

РЕЦЕНЗІЯ

на дисертаційну роботу Кіосе Олесі Олегівни
«Створення гібридних полімерних композитів на основі модифікованих
ненасичених олігоестерів зі специфічними властивостями»,
подану на здобуття ступеня доктора філософії
за спеціальністю 102 «Хімія»

Актуальність тематики дослідження

У сучасних технологіях композиційних матеріалів як полімерні матриці часто застосовують епоксиди або кополімери поліглікольмалеїнатфталатів. При цьому пошук нових модифікаторів, що дозволяють знизити температурний коефіцієнт реакції затвердження, є важливим в плані зменшення ризику перегріву при отриманні полімерних блоків. Тому інтерес науковців до проведення досліджень, пов'язаних з пошуком різноманітних модифікаторів ненасичених олігоестерів, застосування яких дозволяє покращити ефективність їх кополімеризації з вініловими мономерами та надати специфічні фізико-механічні характеристики отриманим кополімерам постійно зростає. На теперішній час дані про вплив модифікаторів ненасичених олігоестерів на температурний коефіцієнт їх радикальної кополімеризації, значення якого є вирішальним для забезпечення формування кополімерного блоку без ризику перегріву та руйнування, в науковій літературі практично відсутні.

У цьому контексті представлено наукове дослідження однозначно є актуальним, оскільки присвячено пошуку таких модифікаторів та вивченню їх впливу як на температурний коефіцієнт їх подальшої кополімеризації з метакрилатами, так і на можливості створення на їх основі гібридних композиційних матеріалів з гарними експлуатаційними характеристиками.

Ступінь обґрунтованості результатів, їх наукова новизна

При вирішенні поставлених завдань дисертант отримав нові наукові результати, які за своєю сутністю і змістом відповідають кваліфікаційному рівню доктора філософії за спеціальністю 102 «Хімія».

У дисертації вперше:

- супрамолекулярні координаційні сполуки Ge(IV)/Sn(IV) та d-металів з тартратною, ксиларовою кислотами та гетероциклічними амінами використано для модифікації поліглікольмалеїнатфталатів та на їх основі отримано кополімери з метакрилатами;

- знайдено модифікатори поліглікольмалеїнатфталатів, які забезпечують значно нижчий температурний коефіцієнт реакції їх кополімеризації з метакрилатами порівняно з відомими раніше, що перспективним для отримання полімерних блоків більшого розміру при затвердженні в неізотермічному режимі;
- запропоновано спосіб отримання епоксидних полімерів з підвищеною міцністю із додаванням активного розріджувача гідроксипропілоксирану та розчинника циклогексанону;
- реалізовано ідею застосування утилізованих перероблених пляшок з поліетилентерефталату для одержання високонаповнених полімерних композитів з гігроскопічними властивостями;
- були досліджені люмінесцентні властивості тонких плівок поліметилметакрилату при додаванні до нього нового металокомплексу Yb^{3+} з 5-(п-амінофеніл)-10,15,20- трифенілпорфірином

Одержані результати є науково обґрунтованими і достовірними, оскільки підтверджені сучасними експериментальними методами досліджень (дилатометрією, мас-спектрометрією; ІЧ-спектроскопією; електрофізичні властивості та фізико-механічні характеристики композитів визначалися стандартними методами, відповідно до ДСТУ), а наукові положення та висновки, сформульовані у дисертації, ґрунтуються саме на цих експериментальних даних.

Структура і зміст дисертаційної роботи

На рецензію одержано текст дисертаційної роботи загальним обсягом 155 сторінок. Дисертація складається зі вступу, 5 розділів, висновків, списку використаних джерел зі 141 найменувань, містить 19 рисунків, 12 таблиць та 1 додаток.

У першому розділі дисертаційного дослідження проведений огляд літературних джерел з тематики дослідження. Автором проаналізовані дані щодо умов кополімеризації ненасичених поліестерних смол, їх спільного з епоксидами затвердження та створенню на їх основі полімерних композитів. *У другому розділі* наведено характеристики вихідних речовин та експериментальні методики щодо синтезу об'єктів та досліджень їх фізико-механічних характеристик. *Третій розділ* присвячений синтезу модифікованих поліглікольмалеїнатфталатів (м-ПГМФ) реакцією

поліконденсації із додаванням широкого кола модифікуючих добавок. У *четвертому розділі* наведені результати кінетичних досліджень кополімеризації м-ПГМФ з рядом метакрилатних мономерів: ММА, ТГМ-3, МГФ-9. Результати *п'ятого розділу* у своїй більшості відображують практичну значимість дисертаційного дослідження. Вони демонструють можливості створення гібридних полімерних композитів на основі розроблених систем із застосуванням м-ПГМФ та епоксидних смол. Показано, що такі матеріали мають гарні експлуатаційні характеристики, запропоновано новий спосіб модифікація поверхні епоксидного наповнювача, який зменшує негативний вплив міжфазного шару і дозволяє створювати великогабаритні вироби без втрати міцності продуктів.

Повнота наукових положень дослідження у дисертації та публікаціях

У дисертації Кіосе О.О. чітко сформульовано наукові положення та повністю розкрито їхній зміст відповідно до тематики дослідження. Вони відображені у 5 наукових статтях, 1 з яких включена до наукометричної бази Scopus. Крім того, результати досліджень апробовано на 9 конференціях. Опубліковані праці у повній мірі охоплюють матеріал дисертаційної роботи.

Практичне значення наукових результатів

Автором показані практичні можливості: підвищення безпеки формування блоків при отриманні композиційних матеріалів на основі ненасичених олігоестерних та епоксидних смол зі зниженим ризиком перегріву в неізотермічному режимі затвердження; знайдені умови отримання епоксидних полімерів з підвищеною міцністю на удар та вигин; зменшення шкідливого впливу міжфазного шару шляхом модифікації поверхні епоксидного наповнювача для отримання композитів на основі кополімеру м-ПГМФ з ММА, що дозволяє досягнути максимального ступеню наповнення без погіршення експлуатаційних характеристик. Особливої уваги заслуговує розробка способу наповнення полімерних композитів високодисперсним поліетилентерефталатом (ПЕТФ), що відкриває перспективи з точки зору екології, оскільки дозволяє вирішити проблему утилізації ПЕТФ-тари.

Відомості про дотримання академічної доброчесності

Ознайомившись із науковими публікаціями та дисертацією Кіосе О.О., ознак порушення академічної доброчесності мною не виявлено.

Запитання та зауваження до роботи

1. Чим саме обумовлений широкий вибір модифікаторів, адже досліджені сполуки мають доволі різну природу: від простих ацетатів до супрамолекулярних координаційних сполук складної будови, а також взяті нітрогеновмісні сполуки, які зовсім не містять атомів металу?
2. Яким чином розраховували значення температурного коефіцієнту, якщо процес проводили за трьох температур (наприклад, в табл. 4.3)? Якою є похибка в розрахунку γ ?
3. Як можна пояснити факт, наведений в табл. 4.6 для $[\text{Co}(\text{phen})_3]_2[(\text{OH})_2\text{Ge}_2(\mu\text{-HXylar})_4\text{Ge}_2(\mu\text{-OH})_2]\cdot 12\text{H}_2\text{O}$: залежність швидкості кополімеризації від температури проходить через максимум і як в цьому випадку розраховували температурний коефіцієнт?
4. На стор. 112, автор зазначає: «Виявлено, що вивчені модифікатори проявляють бактерицидні властивості і можна очікувати, що отримані кополімери також будуть їх виявляти.» Цей тезис є дискусійним, адже в полімерному матеріалі вміст металокомплексу зменшиться на порядки, тому біологічна активність може суттєво зменшитися або зникнути взагалі.
5. Яке практичне застосування можуть мати виявлені люмінесцентні властивості ПММА при додаванні металокомплексу Yb^{3+} з 5-(п-амінофеніл)-10,15,20-трифенілпорфірином при створенні саме гібридних композиційних матеріалів?

Однак, зазначенні питання та зауваження жодним чином не впливають за загальне позитивне враження від даної роботи, яка однозначно варта високої оцінки. Робота написана гарною науковою мовою, логічно структурована, і дозволяє оцінити сучасний стан науки в цій галузі та вклад даної роботи в її розвиток. Представлені у роботі результати досліджень вирішують задачу як за допомогою модифікаторів, знизити температурний коефіцієнт реакції затвердження аби зменшити ризик перегріву при отриманні полімерних блоків.

Висновок щодо відповідності дисертації вимогам

Дана дисертаційна робота відповідає вимогам, що передбачені «Порядком 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 від 12 січня 2022 року № 44, а Кіосе Олеся Олегівна заслуговує присудження наукового ступеня доктора філософії за спеціальністю 102 «Хімія».

Рецензент
професор кафедри органічної
та фармацевтичної хімії
Одеського національного
університету імені І.І. Мечникова,
доктор хімічних наук, доцент



Ольга ШЕВЧЕНКО

