

ВІДГУК

офіційного опонента на дисертаційну роботу **Кіосе Олесі Олегівни** «Створення гібридних полімерних композитів на основі модифікованих ненасичених олігоестерів зі специфічними властивостями», подану на здобуття наукового ступеня **доктора філософії** за спеціальністю *102 – Хімія* (10 – Природничі науки)

Актуальність теми

Перспективним напрямом розвитку сучасної хімії високомолекулярних сполук є створення полімерних композитів спеціального призначення з заданими механічними, термічними, електричними та оптичними властивостями як основи конструкційних матеріалів, створення виробів заданої форми, для застосування в системах розпізнавання та для застосування у технологіях 3D-друку на спеціальних принтерах та ін. Виконана в межах цього напрямку дисертація О л е с і К і о с е стосується важливої і актуальної теми, яка крім фундаментальної складової має незаперечне практичне значення.

Важливість тематики дисертаційної роботи Олесі Кіосе підтверджена включенням її до державних науково-технічних програм шляхом виконання низки держбюджетних тем: «Закономірності комплексоутворення та полімеризації як основа розробки сучасних хімічних матеріалів» (№ 01.9.10036875, передбачена планом Наукової ради з проблеми «Неорганічна хімія» НАН України); «Хімічне конструювання органо-неорганічних ансамблів координаційної, супрамолекулярної, полімерної природи для використання в якості новітніх матеріалів та фармпрепаратів» (2022–2026 рр., № держреєстрації 0122U201403), в яких авторка дисертаційної роботи є одним з виконавців.

Для проникнення у сутність процесів синтезу гібридних композитів та розуміння їх хімічної та фізико-хімічної суті необхідно було вирішити ряд наукових завдань, що і зумовило мету роботи – одержання кополімерів модифікованих поліглікольмалеїнатфталатів (ПГМФ) з метакрилатами та їх застосування для створення високонаповнених гібридних полімерних композитів зі специфічними властивостями. Для цього отримати ПГМФ поліконденсацією малеїнового та фталевого ангідридів з етиленгліколем із додаванням модифікаторів та нових супрамолекулярних металокомплексів; оцінити вплив природи модифікуючого агента на швидкість та температурний коефіцієнт реакції; здійснити синтез активних розріджувачів та дослідити їх вплив на кінетичні параметри затвердження епоксидної системи; отримати високонаповнені гібридні композити на основі кополімерів м-ПГМФ з ММА з різними наповнювачами за їх максимального вмісту; дослідити можливість застосування металокомплексів різної природи для створення композитів зі

спеціальними оптичними властивостями.

Застосовуючи комплекс синтетичних, аналітичних та фізико-хімічних методів полімерної хімії, сучасні фізичні та фізико-хімічні методи дослідження, узагальнення отриманих результатів, Олеся Кіосе провела велику експериментальну роботу, логічно і чітко підпорядковану досягненню поставленої мети. Узагальнення отриманих результатів в руслі сучасних теорій і понять хімії і технології полімерів та хімії ВМС дали їй змогу сформулювати науково обґрунтовані висновки і положення, які і складають наукову цінність дисертації.

Наукова новизна

Вперше розроблено методики модифікації поліглікольмалеїнатфталатів супрамолекулярними координаційними сполуками Ge(IV)/Sn(IV) та d-металів з тартратною, ксиларовою кислотами та гетероциклічними амінами та одержано кополімери з метакрилатами на їх основі.

Встановлено, що досліджені модифікатори суттєво впливають на кінетичні параметри радикальної кополімеризації отриманих олігоестерів та забезпечують одночасне збільшення швидкості та зниження температурного коефіцієнту реакції кополімеризації. Це дає змогу отримувати полімерні блоки більшого розміру при затвердженні в неізотермічному режимі.

Запропоновано спосіб отримання епоксидних полімерів з підвищеною міцністю з додаванням до вихідної системи активного розріджувача гідроксипропілоксирану та розчинника циклогексанону. Така технологія зменшує температурний коефіцієнт реакції і забезпечує захист композиції від перегріву, при цьому фізико-механічні властивості епоксидних полімерів суттєво поліпшуються – міцність на удар та вигин зростає у 1,5 рази.

Показано, що найбільша міцність композитів досягається при використанні епоксидної крихти з попередньою обробкою поверхні мономером, а максимальний об'єм при затвердженні в неізотермічному режимі досягається застосуванням мідного порошку, отримання композитів з найбільшою електропровідністю забезпечується додаванням ошурків сплаву Розе.

Рекомендовано застосування високодисперсного ПЕТФ як екологічного наповнювача і реалізовано ідею застосування утилізованих перероблених пляшок з поліетилентерефталату для одержання високонаповнених полімерних композитів з гігроскопічними властивостями.

Вперше створено нові полімерні матеріали з люмінесцентними властивостями шляхом допування плівок поліметилметакрилату комплексом Yb^{3+} з 5-(п-амінофеніл)-10,15,20-трифенілпорфірином. Здатність змінювати колір в залежності від довжини хвилі УФ-випромінювання може бути

перспективною для створення композитних матеріалів зі специфічними оптичними властивостями.

Достовірність отриманих результатів та обґрунтованість висновків

Отримані в дисертаційній роботі О. О. Кіосе наукові положення і висновки є новими, теоретично і експериментально обґрунтованими, оскільки ґрунтуються на достатньо великому масиві експериментальних даних, отриманих з використанням різних хімічних, фізико-хімічних методів, і проаналізованих виходячи з класичних основ хімії і технології високомолекулярних сполук та композиційних матеріалів, з урахуванням сучасного стану проблеми, тому їхня достовірність не викликає сумнівів. Достовірність і обґрунтованість отриманих результатів підтверджуються високим рівнем і обсягом наукових публікацій, успішною апробацією матеріалів дисертації на міжнародних та вітчизняних наукових конференціях.

Практична значимість роботи

Розроблені Олесею Кіосе нові методики одержання кополімерів модифікованих поліглікольмалеїнатфталатів з метакрилатами мають значний практичний інтерес для створення нових полімерних композитів з заданими властивостями. Вони дають можливість підвищити безпеку формування кополімерних блоків зі знизеним ризиком перегріву при затвердженні, отримати епоксидні полімери з підвищеною міцністю на удар та вигин. Особливо важливим є запропонований дисертанткою метод використання вискодисперсного поліетилентерефталату для створення високонаповнених полімерних композитів, що дасть змогу утилізувати відходи і підвищити екологічну безпеку. Створення полімерних матеріалів, які здатні змінювати характер флуоресценції в залежності від довжини хвилі УФ-світла може бути використане в системах розпізнавання та верифікації захищених від підробки об'єктів.

Аналіз змісту дисертаційної роботи

Дисертаційна робота Кіосе О. О. викладена на 155 сторінках друкованого тексту і складається із вступу, п'яти розділів, висновків та списку використаних джерел (141 посилання), включає 19 рисунків та 12 таблиць, проілюстрована схемами хімічних реакцій. Побудова роботи традиційна – огляд літератури, потім іде розділ з описом методики експериментів, наступні три розділи присвячені опису основних експериментальних результатів та їх обговоренню.

В додатку А наведений перелік опублікованих наукових праць.

Перший розділ дисертації присвячений огляду сучасного стану проблеми в галузі синтезу і застосування ненасичених полієстерів для отримання полімерних композитів різноманітного призначення. Зроблено фаховий, детальний опис основних напрямів дослідження з урахуванням як вітчизняного, так і світового досвіду. Показано, що використання модифікаторів дозволяє отримати гібридні композиційні матеріали спеціального призначення за рахунок надання необхідних властивостей олігомерним складовим вихідної суміші. На основі проведеного огляду літератури сформовано мету дослідження.

Другий розділ стосується опису основних речовин і матеріалів, використаних в роботі, методики проведення кінетичних та фізико-хімічних досліджень процесів кополімеризації та властивостей отриманих композитів. Наведено структурні формули і фізико-хімічні характеристики речовин.

У третьому розділі розглядаються результати синтезу модифікованих поліглікольмалеїнатфталатів реакцією поліконденсації. В процесі синтезу проведено їх модифікацію шляхом додавання модифікаторів різної природи: металокомплексних (ацетатів, ацетилацетонатів, нових супрамолекулярних солей) та нітрогеновмісних сполук. Для збільшення розчинності металовмісних модифікаторів застосовано метод ультразвукового диспергування. Виявлено, що всі вивчені модифікатори підвищують глибину поліконденсації ПГМФ і збільшують в'язкість отриманих м-ПГМФ. Методом ІЧ-спектроскопії на прикладі ацетилацетонату кобальту (II) встановлено факт взаємодії карбонільних груп ПГМФ з металокомплексними модифікаторами.

У четвертому розділі наведено результати дослідження кінетики радикальної кополімеризації модифікованих ацетатами та ацетилацетонатами поліглікольмалеїнатфталатів з метакрилатами. Показано, що природа метакрилатного комономера суттєво впливає на механізм реакції радикальної кополімеризації. При кінетичних дослідженнях було визначено, що найменші значення температурного коефіцієнта реакції спостерігаються для ацетилацетонатів цирконію (IV) та нікелю (II). Як модифікуючі добавки кополімеризації м-ПГМФ з ММА було вивчено ряд нових супрамолекулярних комплексів, що містять йони перехідних металів. Визначено найбільш ефективний комплекс $[\text{Cu}(\text{phen})_3]_2[\text{Ge}_2(\text{OH})(\text{HTart})(\mu\text{-Tart})_2] \cdot 11\text{H}_2\text{O}$, при використанні якого спостерігаються низькі значення теплового коефіцієнта ($\gamma = 1,70$), при суттєвому підвищенні швидкості кополімеризації м-ПГМФ з ТГМ-3. Модифікація ПГМФ супрамолекулярними металокомплексами не погіршує фізико-механічних характеристик його кополімерів з метакрилатами.

В п'ятому розділі наведено результати з отримання полімерних композитів зі спеціальними властивостями. Як активні розріджувачі для

епоксидних полімерів було застосовано біфункціональні сполуки, в яких окрім епоксидної присутня і гідроксильна група. Досліджено вплив інертних розчинників на початкову швидкість та температурний коефіцієнт затвердження епоксидної композиції. Описані шляхи створення гібридних полімерних композитів на основі кополімерів м-ПГМФ з ММА та наповнювачів різної природи. Досліджено мікрофазовий розподіл в полімерних композитах на основі кополімеру м-ПГМФ з ММА і епоксидним наповнювачем. Вивчено оптичні властивості поліметилметакрилату, модифікованого новими металокомплексами порфіринів, які здатні змінювати забарвлення при УФ-освітленні з різною довжиною хвилі.

Зауваження, питання, рекомендації до дисертації

Висновки дисертаційної роботи ґрунтуються на широкому масиві експериментальних даних, логічно випливають із результатів роботи та об'єктивно відображають її зміст. Як будь-яка нова, цікава робота, дисертація Олесі Олегівни Кіосе викликає низку запитань, зауважень і побажань.

1. В розділах 3-4 та інших наведені дані про швидкість (ко)полімеризації і значення температурного коефіцієнта реакції. Важливо би було вказати інтервал довіри або похибку розрахованих параметрів (яка для кінетичних досліджень може досягати 5 %), що значно би покращило достовірність отриманих результатів і дало змогу їх коректного порівняння.
2. Кінетичні характеристики кополімеризації ПГМФ з ММА та інших мономерів за різних температур, представлені в табл. 4.3–4.8. Маючи ці результати, логічно би було розрахувати енергії активації реакцій і порівняти їх між собою і знайти кореляцію з температурним коефіцієнтом.
3. Оскільки мова йде про кополімери, дуже важливо знати не тільки якісний їх склад (що підтверджено методом ІЧ спектроскопії), але й кількісний склад з урахуванням констант кополімеризації, чи відповідає співвідношення мономерів вихідній реакційній суміші, яка частка модифікатора входить до складу отриманого кополімеру?
4. В табл. 5.1 наведено велику кількість (32) розчинників, які перевірялись в ході полімеризації. Ці результати виглядають досить емпіричними. Немає пояснень, яка саме властивість розчинника (чи групи розчинників) має ключове значення при цьому? Важливо було підійти з точки зору певної фізико-хімічної характеристики розчинника (дипольний момент, діелектрична стала, або ін.), які би корелювали з дією розчинника і дали змогу прогнозувати її, позбавивши від великої кількості рутинних вимірювань.

5. В дисертації вперше запропоновано спосіб модифікації поверхні епоксидного наповнювача для отримання композитів на основі кополімеру м-ПГМФ з ММА, що дозволяє досягнути максимального ступеня наповнення без погіршення експлуатаційних характеристик. На цю розробку варто отримати патент або подати заявку, щоб захистити інтелектуальну власність.
6. Зауваження щодо оформлення дисертації. В загальному робота оформлена добре, написана належною науковою мовою, проте зустрічаються помилки і невдалі вирази. Вираз «специфічні властивості» у назві роботи дуже неоднозначний, можливо, в майбутньому варто було конкретизувати, наприклад, «спеціальними фізико-хімічними та експлуатаційними властивостями». Розділ 2 перевантажений формулами і характеристиками речовин, які використовувались в роботі епізодично, можна було обмежитись посиланнями на літературу, де вони описані. Окремі друкарські помилки: «тангенсу діелектричних втрат» - пропущено «кута», С. 16, Поліарілати - поліарилати с.22, аллілового – треба алілового (С. 22) та інші.

Перелічені зауваження жодною мірою не впливають на значимість основних положень і висновків дисертації, її наукової новизни та практичного значення. Одержані результати добре узгоджуються між собою, їх інтерпретація проведена в руслі сучасних уявлень в галузі хімії високомолекулярних сполук, хімії і технології композиційних матеріалів.

Висновок про відповідність роботи встановленим вимогам

Результати роботи повністю відображені у 14 наукових публікаціях, з них 5 статей – у фахових виданнях України, в тому числі одна стаття інденсується наукометричною базою Scopus. Робота добре апробована на наукових конференціях різного рівня, як вітчизняних, молодіжних, так і міжнародних. Опубліковано 9 тез доповідей. На всіх етапах роботи та написанні наукових праць внесок дисертантки був визначальним.

Це дає підстави вважати, що дисертаційна робота Олесі Кіосе повною мірою відображена у публікаціях, які відповідають існуючим кваліфікаційним вимогам до дисертацій на здобуття наукового ступеня «доктора філософії».

Дисертація Кіосе Олесі Олегівни «Створення гібридних полімерних композитів на основі модифікованих ненасичених олігоестерів зі специфічними властивостями», за актуальністю, новизною, науковим рівнем, вагомістю отриманих результатів та глибиною їхнього аналізу відповідає наказу МОН України № 40 від 12.01.2017р., «Про затвердження вимог до оформлення дисертації», а також відповідає вимогам пунктів 6, 7, 8 і 9 «Порядку 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, зі змінами і доповненнями, а також вимогами регламентуючих документів Міністерства освіти і науки України до дисертацій доктора філософії.

Робота є завершеним, в межах поставлених завдань, дисертаційним дослідженням, в якому отримані нові, науково обґрунтовані результати, які вирішують важливе наукове завдання – створення високонаповнених гібридних полімерних композитів зі специфічними властивостями на основі кополімерів модифікованих ненасичених олігоестерів. Тому вважаю, що авторка дисертаційного дослідження Кіосе Олеся Олегівна заслуговує присвоєння їй наукового ступеня доктора філософії у галузі знань 10 «Природничі науки» за спеціальністю 102 «Хімія».

Офіційний опонент:

Доктор хімічних наук, професор,
головний науковий співробітник
кафедри фізичної та колоїдної хімії
Львівського національного університету
імені Івана Франка

Олена АКСІМЕНТЬЄВА

Підпис д.х.н., проф. Аксіментьєвої О.І. засвідчую:

Вчений секретар
Львівського національного
університету імені Івана Франка,
доцент



Ольга ГРАБОВЕЦЬКА