

ВІДГУК

офіційного опонента

на дисертаційну роботу Стецишина Юрія Богдановича
«Прищеплені полімерні щітки на мінеральних поверхнях,
чутливі до дії зовнішніх чинників»,

представлену на здобуття наукового ступеня доктора хімічних наук
за спеціальністю 02.00.06 – хімія високомолекулярних сполук

Нинішній етап наукового розвитку суспільства відзначається дедалі більшим поширенням наукових напрямів, що проходять по межі різних природничих наук. Поєднання знань з фізики й хімії, хімії ВМС і медицини, біології, фармакології, фізіології взаємно збагачує різні галузі, створює нові матеріали, що відповідають високим вимогам сучасної технології. Цікавою проблемою є модифікація поверхні неорганічних матеріалів для подальшого вирощування клітин, контрольованої адсорбції білків, одержання матриць для формування наночастинок, антибактеріальних покриттів та систем прецизійної контрольованої орієнтації білків і рідких кристалів. Ці завдання можна вирішити за допомогою спрямованої іммобілізації відповідних полімерних макромолекул на мінеральних поверхнях. Проте відомі наразі методи мають певні вади – нерівномірність іммобілізації макромолекул; низька біосумісність відомих наночастинок, їх нестабільність і руйнування в процесі експлуатації; застосування складного апаратурного обладнання та його безпечність; відсутність даних про механізм ступеневої модифікації поверхонь з метою контролю властивостей наночастинок, зокрема при зміні рН і температури.

Дисертаційна робота Ю.Б. Стецишина присвячена розробленню наукових і практичних основ синтезу на мінеральних поверхнях за допомогою мультифункціональних ініціаторів прищеплених полімерних щіток, чутливих до дії зовнішніх чинників, та застосування їх для вирощування клітин, контрольованої адсорбції білків, одержання матриць для формування наночастинок срібла, антибактеріальних покриттів, систем прецизійної

контрольованої орієнтації білків та рідких кристалів, систем контрольованої доставки ліків. З огляду на стан наукової проблеми ця робота є **безумовно важливою й актуальною**.

На підтвердження цього слід зауважити, що представлена дисертаційна робота є складовою частиною систематичних фундаментальних досліджень кафедри органічної хімії Національного університету «Львівська політехніка», а саме «Розробка реакційноздатних і ініціюючих систем для функціоналізації міжфазних поверхонь та формування на них спеціальних полімерних наношарів» та є складовою частиною проектів, які виконувалися в межах держбюджетних науково-дослідних робіт та грантових робіт: ДБ/МПК «Нові біологічно активні мінерал-полімерні композиції для кісткової пластики та пункційної вертебропластики» (2016-2017 р.р., № держреєстрації 0116U004137); Грант Президента України для молодих вчених «Формування та модифікація декстранових наношарів прищеплених до полімерної поверхні для біомедичного застосування» (2009-2010 р.р., GP/F27/0070); Грант Президента України для молодих вчених «Формування прищеплених температуро-чутливих наношарів декстрану для контрольованого вивільнення білків та традиційних ліків» (2007 р., GP/F13/0010). Ю.Б. Стецишин був співавтором запитів і одним із виконавців цих тем.

Наукова новизна дисертаційної роботи полягає у розробленні наукових і практичних основ синтезу наношарів нових температуро- та рН-чутливих прищеплених полімерних щіток на поверхнях скла й нанотрубок із застосуванням мультифункціональних ініціаторів прищепленої полімеризації та створення на їх основі біосумісних та біоспецифічних систем. Уперше досліджено процес формування наношарів, встановлено вплив на їхні властивості природи мультифункціональних ініціаторів прищепленої полімеризації, а також зміни температури і рН середовища.

Вперше одержано наношари температуро- й рН-чутливих прищеплених полімерних щіток на основі широкого ряду полімерів різних класів і кополімерів. Розроблено спосіб надання таким матеріалам антибактеріальної активності через

формування наночастинок срібла певної геометрії в полімерній матриці наношарів. Запропоновано використовувати отримані наношари для термоконтрольованої орієнтації макромолекул адсорбованих білків і нематичних рідких кристалів.

Створені полімерні наношари перспективні як поверхні для вирощування клітин, для контрольованої адсорбції білків; як матриці для формування наночастинок, антибактеріальних покриттів; як системи прецизійної контрольованої орієнтації білків і рідких кристалів і контрольованої доставки ліків. Нові матеріали можуть бути застосовані в галузі тканинної інженерії, для виробництва медичного обладнання, приладів для роботи з кров'ю, носіїв медичних препаратів, устаткування з бактерицидними властивостями для медичних та харчових закладів. Отже, результати дисертаційної роботи мають **безперечну практичну цінність**.

Достовірність одержаних результатів не викликає сумніву. Висновки, викладені в дисертаційній роботі, ґрунтуються на значному експериментальному матеріалі, який одержано з використанням сучасних хімічних, фізико-хімічних і біологічних методів дослідження. Зокрема застосовано хімічні методи аналізу, елементний аналіз, рефрактометрію, UV-Vis спектроскопію, флуоресцентну спектроскопію, інфрачервону спектроскопію з Фур'є-перетворенням, сканувальну електронну мікроскопію, термогравіметрію, диференціальну сканувальну калориметрію, мас-спектрометрію, рентгенівську фотоелектронну спектроскопію, метод динамічного світлорозсіювання, еліпсометрію, атомно-силову мікроскопію, енергодисперсійну рентгенівську спектроскопію, спосіб визначення контактного кута змочування, бактеріологічне дослідження.

З огляду на це достовірність ключових постулатів та основних висновків, наведених у роботі, є безсумнівною.

Основний зміст дисертаційної роботи висвітлено в 115 публікаціях, зокрема в 46 статтях, з яких 27 статей у вітчизняних і зарубіжних фахових виданнях, включених до наукометричних баз даних Scopus та Web of Science. Результати апробовано на 69 українських та міжнародних наукових конференціях. Вважаю,

що в опублікованих працях достатньою мірою відображено суть представленої дисертаційної роботи.

Структура і обсяг дисертації. Дисертаційна робота складається зі вступу, 8 розділів, висновків та списку використаної літератури. Основний зміст роботи викладено на 336 сторінках друкованого тексту, містить 13 таблиць та 148 рисунків. Бібліографічний список складається з 317 найменувань.

У вступі викладено суть наукової проблеми, якій присвячена робота, обґрунтовано актуальність теми, сформульовано мету, основні завдання дослідження, наукову новизну та практичне значення одержаних результатів, розкрито зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами та наведено інформацію про апробацію отриманих результатів, подано дані про структуру дисертації. У першому розділі автор традиційно наводить огляд літературних джерел, присвячених методам одержання та напрямам застосування наночарів прищеплених полімерних щіток, методам ініціювання прищепленої полімеризації «від поверхні» за допомогою мультифункціональних ініціаторів різної хімічної природи, а також аналізу прищеплених полімерних щіток спеціального призначення. Літературний огляд написано логічно, послідовно, з висвітленням найсучасніших тенденцій щодо модифікації різних типів поверхонь (органічних та неорганічних).

Другий розділ містить інформацію про основні методики проведення синтезів і аналізів, які використовувалися в дослідженні.

У третьому розділі проаналізовано основні закономірності формування наночарів мультифункціональних ініціаторів прищепленої полімеризації на плоских неорганічних поверхнях. Надання їм реакційноздатних властивостей досягається зазвичай через функціоналізацію органічними молекулами. Найчастіше для модифікації неорганічних поверхонь застосовують мультифункціональні силани, які містять два типи груп: реакційноздатні $-\text{SiCl}_3$ чи $-\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ -групи, схильні до швидкого гідролізу та реакцій конденсації з гідроксильними групами, або органічні функціональні залишки, які надають молекулі бажаних властивостей. Перевагу мають силани, здатні до наступної

ковалентної функціоналізації мультифункціональними ініціаторами прищепленої полімеризації (МІ), які дають змогу формувати наношари прищеплених полімерних щіток. У роботі використано два класи МІ. До першого класу належать мультифункціональні пероксидовмісні ініціатори прищепленої полімеризації – олігомери, синтезовані на основі тетрахлорангідриду піромелітової кислоти, поліетиленгліколю і *трет*-бутилгідропероксиду (МПІ-1); на основі тетрахлорангідриду піромелітової кислоти та *трет*-бутилгідропероксиду (МПІ-2) та на основі тетрахлорангідриду піромелітової кислоти, *трет*-бутилгідропероксиду та холестеролу (МПІ-3). Хлорангідридні групи відповідають за прищеплення «до поверхні», пероксидні – за прищеплену полімеризацію «від поверхні», карбоксильні – за рН-чутливі властивості, а холестерильний залишок – за орієнтацію рідких кристалів. Другий клас МІ – це мультифункціональні ініціатори радикальної полімеризації з перенесенням атома (АТРР), комерційний продукт бромангідрид 2-бromo-2-метилпропанової кислоти. У розділі наведено схему активації та модифікування поверхні скла, а також результати аналізів, які підтверджують успішність модифікації. Описано закономірності впливу природи мультифункціональних ініціаторів прищепленої полімеризації на властивості прищеплених щіток; проаналізовано топографію поверхні скла, модифікованого різними МПІ, показано залежність показника шорсткості, товщини прищепленого шару та щільності щеплення від природи МПІ та тривалості процесу модифікації. Аналогічне дослідження здійснено і щодо використання АТРР-ініціатора (бромангідриду 2-бromo-2-метилпропанової кислоти).

Четвертий розділ присвячено формуванню, властивостям та застосуванню температуро-чутливих прищеплених полімерних щіток з нижньою критичною температурою розшарування (НКТР). У цих дослідженнях використовують поширені мономері ОЕГМА та НІПАМ, та попри доступність їх у літературі наразі є лише обмежена інформація про синтез, властивості та застосування таких сполук. У дослідженні Ю.Б. Стецишина вперше створено наношари одночасно температуро- та рН-чутливих прищеплених щіток полі(N-ізопропілакриламід), полі(етилового етеру триетиленглікольмонометакрилату), полі(метилового етер

діетиленглікольмонометакрилату) та полі(4-вінілпіридин-*ко*-етиловий етер триетиленглікольмонометакрилату) із залученням функціональних груп МПІ. Вперше виявлено температуро-чутливі властивості наночарів прищеплених щіток полі(4-вінілпіридину) та полі(пентаеритрилмонометакрилату). В усіх зразках при зміні температури відбувається перехід від гідрофільності до гідрофобності, характер цього переходу залежить від хімічного складу прищеплених щіток. Температура також сильно впливає на топографію прищеплених шарів. У роботі вперше сформовано прищеплені температуро-чутливі наночари на основі полі(пентаеритрилмонометакрилату) – ППМ з НКТР = 14°C.

У п'ятому розділі вміщено відомості про синтез, властивості та застосування наночастинок срібла у наночарах температуро-чутливих прищеплених полімерних щіток з НКТР. Способом хімічного відновлення за допомогою борогідриду натрію отримували наночастинки металічного срібла розміром від 10–50 до 200 нм залежно від складу полімерної матриці. Зразки мали задовільну бактерицидну активність щодо бактерій *Escherichia coli* ATCC 25922 та *Staphylococcus aureus* ATCC 25923.

Шостий розділ описує формування, властивості та застосування температуро-чутливих прищеплених полімерних щіток з температурою склування в області фізіологічних температур. Відомо, що перехід полімерів через значення температури склування суттєво змінює їхні властивості. Проте цей ефект практично не використовується для біомедичних досліджень, оскільки температура склування переважної більшості полімерів лежить далеко за межами фізіологічних температур живих організмів. На підставі результатів аналізу літературних джерел автор вперше запропонував застосувати наночари прищеплених щіток полібутилметакрилату (ПБМА) з T_g 20–25 °C для термоконтрольованої орієнтації макромолекул білків на поверхні наночару та для вирощування клітин. Також у дисертації вперше наведено схему орієнтації білкових макромолекул (на прикладі бичачого сироваткового альбуміну) на

поверхні наночарів прищеплених щіток ПБМА при температуро-індукованих переходах.

У сьомому розділі досліджено формування, властивості та застосування температуро-чутливих прищеплених рідкокристалічних полімерних щіток. Рідкокристалічні полімери поєднують у собі властивості полімерних макромолекул та рідкокристалічних сполук, а саме хіральність, амфифільність, кристалічність та біосумісність. У дисертації вперше сформовано наночари рідкокристалічних прищеплених щіток полі(холестерилметакрилату) – ПХМА та показано застосування їх для контрольованої орієнтації рідких кристалів. Зразки досліджено в широкому температурному інтервалі від 5 до 85 °С, показано залежність конформації прищеплених щіток ПХМА та їхньої гідрофобності від температури. Методом ДСК вивчено термічну поведінку зразків. У роботі вперше доведено температуроконтрольовану орієнтацію нематичних рідких кристалів на поверхні наночарів прищеплених щіток ПХМА, яку досліджували методом поляризаційної оптичної мікроскопії.

Восьмий розділ описує основні закономірності формування та властивості прищеплених чутливих щіток на поверхнях нанотрубок. Високі механічні властивості боронітридних нанотрубок (БННТ) та низька токсичність викликають інтерес, проте широкому використанню перешкоджає їхня супергідрофобність і нездатність до диспергування у воді та в більшості органічних розчинників. У дисертаційній роботі вперше запропоновано метод спрямованої модифікації поверхні БННТ прищепленими щітками водорозчинних чутливих полімерів (ПНІПАМ або полі(акрилова кислота-ко-флуоресцеїнакрилат) – П(АК-ко-ФА), що дає змогу диспергувати БННТ у воді та в органічних розчинниках. Зразки нанотрубок з прищепленими щітками ПНІПАМ демонструють добре виражену реакцію на зміну температури при 32–36 °С, тобто в області фізіологічних температур. Перебудова водневих зв'язків спричинює перехід прищеплених макроланцюгів від конформації розтягнутих гідратованих щіток до конформації колапсованих гідрофобних ланцюгів; при згортанні усереднений гідродинамічний діаметр БННТ з прищепленими щітками ПНІПАМ зменшується майже удвічі.

Висновки підсумовують аналіз результатів, отриманих при виконанні дисертаційних досліджень.

Загалом текст дисертації логічно структурований, містить достатню кількість якісно оформленого ілюстративного матеріалу.

До найвагомішого доробку дисертанта слід віднести:

1. Запропоновано низку нових мультифункціональних ініціаторів прищепленої полімеризації (пероксид, синтезований з тетрахлорангідриду піромелітової кислоти, поліетиленгліколю і *трет*-бутилгідропероксиду; пероксид, синтезований з тетрахлорангідриду піромелітової кислоти та *трет*-бутилгідропероксиду; пероксид, синтезований на основі тетрахлорангідриду піромелітової кислоти, *трет*-бутилгідропероксиду та холестеролу) для активації мінеральних поверхонь (скло та боронітридні нанотрубки). У деталях досліджено структуру та властивості прищеплених наночарів.

2. Синтезовано низку прищеплених чутливих щіток з принципово різним механізмом відповіді на зміну температури. Так, одержано прищеплені чутливі полімерні щітки на основі N-ізопропілакриламід (НКТР=27–31°C, блокується при $\text{pH} \leq 5$), метилового етеру діетиленглікольмонометакрилату (НКТР=26–30 °C, блокується при $\text{pH} \leq 5$ для зразків з 30 год полімеризації), етилового етеру триетиленглікольмонометакрилату (НКТР=18–21°C), 4-вінілпіридину (НКТР=10–14 °C, блокується при $\text{pH} \leq 5$), пентаеритрилмонометакрилату (НКТР=14°C), бутилметакрилату ($T_g=20-25$ °C), бутилакрилату ($T_g=-55$ °C) і холестерилметакрилату (температура β -релаксації ≈ 25 °C, $T_g=50$ °C).

3. Вперше встановлено вплив природи мультифункціональних ініціаторів прищепленої полімеризації на властивості наночарів прищеплених щіток. Показано, що карбоксильні групи в неіонізованому стані мультифункціонального ініціатора утворюють водневі зв'язки з амідними фрагментами прищеплених щіток полі(N-ізопропілакриламід) чи етерними фрагментами полі(етилового етеру триетиленглікольмонометакрилату), при чому блокуються температурочутливі властивості наночарів. Співвідношення між карбоксильними групами в

неіонізованому стані та амідними чи етерними фрагментами відіграє ключову роль у переключенні температуро-чутливих властивостей, які відповідно можна регулювати за допомогою зміни рН.

4. Вперше сформовано наночасири статистичних щіток температуро- та рН-чутливих кополімерів полі(4-вінілпіридин-ко-етилловий етер триетиленгліколь-монометакрилату) і показано при певному співвідношенні мономерних фрагментів наявність для них двох нижніх критичних температур розшарування.

5. Розроблено спосіб формування наночастинок срібла різних форм і розмірів у полімерній матриці наночасирів прищеплених чутливих щіток. Температурні зміни принципово впливають на оптичні та біологічні ефекти Ag-НЧ, вбудованих у наночасири температуро-чутливих прищеплених полімерних щіток, що дало змогу розробити «розумні» антибактеріальні покриття та системи з термоконтрольованою антибактеріальною активністю.

6. Вперше запропоновано використання температуро-чутливих полімерних наночасирів не тільки для регулювання активності адсорбції білків, а й для їх орієнтації на поверхні, що має суттєвий вплив на фізіологічну активність. Крім того, вперше показано зміну орієнтації рідких кристалів на поверхні температуро-чутливих наночасирів.

7. Запропоновано метод поверхневої модифікації боронітридних нанотрубок температуро-чутливими (полі(N-ізопропілакриламід)) або рН-чутливими (полі(акрилова кислота-ко-флуоресцеїнакрилат)) прищепленими щітками з метою надання їм здатності до диспергування у воді та в органічних розчинниках, біосумісних та флуоресцентних властивостей тощо.

Позитивним моментом роботи також є те, що дослідження виконані із залученням фахівців з різних європейських країн, зокрема з Ягелонського університету (Польща) група проф. Будковського А., з Єдитіпського університету (Туреччина) група професора Цулхи М., з Інституту макромолекулярної хімії (Чехія) група д-ра Лобаза В., з університету Палермо (Італія) група проф. Д. Лазарра. Отже, достовірність результатів не викликає сумніву.

Загалом дисертація Ю.Б. Стецишина є логічним підсумком великої наукової роботи. В ній послідовно висвітлено весь процес наукової діяльності – літературний аналіз стану проблеми, окреслення завдань дослідження, встановлення мети роботи, опис результатів численних експериментів, висновки.

Принципових помилок у роботі немає, але, є на мій погляд, деякі зауваження:

1. На стор. 120 наведено схему синтезу мультифункціональних пероксидних ініціаторів і зображено продукти реакції чи структуру продуктів реакції (напр. олігопероксид на основі тетрахлороангідриду піромелітової кислоти, поліетиленгліколю ПЕГ-9 і трет-бутилгідропероксиду (МПІ-1) і дихлорангідрид дитрет-бутилпероксипіромелітату (МПІ-2). При взаємодії тетрахлорангідриду піромелітової кислоти з трет-бутилгідропероксидом у мольних співвідношеннях 1:1 та 1:2 автор аналізує утворення лише цільового продукту. Проте в цій реакції є варіанти формування продуктів з різною кількістю пероксіестерних та хлорангідридних груп. Про перебіг цих процесів інформація відсутня.

Цікаво було б дізнатися, чи можна ідентифікувати суміші (яким чином можна очистити ці продукти), які утворюються в процесі синтезу олігомерів МПІ-1, МПІ-2 та МПІ-3.

2. На стор. 186. «Хімічний склад синтезованих наночарів підтверджували за допомогою рентгенівської фотоелектронної спектроскопії (XPS). Типові XPS спектри, записані для прищеплених наночарів щіток П4ВП, ПОЕГМА246 та кополімерів П(4ВП-ко-ОЕГМА246), представлені на рис.4.32».

Наскільки коректний метод XPS для визначення саме хімічного складу кополімерів ?

3. На стор. 207. «У даній роботі ми демонструємо можливість часткової постполімеризаційної модифікації гідроксильних груп у прищеплених щітках ППМ з використанням ацетилхлориду чи тетрахлорангідриду піромелітової кислоти. У результаті постполімеризаційної модифікації щіток ППМ ми отримали ацетиловий естер ППМ (АЕ, $-\text{OC}(\text{O})\text{CH}_3$) або естер піромелітової кислоти (ПЕ, $-\text{OC}(\text{O})\text{C}_6\text{H}_2(\text{COOH})_3$), групи яких ковалентно зв'язані з щітками ППМ (рис 4.46).

Модифікація щіток ППМ тетрахлорангідридом піромелітової кислоти може привести до утворення кількох різних сполук, включаючи міжмолекулярне зшивання, що пояснюється багатofункціональністю хлорангідриду піромелітової кислоти. Однак, найбільш ймовірно утворення моноестеру з вільними карбоксильними групами (рис. 4.46)».

А чи можна було встановити, які відсотки припадають на інші похідні ТХА ПМК?

4. Незважаючи на безсумнівну взаємодію між карбоксильними групами в неіонізованому стані мультифункціонального ініціатора прищепленої полімеризації з амідними фрагментами прищеплених щіток полі(N-ізопропілакриламід) чи етерними фрагментами полі(етилового етеру триетиленглікольмонометакрилату), яка блокує температуро-чутливі властивості цих наночарів, не показано утворення водневих зв'язків методами прямого заміру, наприклад за допомогою FT-IR-спектроскопії чи DSC.

5. На стор. 210. «Підводячи підсумок, можна сказати, що вимірювання, виконані за допомогою чутливих методів ToF-SIMS і XPS, які надають інформацію про тонкий хімічний склад зразків, підтверджують постполімеризаційну модифікацію вихідних щіток ППМ. Цей ефект чітко видно для всіх зразків, проаналізованих за допомогою ToF-SIMS, тоді як XPS спектри показують помітні зміни лише для зразка, модифікованого хлорангідридом піромелітової кислоти».

Наскільки точно, з урахуванням похибки, ці методи дають змогу визначити тонкий хімічний склад досліджуваних об'єктів ?

6. Стор. 216. Як контролювали повноту відновлення іонів срібла борогідридом натрію?

7. На стор. 217. «Присутність срібла у наночарах прищеплених полімерних щіток була показана за допомогою методу ToF-SIMS. Усі досліджені зразки характеризуються двома піками, що відповідають 107Ag і 109Ag , які є характерними для Ag-НЧ. А присутність Ag-НЧ в наночарах прищеплених щіток ПОЕГМА188 та П4ВП було підтверджено за допомогою трьох незалежних методів: XPS (рис. 5.2 а, г), ToF-SIMS (рис. 5.2 б, д) та EDX (рис. 5.2 в, е)».

Чи визначали кількісний вміст наносрібла в полімерних щітках (яким способом)?
Якщо визначали – скільки він становить?

8. На стор. 233. «Важливо відмітити, що на відміну від неприщепленого до поверхні полімеру, T_g прищеплених полімерних наночарів суттєво залежить від їх товщини. Наприклад, поліметилметакрилатні та полістиренові прищеплені наночари показують різке зростання значення T_g зі збільшенням товщини прищепленого наночару, що дає змогу додатково впливати на T_g ».

Чим можна пояснити цей ефект?

9. Стор. 234. Як контролювали полідисперсність прищеплених ланцюгів (щіток), зокрема ПБМА та ПБА ?

10. Добре було б підтвердити щільність прищеплення та молекулярну масу прищеплених щіток, визначені за допомогою еліпсометричних вимірювань і подальшого обчислення, використовуючи додаткові методи, наприклад, метод розрахунків отриманих у результаті АСМ вимірів чи розчинення неорганічної частини у фторидній кислоті та наступного вимірювання молекулярної маси способом гель-хроматографії.

11. На стор. 237–238. «Для визначення T_g наночарів прищеплених щіток ПБМА було задіяно методи вимірювання контактних кутів змочування і АСМ».

Наскільки коректно й точно можна визначити температуру склування саме цими методами?

12. На стор. 266. «По перше, встановлено, що температури переходів для прищеплених щіток ПХМА зміщуються до нижчих температур, порівняно з вільними макромолекулами цього ж полімеру, через зменшення числа ступенів свободи в прищеплених полімерних щітках». Якщо йдеться про перехід зі склоподібного у каучукоподібний стан - чи нема тут певної суперечності? Може мало бути навпаки?

Деякі стилістичні та технічні помилки в тексті дисертації:

стор. 87 **ініюючого** (треба - ініціювального) наночару на властивості прищеплених макромолекул

стор. 91 рис.1.23. Формула полі(N-ізопропілакриламід)-ко-N-(2-карбокси-1-метилетил)акрил-амід) некоректна – там **п'ятивалентний** атом Карбону.

стор. 92, рис. 1.16 – незрозуміле посилання на цей рисунок.

Далі там само «Полі(2-N,N-диметиламіноетилметакрилат)-(ПДМАЕМА) (рис.1.16) також має як температуро- так і рН-чутливі властивості». **Можливо це не той рисунок!!**

стор. 114 - **2.5.8. Метод динамічного розсіювання світла (ДРС)**

«Вимірювання розподілу розмірів і **дета**-потенціалів нанотрубок проводили за допомогою приладу Zetasizer Nano ZS (Малверн, США) **за** температур 5-40 °С».

стор. 300. «БННТ мають високі механічні властивостями та є слабтоксичними, проте супергідрофобними і диспергуються (необхідно написати – **НЕ** диспергуються) у воді та більшості органічних розчинників. Їх диспергованість у воді досягається за допомогою функціоналізації БННТ».

Щодо змісту й оформлення автореферату є також деякі зауваження:

1. На с.20. «Так, за $T < \text{НКТР}$ та $\text{pH} \leq 6$ білки практично не адсорбуються, у той же час їхня адсорбція є значною за $T > \text{НКТР}$ чи за $\text{pH} < 6$ ». Можливо «...адсорбція є значною за $T > \text{НКТР}$ чи за $\text{pH} > 6$ »?

2. На с.22 на рис.7 наведено мікрознімки при рН 3 і 7. Водночас у тексті опису порівнюють вигляд поверхні в кислому й «лужному» середовищах.

3. На с.29. «При $T < T_g$ (у нашому випадку нижче 16–18 °С) ланцюги ПБМА перебувають у склоподібному стані, у той же час $T > T_g$ властивості наночарів прищеплених щіток ПБМА суттєво змінюються». Бажано було б уточнити, які властивості, в який бік змінюються.

4. На с.5 речення «Чутливі прищеплені наночари здатні у контрольований спосіб за допомогою температури та рН взаємодіяти з біологічними об'єктами та рідкими кристалами.» не дуже вдало побудовано. Мабуть краще було б сказати «...у контрольований спосіб за допомогою варіювання температури та рН...»

5. На с.16. «Топографія поверхні була досліджена за допомогою АСМ аналізу. Слід зазначити, що поверхня амінованого скла та поверхня амінованого скла з

прищепленим наношаром МПІ-1 суттєво відрізняються за своєю структурою». Можливо не «структурою», а рельєфом?

Вважаю, що наведені недоліки та висловлені зауваження не є принциповими і не впливають на загальну позитивну оцінку роботи, а також на теоретичну та практичну значущість одержаних результатів.

Висновок про відповідність дисертації вимогам положень ДАК МОН України

Дисертаційна робота на тему «Прищеплені полімерні щітки на мінеральних поверхнях, чутливі до дії зовнішніх чинників» є закінченою науковою працею та відповідає паспорту спеціальності 02.00.06 – хімія високомолекулярних сполук.

Вважаю, що за актуальністю, науковим рівнем, новизною одержаних результатів та їх практичним значенням, об'ємом виконаних експериментальних досліджень, кількістю та якістю публікацій рецензована дисертаційна робота відповідає вимогам пп. 9, 10 та 12 «Порядку присудження наукових ступенів» затвердженого Постановою Кабінету Міністрів України від 24 липня 2013 р. №567, а її автор, Стецишин Юрій Богданович, заслуговує присвоєння наукового ступеня доктора хімічних наук за спеціальністю 02.00.06. – хімія високомолекулярних сполук.

Офіційний опонент –
завідувач відділу модифікації полімерів
Інституту хімії високомолекулярних сполук
Національної академії наук України,
доктор хімічних наук, професор

С.В. Рябов

Підпис д.х.н. Рябова Сергія Володимировича засвідчую:

Вчений секретар ІХВС НАН України,

к.х.н.



В.Л. Будзінська

01 квітня 2021 р.