

## ВІДЗИВ 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

Дисертаційна робота Стецишина Юрія Богдановича присвячена розробці стратегії синтезу прищеплених полімерних щіток, чутливих до дії зовнішніх чинників на мінеральних поверхнях за допомогою мультифункціональних ініціаторів та застосування їх для вирощування клітин, контрольованої адсорбції білків, одержання матриць для формування наночастинок срібла з певною формою, «розумних» антибактеріальних покриттів, систем прецизійної контрольованої орієнтації білків та рідких кристалів, систем контрольованої доставки ліків.

Актуальність обраної дисертантом теми не викликає жодних сумнівів – створення нового класу полімерів, а саме наношарів чутливих прищеплених полімерних щіток на мінеральних поверхнях за допомогою мультифункціональних ініціаторів прищепленої полімеризації, властивості яких визначаються частково функціональними групами мультифункціональних ініціаторів, а частково природою прищеплених макромолекул, є нагальною та важливою.

Ця робота є частиною фундаментальних досліджень, які проводяться на кафедрі 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 наночарів прищеплених до полімерної поверхні для біомедичного застосування” (2009-2010 р.р., GP/F27/0070); Грант Президента України для молодих вчених “Формування прищеплених температуро-чутливих наночарів декстрану для контрольованого вивільнення білків та традиційних ліків” (2007 р., GP/F13/0010). Автор дисертаційної роботи був співавтором запитів і одним із виконавців цих тем.

**Наукова новизна** дисертації Стецишина Ю. Б. полягає в тому, що ним вперше досліджено процес формування наночарів мультифункціональних ініціаторів прищепленої полімеризації на поверхнях амінованого скла та нанотрубок. Вперше встановлено вплив природи мультифункціональних ініціаторів прищепленої полімеризації, температури та рН на властивості наночарів прищеплених щіток; одержано прищеплені чутливі полімерні щітки на основі N-ізопропілакриламід, метилового етеру діетиленглікольмонометакрилату, етилового етеру триетиленглікольмонометакрилату, 4-вінілпіридину, пентаеритрилмонометакрилату, бутілметакрилату, бутилакрилату та холестерилметакрилату.

Сформовано наночари статистичних щіток температуро- та рН-чутливих кополімерів полі(4-вінілпіридин-ко-етиловий етер триетиленглікольмонометакрилату) та показано при певному

співвідношенні мономерних фрагментів наявність для них двох нижніх критичних температур розшарування.

Розроблено системи, що дозволяють контролювати адсорбцію білків за допомогою температури та рН. Розроблено спосіб формування наночастинок срібла визначеної форми та розміру в полімерній матриці наночастинок прищеплених чутливих щіток.

Запропоновано застосування наночастинок прищеплених щіток полібутилметакрилату для орієнтації макромолекул адсорбованих білків, контрольованої за допомогою температури.

Створено новий метод поверхневої модифікації боронітридних нанотрубок температуро-чутливими полі(*N*-ізопропілакриламідними) або рН-чутливими полі(акрилова кислота-*ко*-флуоресцеїнакрилатними) прищепленими щітками.

В роботі детально, із застосуванням сучасних методів, досліджено структуру та властивості наночастинок прищеплених полімерних щіток.

**Практичним доробком** дисертаційної роботи можна вважати її вклад у розвиток сучасних технологій виробництва нових полімерних „розумних” матеріалів. Автором розроблений спосіб формування прищеплених полімерних щіток, чутливих до дії зовнішніх чинників, на твердих мінеральних поверхнях (скло та нанотрубки) з використанням нових мультифункціональних ініціаторів прищепленої полімеризації.

Нові матеріали можуть бути застосовані для виробництва медичного обладнання, приладів для роботи з кров'ю, тканинної інженерії, розумних носіїв медичних препаратів. Розумні полімерні поверхні можуть бути застосовані для виготовлення устаткування медичних та харчових закладів, наприклад, як «розумні» полімерні поверхні з бактерицидними властивостями.

Дисертація має традиційну структуру, складається із «Вступу», 8 розділів (глав), має висновки, додатки і список цитованої літератури.

У «**Вступі**» досить чітко сформульовано мету роботи, читачеві зрозуміла її важливість та відповідність поставлених завдань рівню докторських дисертацій в галузі хімічних наук, зокрема в хімії високомолекулярних сполук.

**Достовірність і обґрунтованість** наукових результатів представленої роботи забезпечені використанням комплексу сучасних методів і методик досліджень: рефрактометрія, UV-Vis спектроскопія (UV-Vis), флуоресцентна спектроскопія, інфрачервона спектроскопія з перетворенням Фур'є (FTIR), скануюча електронна мікроскопія (SEM), термогравіметрія, диференційна скануюча калориметрія (ДСК), часопротітна йонна-вторинна мас-спектрометрія (ToF-SIMS), рентгенівська фотоелектронна спектроскопія (XPS), метод динамічного світлорозсіювання (ДРС), еліпсометрія, атомно-силова мікроскопія (АСМ), енергодисперсійна рентгенівська спектроскопія (EDX), визначення контактного кута змочування.

Достовірність наукових результатів також забезпечена ретельним обговоренням і аналізом одержаних експериментальних даних та їх співставленням з даними, відомими в сучасній науковій літературі.

**Перший розділ** дисертації є, звичайно, літературним оглядом, присвяченим методам одержання та напрямам застосування наношарів прищеплених полімерних щіток, методам ініціювання прищепленої полімеризації «від поверхні» за допомогою мультифункціональних ініціаторів різної хімічної природи, а також розглянуто прищеплені полімерні щітки спеціального призначення.

**Другий розділ** містить інформацію про характеристики речовин, які використовувались у роботі, розроблені методики синтезу, методики

проведення експериментів і вивчення властивостей отриманих полімерних матеріалів.

**У третьому розділі** наведені основні закономірності формування прищеплених наночастинок мультифункціональних ініціаторів прищепленої полімеризації на плоских неорганічних поверхнях.

**Четвертий розділ** присвячений формуванню, властивостям та застосуванню температуро-чутливих прищеплених полімерних щіток з нижньою критичною температурою розшарування.

**У п'ятому розділі** наведено інформацію про синтез, властивості та застосування наночастинок срібла, сформованих у наночастиках температуро-чутливих полімерних щіток.

**Шостий розділ** присвячений синтезу та дослідженню властивостей температуро-чутливих прищеплених полімерних щіток з температурою склування, близькою до фізіологічної.

**У сьомому розділі** наводяться результати синтезу та дослідження властивостей прищеплених рідкокристалічних полімерних щіток.

**Восьмий розділ** містить інформацію про основні закономірності формування та властивості прищеплених полімерних щіток на поверхнях боронітридних нанотрубок.

Дисертацію оформлено охайно, із застосуванням сучасних технічних засобів.

Є деякі зауваження і запитання до дисертаційної роботи:

1. На рис.4.4, с.154 зображена залежність ступеня модифікації поверхні прищепленими щітками ПНПАМ від часу полімеризації. Вказаний час процесу 50 год: яким чином здійснювався процес – безперервно, як підтримувалася температура?

2. Яким методом були розраховані константи кополімеризації для 4ВП і ПОЕГМА (с.184)?
3. Чому для аналізу властивостей були обрані тільки два кополімери 3 і 4 (с.188-189, рис.4.32, табл.4.3)?
4. На с.207 наведена постполімеризаційна модифікація з утворенням ацетилового моноестеру ППМ. Як саме регулювали реакцію, щоб не утворювався діестер?
5. Для АЕ-ППМ на спектрі не спостерігається змін, хоча в структурі з'являється карбонільна група (рис.4.48, с.209), чим це можна пояснити? Як визначали ступінь модифікації ППМ і чому він досить низький (декілька %)?
6. Завдяки чому показники заломлення для наночарів прищеплених щіток П4ВП та ПОЕГМА188 суттєво збільшуються із включенням Ag- НЧ (с.219)?
7. Якщо порівняти Ag-НЧ без полімерних щіток, як будуть гинути бактерії (рис.5.11,с.229) в результаті їх використання? Мабуть потрібно було провести контрольний дослід з цими частинками.
8. Чим можна пояснити нижчий ріст клітин на покриттях ПХМА в порівнянні з контрольними зразками, с.272?

З деяких недоліків даної дисертаційної роботи слід також відмітити:

1. Трапляється деяка плутанина з позначеннями: в тексті вказується на рис.5.3, а потрібно рис.5.5 (с.223), в тексті вказується на рис.5.9, а потрібно рис.5.8 (с.223).

2. Зустрічаються невдалі терміни (ініціація полімеризації, с.68, асиметричний кополімер, с.189, поверхня силіки, с.72), технічні помилки (бензофен замість бензофенон, с.80, відштовання, с.99 і т.п.)

3. В нумерації рисунків відсутній рис.3.12, є рис.3.11, а далі рис.3.13.

В цілому, оцінюючи дисертацію Стецишина Юрія Богдановича “Прищеплені полімерні щітки на мінеральних поверхнях, чутливі до дії зовнішніх чинників”, слід визнати, що вона має закінчений характер, достовірність наведених даних визначається ретельністю виконання і використанням сучасних фізичних методів дослідження, а також теоретичних підходів. Розроблені автором наукові положення обгрунтовано. Це ж можна сказати і про висновки дисертації та зроблені рекомендації.

Зауваження, які було зроблено по ходу розгляду дисертації, не мають кваліфікаційного характеру і не впливають на загальну позитивну оцінку роботи.

Дисертація логічно побудована та добре викладена.

Сформульовані у дисертації наукові положення, висновки і рекомендації викладені в 115 публікаціях, зокрема, у 46 статтях, з яких 21 стаття - у фахових виданнях України (з них 2 опубліковано в наукових періодичних виданнях, що включені до наукометричних баз даних Scopus та Web of Science) та 25 у наукових періодичних виданнях інших держав, що включені до наукометричних баз даних Scopus та Web of Science, що підтверджує серйозність проведених досліджень. Апробацію роботи було проведено на 69 українських та міжнародних наукових конференціях.



Публікації і автореферат об'єктивно і в достатній мірі відображають зміст дисертаційної роботи.

Вважаю, що дисертаційна Стецишина Юрія Богдановича “Прищеплені полімерні щітки на мінеральних поверхнях, чутливі до дії зовнішніх чинників”, за актуальністю теми та обсягом виконаних досліджень, новизною одержаних результатів, їх теоретичним та практичним значенням, ступенем обґрунтованості наукових положень повністю відповідає вимогам до докторських дисертацій, визначених «Порядком присудження наукових ступенів» (пп. 9, 10, 12, 13), затвердженим постановою Кабінету Міністрів України № 567 від 24 липня 2013 р. із змінами, внесеними згідно з Постановою КМУ № 656 від 19.08.2015, №1159 від 30.12.2015 р. та №567 від 27.07.2016 р.), а її автор, Стецишин Юрій Богданович, заслуговує присудження наукового ступеня доктора хімічних наук за спеціальністю 02.00.06 – хімія високомолекулярних сполук.

Офіційний опонент –  
завідувачка кафедри хімії високо-  
молекулярних сполук Київського  
національного університету імені  
Тараса Шевченка,  
доктор хімічних наук, професор

*I.O. Savchenko*

I.O. Савченко



*I.O. Savchenko*