкою наведено загальну характеристику дисертації, де зазначено актуальність роботи та обґрунтовано вибір теми дослідження, показано зв'язок роботи з науковим напрямом установи, де робота виконувалася, сформульовано мету і завдання, визначено об'єкт, предмет і методи дослідження, представлено наукову новизну і практичне значення отриманих результатів, зазначено особистий внесок здобувачки, надано інформацію про апробацію результатів дослідження, перелік публікацій, структуру та обсяг роботи.

Розділ 1 містить огляд літератури, що висвітлює сучасний стан розвитку мембранних технологій, застосування полімерних і полімерних композиційних матеріалів для одержання протонопровідних, іоно-адсорбційних та іоно-обмінних мембран. Наведено переваги та недоліки існуючих підходів синтезу і отримуваних систем різного складу і структури, з акцентом на застосуванні нанотехнологій, зокрема, отриманні наноструктурованих матеріалів з використанням золь-гель методу. Зроблено узагальнення проаналізованих літературних джерел і здійснено постановку завдання дослідження.

У *розділі 2* наведено характеристики вихідних речовин, використаних при виконанні дисертаційної роботи, детальні методики синтезу досліджуваних об'єктів, методи вивчення структури і властивостей отриманих експериментальних зразків.

У *розділі 3* наведено результати дослідження процесу гелеутворення в золь-гель системах на основі ТЕОС і МАПТМС, описано синтез полімерних сульфовмісних кополімерів і кремнеземно/полімерних протонопровідних матеріалів на їх основі методом УФ-ініційованої полімеризації, проаналізовано вміст гель-фракції, проведено ІЧ-спектроскопічний аналіз отриманих зразків і їх мікроскопічні дослідження з застосуванням елементного аналізу, що дало змогу отримати інформацію про ступінь завершеності процесу синтезу, проаналізувати структуру мембран.

Розділ 4 містить результати досліджень фізико-хімічних, теплофізичних, деформаційно-міцносних властивостей, окиснювальної стійкості отриманих мембран залежно від їх складу та вмісту неорганічної складової.

У *розділі 5* наведено характеристики адсорбційної здатності синтезованих полімерних і кремнезем/полімерних мембран по відношенню до видалення з розчинів іонів важких металів (Co(II), Ni(II)), проаналізовано кінетичні характеристики досліджуваних процесів сорбції та розподіл іонів у структурі мембрани.

Висновки до дисертаційної роботи відображають узагальнені результати виконаного дослідження.

Подана до захисту дисертація написана державною мовою, матеріал викладений логічно і послідовно.

Анотація дисертації та опубліковані наукові праці відповідають змісту роботи.

Повнота викладення наукових результатів дисертації в опублікованих працях

Основні положення і результати дослідження за темою дисертації опубліковані авторкою самостійно й у співавторстві у наукових періодичних виданнях України та іноземних держав, що індексуються в міжнародних наукометричних базах даних (Web of Science Core Collection та/або Scopus) (8 статей) та в тому числі належать до першого і третього кuartилів, наукових фахових виданнях України (3 статті), доповідалися й обговорювалися на міжнародних і вітчизняних наукових конференціях (23 тез доповідей). За результатами досліджень було отримано патент України на корисну модель.

Дискусійні положення та зауваження щодо змісту дисертації

При ознайомленні з текстом роботи виникли деякі питання і зауваження, частина яких має рекомендаційний і дискусійний характер.

1. При описі методики синтезу золь-гель систем (с. 69) некоректно зазначено, що вода та етанол використовувалися як розчинники, оскільки *вода є реагентом* у золь-гель процесі.

2. З тексту роботи незрозуміло, чи контролювалася повнота вимивання низькомолекулярних компонентів перед сушінням мембрани, а також наявність адсорбованих залишків після сушіння у вакуумній печі.

3. При описі наведених на рис. 3.24 мікрофотографій поверхні мембран типу НССА (с. 106) зазначено, що причиною утворення пор є випаровування розчинника, хоча з тексту роботи незрозуміло, в якій кількості було використано розчинник, чи застосовувався він для отримання інших полімерних мембран і якщо так, то чому поверхня інших мембран таких пор не містить.

4. На рис. 3.29 (с. 111) не візуалізується масштаб мікроскопічних зображень, тому важко порівнювати та аналізувати наведені мікрофотографії протонопровідних мембран НАСП різного складу.

5. При аналізі вмісту гель-фракції полімер-неорганічних композитів показано, що мембрана, яка містить неорганічну складову лише на основі ТЕОС (НСА-613-3ГС1), характеризується меншим вмістом гель-фракції порівняно з рештою аналізованих зразків серії. При цьому зроблено припущення, що можливою причиною цього явища є часткове вимивання кремнезему (с. 92), що підтверджується даними аналізу мікроскопічних зображень зразків після обробки ацетоном (с. 96). Водночас, чи означає це, що лише вимивання частинок кремнеземної фази, яке відбувається тільки з поверхневих шарів плівки, спричиняє зменшення ваги мембрани? Можливо, для отримання відповіді на питання, що саме викликає зменшення ваги мембрани в процесі визначення гель-фракції, варто було б проаналізувати розчинник з екстрагованими низькомолекулярними домішками після проведення екстракції. Бо іншою причиною спостережуваного явища може бути ймовірність конкурсування процесів формування кремнеземної сітки з утворенням доменів SiO_2 і полімеризації суміші мономерів зі зшивальним агентом і спричинений цим незавершений процес формування полімерної сітки, внаслідок чого екстрагуватиметься не лише кремнезем, а і компоненти не до кінця кополімеризованої суміші мономерів. Також цікаво було б порівняти тривалість золь-гель процесу та фотополімеризації, щоб зіставити можливий ступінь взаємного впливу на формування силоксанової та полімерної сіток.

6. При дослідженні частки поверхні мембран, зайнятої неорганічною фазою, від вмісту МАПТМС (с. 150) варто було б порівняти отриманий результат із даними сканувальної електронної мікроскопії та елементного аналізу ЕДР, наведеними в Розділі 3.

7. При описі отриманих графічних залежностей на рис. 5.9 (с. 170) і даних у табл. 5.8 (с. 171) в тексті роботи використовується термін «*коефіцієнт кореляції*», проте наведено коефіцієнт детермінації (R^2), який є квадратом коефіцієнта кореляції.

8. В роботі зустрічаються друкарські та стилістичні помилки, а також не зовсім вдалі формулювання, наприклад: «вони [прекурсори] повинні бути *швидкими*,

щоб брати участь у формуванні гелю» (с. 54), «гептагідрат сульфату феруму (III) ($\text{FeSO}_4 \times 7\text{H}_2\text{O}$)» (с. 68), «силіка розміщена по всьому перерізу мембрани» (с. 106), «впровадження кремнезему у полімерну матрицю» (с. 158).

Викладені зауваження та дискусійні положення не знижують цінності одержаних у дисертаційній роботі результатів і не впливають на загальну позитивну оцінку представленої роботи, рівня її виконання, теоретичної цінності та практичної значущості.

Загальний висновок

Дисертаційна робота ЖИГАЙЛО Марії Михайлівни «Полімерні і гібридні неорганічні мембрани з протонопровідними та іоно-обмінними властивостями» є завершеною кваліфікаційною науковою роботою, в якій авторкою вирішено важливе наукове завдання – розробка методів синтезу протонопровідних та іоно-обмінних полімерних і гібридних неорганічних мембран із заданими властивостями з використанням золь-гель технології на основі промислово доступних недорогих матеріалів, що забезпечить економічність та екологічну привабливість процесу, – виконане на високому рівні.

За актуальністю теми, обсягом проведених досліджень, науковою новизною представлених результатів, практичною цінністю, достовірністю і обґрунтованістю висновків представлена робота «Полімерні і гібридні неорганічні мембрани з протонопровідними та іоно-обмінними властивостями» повністю відповідає вимогам, що висуваються до дисертацій ступеня доктора філософії, згідно Наказу Міністерства освіти і науки України № 40 від 12.01.2017 р. «Про затвердження Вимог до оформлення дисертації», Постанови Кабінету Міністрів України № 44 від 12.01.2022 р. із змінами, внесеними згідно з Постановою Кабінету Міністрів України № 341 від 21.03.2022 р., «Про затвердження Порядку присудження ступеня доктора філософії та скасування рішення разової спеціалізованої вченої ради закладу вищої освіти, наукової установи про присудження ступеня доктора філософії», а її авторка, **ЖИГАЙЛО Марія Михайлівна**, заслуговує на присудження наукового ступеня доктора філософії з галузі знань 10 Природничі науки за спеціальністю 102 Хімія.

Офіційний опонент:

заступник директора навчально-наукового інституту розвитку академічного потенціалу, доцент кафедри біофізичної хімії, фізики і педагогіки Донецького національного університету імені Василя Стуса, канд. хім. наук, доцент

Світлана ЖИЛЬЦОВА

