**ВІДГУК**

офіційного опонента Леонової Наталі Геннадіївни,
доцента кафедри неорганічної, органічної та аналітичної хімії
Донецького національного університету імені Василя Стуса
**на дисертацію КІОСЕ ОЛЕСІ ОЛЕГІВНИ «Створення гібридних полімерних композитів на основі модифікованих ненасичених олігоестерів зі специфічними властивостями»,**
що представлена на здобуття наукового ступеня **доктора філософії** за спеціальністю *102 – Хімія*

**Актуальність дисертаційної роботи та її зв'язок з державними чи галузевими науковими програмами.**

Синтез нових полімерних матеріалів із прогнозованими фізико-механічними та експлуатаційними властивостями, спрямованими на широкий спектр практичного застосування, є одним із пріоритетних завдань хімії полімерів. Важливе місце серед цих матеріалів займають полімерні композиційні матеріали, полімерна матриця яких може бути сформована з використанням мономерів різної природи полімеризаційними та поліконденсаційними процесами. Для поліпшення властивостей таких матеріалів, які зрештою впливають на їх експлуатаційні характеристики (твердість, механічну, термічну та хімічну стійкість, біологічну активність тощо), застосовують модифікацію. Підбір вихідних компонентів, їх співвідношення, умов проведення синтезу композитів, дослідження їх структури і властивостей, а також визначення зв'язку між умовами синтезу, структурою і властивостями дає можливість одержувати матеріали з комплексом корисних характеристик.

Дисертаційна робота спрямована на вивчення впливу різного типу модифікаторів поліглікольмалеїнатфталату (ПГМФ) на кінетику радикальної кополімеризації з метакрилатними мономерами та олігомерами і застосування отриманих продуктів як основи для формування гібридних полімерних композиційних матеріалів зі специфічними властивостями.

Дисертаційна робота була складовою частиною науково-дослідної роботи тематики кафедри неорганічної хімії та хімічної освіти Одеського національного університету імені І.І. Мечникова в межах 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).

**Обґрунтованість наукових положень, висновків і рекомендацій, сформульованих в дисертації, їх достовірність і новизна.**

Дисертаційна робота Кіосе Олесі Олегівни виконана на достатньо високому професійному рівні. Представлений перелік і порядок завдань для досягнення поставленої мети роботи є логічним і послідовним. Наукові положення і висновки дисертації щодо модифікації поліглікольмалеїнатфталатів

у процесі їх синтезу ацетатами, ацетилацетонатами, нітрогеновмісними сполуками та визначення кінетичних параметрів радикальної кополімеризації з метилметакрилатом (ММА), використання біметалевих супрамолекулярних солей як модифікаторів, особливостей проведення кополімеризаційних процесів, а також визначення фізико-хімічних властивостей одержаних епоксидних полімерів є достовірними й обґрунтованими завдяки використанню низки сучасних методів досліджень, серед яких слід виокремити мас-спектроскопію, диференційну сканувальну калориметрію, ІЧ-спектроскопію, спекл-інтерферометрію тощо. Таким чином, достовірність представлених результатів не викликає сумнівів.

**Наукове і практичне значення отриманих результатів.**

Розроблено методику одержання кополімерних блоків на основі модифікованих поліглікольмалеїнатфталатів (м-ПГМФ) з метакрилатами для отримання композиційних матеріалів зі зниженим ризиком перегріву в неізотермічному режимі затвердження; синтезовано епоксидні полімери з підвищеною у 1,5 рази міцністю на удар та вигин; вперше використано перероблені ПЕТ-плівки як наповнювач для створення полімерних композитів; розроблено спосіб модифікації поверхні епоксидного наповнювача для отримання композитів на основі кополімеру м-ПГМФ з ММА; одержано полімерні матеріали, які здатні змінювати характер флуоресценції в залежності від довжини хвилі УФ-світла.

**Повнота викладення основних результатів дисертації в наукових фахових виданнях із врахуванням встановлених вимог.**

За матеріалами дисертації опубліковано 5 статей в наукових журналах, одна з яких у журналі «Питання хімії та хімічної технології», що входить до НБД Scopus, взято участь у 9 українських і міжнародних конференціях, опубліковано 9 тез доповідей.

Дисертаційна робота викладена на 155 сторінках, включає 19 рисунків, 12 таблиць. Зміст роботи складається зі вступу, п'яти розділів, висновків, 141 бібліографічного посилання.

У *вступі* здобувач багато уваги приділяє обґрунтуванню актуальності теми, формулює мету та завдання дослідження, наукову новизну й практичне значення отриманих результатів, а також зазначає особистий внесок, апробацію результатів, публікації і структуру дисертації.

Вибраний напрямок роботи здобувач досить переконливо обґрунтовує в огляді літератури, демонструючи сучасний стан проблеми.

У ***Розділі 1*** проаналізовано загальні уявлення про способи синтезу, властивості та застосування ненасичених поліестерів, розглянуто найбільш широковикористовувані ініціюючі системи для кополімеризації ненасичених поліестерних смол, кополімеризацію ненасичених поліестерних смол, процеси спільного затвердження епоксидних і ненасичених олігомерних систем, систематизовано інформацію про полімерні композити, наповнені склотканиною та високодисперсними металами, та їхні властивості.

У ***Розділі 2*** наведено характеристики вихідних речовин, описано методики вивчення кінетики синтезу і процесів затвердження модифікованих

поліглікольмалеїнатфталатів і визначення складу кополімерів на основі олігоестерних смол.

У роботі використано сучасні методи досліджень: мас-спектроскопія, ІЧ-спектроскопія, диференційна сканувальна калориметрія, люмінесцентний аналіз, спекл-інтерферометрія, методи визначення ударної міцності, твердості, вимірювання електропровідності та тангенсу діелектричних втрат тощо.

Запропоновано застосування, отриманого на основі методики переробки плівок з поліетилентерефталату, наповнювача для полімерних композитів, що на сьогодні є актуальною задачею з екологічної точки зору при утилізації ПЕТ-матеріалів.

У ***Розділі 3*** описано постадійний синтез модифікованих поліглікольмалеїнатфталатів шляхом поліконденсації, наведено вихідні речовини та обґрунтовано їх вибір. Здійснено модифікацію ПГМФ додаванням модифікаторів різної природи: ацетатів, ацетилацетонатів, нових супрамолекулярних солей і нітрогеновмісних сполук. Застосовано ультразвукове диспергування для збільшення розчинності металовмісних модифікаторів. Методом ІЧ-спектроскопії підтверджено взаємодію карбонільних груп ПГМФ з металокомплексними модифікаторами.

У ***Розділі 4*** досліджено кінетику радикальної кополімеризації модифікованих ацетатами та ацетилацетонатами поліглікольмалеїнатфталатів з метакрилатами, модифікованих нітрогеновмісними сполуками поліглікольмалеїнатфталатів з ММА і модифікованих біметалевими координаційними сполуками різних металів поліглікольмалеїнатфталатів з ММА та триетиленглікольдиметакрилатом.

Було визначено деякі фізико-механічні характеристики отриманих кополімерів: ударну міцність, твердість, густину, температуру склування.

Слід відмітити, що хімічна модифікація використаних олігомерів сприяє суттєвому зниженню температурного коефіцієнту реакції їх кополімеризації та підвищує безпеку затвердіння системи при виготовленні великих блоків. В цьому плані, перспективним для подальших досліджень є пошук нових модифікаторів координаційної природи.

У ***Розділі 5*** описано отримання полімерних композитів зі специфічними властивостями. Для вирішення цієї задачі здійснено підбір активних розріджувачів для епоксидних полімерів, одержано полімерні композити на основі кополімерів м-ПГМФ з ММА та наповнювачів різної природи, досліджено мікрофазовий розподіл в отриманих композитах, визначено оптичні властивості поліметилметакрилату, модифікованого новими металокомплексами порфіринів.

Розроблено методики отримання гібридних полімерних композитів із застосуванням як наповнювача порошку вторинного поліетилентерефталату і полімерних плівок товщиною 10–30 мкм на основі поліметилметакрилату з комплексами металів, яка дозволяє досліджувати фоточутливі полімерні матеріали.

**Дотримання академічної доброчесності.** Порушень академічної доброчесності в представленому тексті дисертації і наукових публікаціях, які висвітлюють основні результати дослідження, не виявлено.

До цікавої з наукової точки зору роботи виникли такі **зауваження:**

1. У підпункті «Методи дослідження» Вступу треба було уточнити які саме фізико-механічні характеристики одержаних полімерних матеріалів були визначені та з використанням яких ДСТУ, а в підпункті «Мета і завдання дослідження» у перелічених завданнях варто було б наголосити, що однією з задач була розробка (або вдосконалення) методів отримання композитів із підвищеними фізико-механічними або оптичними властивостями.

2. Під час опису методик вивчення складу кополімерів зазначено, що отримані ІЧ-спектри були оброблені спеціальною комп'ютерною програмою. Варто було вказати, яку програму було використано для обробки результатів експерименту (стор. 72).

3. Варто було вказати на якому приладі ДСК здійснено визначення температуру склування досліджуваних зразків і за якої швидкості здійснювали нагрівання зразків?

4. Не обґрунтовано, чому для дослідження кінетики радикальної кополімеризації модифікованих нітрогеновмісними сполуками поліглікольмалеїнатфталатів з ММА взято циклогексанон саме у кількості 50 %, а для затвердження еопксидної смоли ЕД-20 – поліетиленполіамін, а не інший амінний затверджувач (стор. 116).

5. За якими показниками обрано температурно-часовий режим затвердження системи м-ПГМФ з ММА і епоксидною крихтою (формування композиту за 60 °С, дозатвердження – за 90 °С впродовж 2 годин)? Як контролювали при цьому повноту затвердження композитів?

6. На скільки було доцільно для проведення кінетичних досліджень затвердження системи ЕД-20, АР-102, ПЕПА і підбору розчинника використовувати 32 інертні розчинники, адже існують загальновідомі методики синтезу таких полімерів і композитів із зазначенням усіх компонентів синтезу? Можливо, варто було б для дослідження обрати ті розчинники, які забезпечують кращу розчинність систем, виходячи з літературного аналізу?

7. Під час обговорення результатів оцінки впливу міжфазного шару на фізико-механічні характеристики композитів наявні три температури склування, для однієї з яких не наведено пояснення. Незрозуміло, яким чином контролювали товщину використаних полімерних плівок під час досліджень?

8. В тексті дисертації зустрічаються незначні помилки та неточності: некоректно подано структурні формули ферум(III) та алюміній ацетилацетонатів, помилки в молярних масах речовин (стор. 50, 51), не для всіх використаних ацетилацетонатів металів зазначено масову частку основної речовини, а також розчинність у воді (стор. 50–51), варто використовувати назву розчинника «4-метилпіридин» або «4-піколін», або «гамма-піколін» замість «піколін» (стор. 62), неправильно вказано номер рисунку під час обговорення результатів – замість вказаного рис. 4.3 має бути 4.2 (стор. 96), помилково зазначено «ударна в'язкість при 20 °С» (стор. 121) тощо. Присутні граматичні/друкарські помилки у словах: «даному» (стор. 45), «циклогексанол» (стор. 59), «кількість» (стор. 79), «ґрунту» (стор. 125), «виготовлені» (стор. 127). Під час представлення хімічних формул слід використовувати один і той самий

редактор графіки, а розрахункові формули створювати в одному редакторі формул.

У більшості наявні зауваження носять уточнюючий і дискусійний характер, і принципово не впливають на загальну позитивну оцінку дисертації. Як випливає з вищенаведеного, дисертація Кіосе Олесі Олегівни спрямована на вивчення актуальної теми, містить наукову новизну і має практичне значення. Наукові положення і основні висновки, сформульовані в роботі, обґрунтовані і аргументовані, а з огляду на використані методи досліджень – цілком достовірні. Основні положення дисертації і експериментальні матеріали наведені в працях, опублікованих у наукових фахових виданнях, а також апробовані на українських і міжнародних наукових конференціях.

**Висновок про відповідність дисертації вимогам положення.**

З урахуванням вищезазначеного вважаю, що дисертація Кіосе Олесі Олегівни є завершеною науковою працею і відповідає вимогам наказу МОН України № 40 від 12.01.2017 р. «Про затвердження Вимог до оформлення дисертації» (з наступними змінами) та «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 № 44 від 12 січня 2022 року, зі змінами та доповненнями, а також вимогами регламентуючих документів Міністерства освіти і науки України до дисертацій доктора філософії, а її авторка заслуговує на присудження наукового ступеня доктора філософії в галузі знань 10 «Природничі науки» за спеціальністю 102 «Хімія».

Офіційний опонент,
доцент кафедри неорганічної, органічної
та аналітичної хімії
Донецького національного університету
імені Василя Стуса,
канд. хім. наук, доцент Наталя ЛЕОНОВА

Підпис канд. хім. наук, доцента
Наталі ЛЕОНОВОЇ засвідчую
Учений секретар
Донецького національного університету
імені Василя Стуса,
канд. філол. наук, доцент Олена ВАЖЕНІНА