

## ВІДГУК

офіційного опонента на дисертаційну роботу Бурки Олега Андрійовича «Асоціативні взаємодії ПАР - поліметакрилова кислота та їх вплив на властивості водних дисперсій титан (IV) оксиду», подану на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 02.00.04. – фізична хімія

Розглянувши дисертаційну роботу Бурки О.А. у відповідності з Положенням про порядок присудження наукових ступенів відзначаю наступне.

**Актуальність теми дисертації.** Поліелектроліти та поверхнево-активні речовини використовуються у широкому числі технологій як окремо, так і змішано. Багатогранність властивостей сумішей поліелектроліту / поверхнево-активних речовин робить їх корисними у багатьох галузях промисловості, де передбачається їх потенціал для використання у великій кількості нових технологічних застосувань, зокрема в лікувальній та нафтовій промисловості, у очищенні стічних вод, виготовленні фарб, у генній терапії та інкапсуляції в системах доставки ліків. Однак проблеми розробки високоефективних, екологічно безпечних систем поліелектроліт/поверхнево-активна речовина залишаються не повністю вирішеними.

Взаємодії між полімерами та поверхнево-активними речовинами викликали підвищений інтерес через синергетичні ефекти полімерів / поверхнево-активних сполук та їх потенціал для широкого застосування — від великомасштабних промислових операцій, таких як, наприклад, поліпшення видобутку нафти, до стабілізації емульсій масло-у-воді або вода-в-маслі в косметичі, їжі та фармпрепаратах. У цих випадках, різні типи поєднань полімерів та поверхнево-активних речовин використовуються для отримання бажаного ефекту, при якому здатність сумішей є кращою, ніж у окремих компонентів. Пошук ефективних способів оптимізації таких технологій викликає багато питань, що стосуються як процесів у цілому, так і їх окремих стадій. У даній роботі зроблена спроба частково заповнити такі прогалини.

Відтак тему роботи слід визнати актуальною та важливою як у теоретичному, так і в практичному плані.

**Зв'язок виконаної роботи з планами дослідних робіт наукових установ.** Дисертаційна робота є частиною планових науково-дослідних робіт кафедри фізичної та колоїдної хімії Львівського національного університету

імені Івана Франка за науково-тематичним планом держбюджетних тем: “Асоціативні взаємодії у системі ПАР - поліелектроліт та їхній вплив на властивості нанодисперсій” (№ державної реєстрації 0109U002076) 2011 р, “Міжмолекулярна та міжфазна взаємодії у нанорозмірних дисперсіях оксидів металів і бінарних розчинів ПАР - поліелектроліт” (№ державної реєстрації 0112U001283) 2014 р, “Гібридні наносистеми на основі кон’югованих полімерів та неорганічних напівпровідників з оптоелектронними і сенсорними властивостями” (№ державної реєстрації 0115U003562) 2015-2017 рр. Автор дисертаційної роботи виконував частину експериментальних досліджень з цих тем.

**Основні результати дисертаційної роботи.** Предметом дослідження в дисертаційній роботі є фізико-хімічні закономірності взаємодії ПАР різної природи (аніоногенної – натрій лауретсульфату; неіоногенної – нонілфен-окси-полі(етокси)етанолу; катіоногенної – N-алкіл-1,3-пропільдіаміну) з поліметакриловою кислотою та їхній вплив на стабільність, електроповерхневі властивості ( $\zeta$ -потенціал) та реологічну поведінку водних дисперсій титан (IV)оксиду.

Ці результати є основою для знаходження оптимальних умов їх практичної реалізації з огляду на підвищені вимоги до відповідності хімічних процесів таким протилежним критеріям як висока економічна ефективність та вимоги «зеленої» хімії.

**Побудова роботи є традиційною.** У розділі I представлено огляд літератури, де проаналізовано застосування нових композицій на основі полімерів і неорганічних напівпровідників для створення нових і вдосконалення наявних нанокompatитних матеріалів, екологічно чистих водоемульсійних сумішей. Тут узагальнено дані про міжмолекулярні взаємодії в бінарних розчинах ПАР-ПЕЛ, властивості бінарних сумішей ПАР-ПЕЛ. Розглянуто структури полімер-сурфактантних асоціатів: бінарні суміші неіоногенна ПАР-ПЕЛ, бінарні суміші аніоногенна ПАР-ПЕЛ, бінарні суміші катіоногенна ПАР-ПЕЛ. Проаналізовано конформаційні зміни ПЕЛ у присутності ПАР та особливості впливу асоціативних взаємодій у бінарних розчинах ПАР-ПЕЛ на властивості нанорозмірних дисперсних систем. Огляд відображає стан справ у цій області і містить дані, необхідні для правильного вибору напрямку досліджень і подальшого аналізу отримуваних результатів.

Представлені у розділі 2 методики експерименту, характеристики вихідних речовин, методики використання фізико-хімічних методів, методи отримання досліджуваних систем та способи вимірювання їх властивостей дозволяють зробити висновки про **ступінь обґрунтованості наукових**

**положень, висновків і рекомендацій, сформульованих у дисертації, їх достовірність.** У роботі використано традиційні для цієї області досліджень хімічні та фізико-хімічні методи досліджень: Використані методи дозволяють одержувати кількісні дані з точністю, необхідною для вирішення поставлених у роботі задач. Кваліфіковане і коректне застосування апробованих методів дослідження, коректна обробка експериментальних даних, внутрішня узгодженість одержаних результатів між собою та з відомими даними наукових публікацій свідчить про надійність і достовірність одержаних автором результатів.

Сформульовані в дисертації наукові положення та висновки обґрунтовані отриманими експериментальними даними, узгоджуються з існуючими теоретичними положеннями і є достовірними.

У наступних розділах представлено експериментальні дані та їх аналіз. У розділі 3 представлено результати дослідження міжмолекулярних взаємодій у водних розчинах катіоногенної ПАР АПДА і ПМАК, у водних розчинах аніоногенної ПАР ЛСН і ПМАК, та у водних розчинах неіоногенної ПАР НФОПЕЕ і ПМАК. У розділі 4 описано електроповерхневі властивості дисперсій титан (IV) оксиду у водних бінарних розчинах ПАР та особливості міжчастинкової взаємодії у концентрованих дисперсіях титан (IV) оксиду в водних бінарних розчинах ПАР-ПМАК. У розділі 5 описано реологічні властивості дисперсних систем у бінарних розчинах поверхнево-активних речовин і поліелектроліту

**Ступінь новизни одержаних результатів.** У результаті проведення експериментальних досліджень автором одержано ряд нових важливих наукових результатів серед яких слід виділити наступні.

Автором обґрунтовано роль електростатичної і гідрофобної взаємодії в асоціативних процесах у досліджуваних бінарних водних розчинах ПАР різної природи і поліелектроліту – ПМАК.

Показано вплив міжмолекулярної взаємодії у бінарних розчинах ПАР-ПМАК на міжфазну взаємодію у суспензіях титан (IV) оксиду.

За наявності максимуму на залежності оптичної густини бінарних розчинів від концентрації ПАР вперше встановлено переважаючий напрямок процесів агрегації-деагрегації.

В індивідуальних розчинах ПМАК і ЛСН щільність укладки частинок у концентрованих суспензіях зростає порівняно з водними суспензіями (до 5%  $\text{TiO}_2$ ), а в індивідуальних розчинах АПДА і НФОПЕЕ – зменшується.

На основі вивчення закономірностей формування просторової структури та реологічних властивостей дисперсій  $\text{TiO}_2$  методом реологічної поведінки оцінено граничну напругу зсуву, яка характеризує руйнування агрегатів частинок, що становить 0,98-8,33 Па та визначено значення

максимального реального об'ємного наповнення для зруйнованої і не зруйнованої структур.

**Практичне значення виконаних досліджень і отриманих результатів** полягає в тому, що вони дозволили автору сформулювати ряд положень, які можуть бути використані для розробки методик регулювання фізико-хімічних властивостей та реологічної поведінки суспензій неорганічних напівпровідників, зокрема титан (IV) оксиду у змішаних розчинах ПАР - поліелектроліт з метою отримання нових нанокompatитних матеріалів, гібридних полімерних композитів, для підвищення стабільності частинок у нанотехнологічних процесах.

Безперечне практичне значення має встановлення автором областей концентрацій ПАР, вищих ККМ, а саме для ЛСН – 3,9 ммоль/л; НФОПЕЕ – 2,9 ммоль/л; АПДА – 2,6 ммоль/л, де спостерігається максимальна стійкість водних дисперсій титан (IV)оксиду.

#### **Зауваження до роботи:**

1. Є зауваження щодо представлення числових значень отриманих величин у роботі. Типовим недоліком є завищена кількість значущих цифр у табл. 3.3 на стор. 66, табл. 3.4 на стор. 69, табл. 5.1 на стор. 98, табл. 5.2 на стор. 104.
2. Поняття *гідрофобні зв'язки* та *гідрофобне притягання*, що використовуються автором як в огляді літератури, так і для інтерпретації фізико-хімічних закономірностей (стор. 21, 22, 53) є неточним і недоречним, бо фактично означає зв'язки між виштовхнутими з водного середовища молекулярними частинками, які завжди будуть пов'язані між собою слабкими дисперсійними силами між окремими атомами частинки.
3. Не зрозуміло, чому у рівнянні 3.2 (стор. 42) береться до розгляду  $H^+$ , в той час як за рівнянням 3.1 утворюється  $H_3O^+$ ?
4. Для нонілфеноксиполі(етокси)етанолу (стор. 30) вказана країна-виробник – Америка, а для калій хлорид та калій гідроксид (стор. 31) описано властивості, а не подано його класифікації чи фірми виробника.
5. Висновок 4 є таким: «Показано, що в бінарних розчинах ПМАК і неіоногенної НФОПЕЕ відбуваються процеси, які обумовлюють зміну активності іонів водню». Тут бажано уточнити, що це за процеси.
6. Дисертація написана логічно, чітко, з дотриманням наукового стилю і зауважень з цього боку нема. Лише кілька слів можна було б замінити на точніші: *співшукача* (стор.10) на здобувача; *pearle necklace* (стор. 16) на перлинове намисто; *приймає* конформацію (стор. 17) — набирає конформації; *призводить* (стор. 18) — приводить; *каламутності* (стор.

- 26) — мутності; незрозуміла фраза: «із розрахунку на елементарну ранку» (стор.33).
7. В англійському тексті незрозумілими є фрази: «capacious concentration», «The system APDA-PMAA coulomb interaction of positively charged molecules», «that supersedes the activity of hydrogen ions», «to clotting makroklubkiv polimetakrylovoy», «Showing matched rheological behavior of the dispersions is determined by the presence of spatial structure depends on».

Викладені вище зауваження утруднюють сприймання представленого матеріалу, але не зачіпають основних висновків роботи та не зменшують цінності одержаних автором результатів.

Наведений у дисертації матеріал свідчить, що дисертантом виконано велику за обсягом експериментальну роботу, отримано цінні з наукової та практичної точки зору результати в області міжмолекулярної взаємодії у бінарних водних розчинах ПАР різної природи і поліелектроліту. Вона є завершеною науково-дослідною роботою, основні результати якої опубліковані в 9 статтях (з них 4 у вітчизняних фахових виданнях, 5 статей – у виданнях списку ISI), а також у 8 тезах доповідей на міжнародних та вітчизняних конференціях.

Усі розділи роботи достатньо повно висвітлені у фахових наукових виданнях. Публікації та автореферат відображають основний зміст роботи.

Беручи до уваги актуальність теми, результати проведених теоретичних і експериментальних досліджень та практичну цінність отриманих висновків, можна констатувати відповідність дисертації Бурки О.А. вимогам п. 9, 11, 12 «Порядку присудження наукових ступенів», а її автор – Бурка О.А. заслуговує присудження наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 02.00.04 — фізична хімія.

Головний науковий співробітник Відділення ФХГК  
Інституту фізико-органічної хімії і вуглехімії НАН України  
доктор хімічних наук, професор

Й. О. Опейда

Підпис проф. Й. О. Опейди затверджую  
Директор Відділення ФХГК ІнФОВ НАН України  
с. н. с., к. х. н.



Г. Г. Мідяна