

ВІДГУК ОФІЦІЙНОГО ОПОНЕНТА

на дисертаційну роботу Гаголкіної Зої Олександрівни
“Особливості формування, структура та властивості систем на основі сітчастих поліуретанів і введених *in situ* вуглецевих нанотрубок і комплексів перехідних металів”, представлену на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 02.00.06 – хімія високомолекулярних сполук

Модифікація і наповнення полімерних матеріалів на стадії їх формування (за методологією *in situ*) викликає сьогодні підвищений науковий інтерес, оскільки забезпечує більш рівномірний розподіл наповнювача і, тим самим, більш гомогенну структуру і прогнозовані властивості кінцевого композиційного матеріалу. Значну увагу в цьому зв'язку привертають такі перспективні сучасні наповнювачі полімерів, як вуглецеві нанотрубки (ВНТ), які здатні не тільки підвищувати електро- і теплопровідність полімерних матеріалів, але й забезпечувати їх додаткове армування і, тим самим, покращувати міцність та механічні властивості. Проте, відносно мало робіт в цьому напрямку присвячені *in situ* наповненню нанотрубками сітчастих полімерних матеріалів, зокрема поліуретанів, які демонструють гарні експлуатаційні властивості, мають великий потенціал в плані простоти і керованості процесу їх утворення і тому викликають неослабний інтерес у світі. Розуміючи, що на шляху *in situ* наповнення ВНТ сітчастих поліуретанів (СПУ) існують суттєві ускладнення у вигляді підвищення в'язкості системи, уповільнення процесу і явища вторинної агрегації наповнювача, але маючи плідні ідеї щодо подолання таких перешкод за рахунок додаткового введення в систему комплексів перехідних металів як каталізаторів реакції уретаноутворення, Гаголкіна З.О. разом з її науковим керівником Клепко В.В. взялися за вирішення цієї **актуальної** наукової проблеми. **Головна мета** роботи полягала у встановленні закономірностей формування сітчастих поліуретанів, наповнених ВНТ, в присутності металокомплексів та дослідженні впливу наповнювача і комплексів металів на структуру і властивості одержаних композитів..

Дисертацію розпочинає змістовний **Вступ** і логічно побудований літературний огляд (**Розділ 1**), в якому висвітлені такі важливі аспекти, як способи одержання, структура і властивості полімерних композитів (перш за все поліуретанів), наповнених ВНТ, а також методи одержання і структура

поліуретанів, модифікованих металокомплексами. Такий різнобічний підхід до загальної проблеми демонструє гарне володіння автором сучасною літературою в дослідженій області полімерної науки і допомагає йому в постановці подальших експериментальних досліджень. Наприкінці літературного огляду автор формулює головні завдання, які необхідно вирішити на шляху формування ВНТ-вмісних СПУ з однорідним розподілом нанотрубок і покращеними експлуатаційними властивостями.

Дисертаційна робота Гаголкіної З.О. містить дуже об'ємний але стисло представлений у **Розділах 2-4** експериментальний матеріал, одержаний за допомогою цілої низки сучасних методів дослідження, які доповнюють один одного. Кількість цих методів та одержаних в результаті фізичних і фізико-хімічних характеристик подвійних та потрійних систем на основі СПУ, ВНТ і комплексів металів просто вражає. Опис вихідних речовин, їх структурних формул і найважливіших параметрів, а також реакцій синтезу індивідуальних СПУ(0) та СПУ, наповнених ВНТ і/або металокомплексами, і методів дослідження наведено за традицією у **Розділі 2** дисертації. Нажаль, багато необхідних методичних тонкощів приготування зразків і проведення самих досліджень тим чи іншим методом в цьому розділі відсутні.

Вичерпна інформація про вплив нанотрубок, ацетилацетонатів феруму, хрому, кобальту і купруму та гетерополіядерних сполук з металоцентрами Cu_3Mn на реакцію уретаноутворення, мікрогетерогенну структуру наповнених *in situ* СПУ та ряд теплофізичних характеристик одержаних композитів представлена автором у **Розділі 3** дисертації. Висвітлена роль природи і концентрації наповнювача та часу формування композиційного матеріалу. Але автор не обмежився цими відомостями і дослідив для повної картини також зміни у стані металокомплексів у сформованих СПУ, які відбувались під впливом взаємодії з активними групами сітчастої полімерної матриці. В цій частині роботи автор вдало поєднав методи FTIR та ЕПР спектроскопії (у тому числі із залученням парамагнітного зонду ТЕМПО), широко- та малокутового розсіювання рентгенівських променів, оптичної і електронної мікроскопії та ДСК.

Останній, найбільш цікавий **Розділ 4** дисертації містить обговорення різнобічного впливу ВНТ та комплексів металів на важливі функціональні

властивості одержаних в роботі композитів: їх електро- та теплопровідність, термофізичні, релаксаційні та фізико-механічні властивості, поширення ультразвуку та стійкість до термоокиснювальної деструкції. В цьому розділі автор послідовно і наполегливо розкриває вплив природи і вмісту наповнювачів на зазначені властивості, які були встановлені методами діелектричної релаксації, ТГА, фізико-механічних досліджень, динамічного механічного аналізу та ехо-імпульсним методом. Ці складні, кропіткі, великі за об'ємом, але ретельно виконані дослідження є безумовною окрасою представленої дисертаційної роботи.

Особливо слід відзначити наступні результати роботи, які мають найбільше **наукове значення** і містять багато елементів **новизни**:

- На основі фундаментальних досліджень процесів формування СПУ в присутності ВНТ та комплексів перехідних металів як каталізаторів уретаноутворення вперше розроблено реальний шлях підвищення однорідності розподілу нанотрубок в сітчастих поліуретанових композитах.
- Показано, що найбільшу каталітичну активність серед досліджених комплексів металів в плані прискорення процесу утворення уретанових зв'язків в наповненому СПУ порівняно з СПУ(0) (у 5,5 разів) виявляє ацетилацетонат феруму, $\text{Fe}(\text{acac})_3$.
- Встановлена додаткова структуруюча дія металокомплексів в наповнених СПУ за рахунок комплексоутворення з активними групами полімерної матриці, яка сприяє більш рівномірному розподілу ВНТ. Наслідком цього є досягнення порогу перколяції (формування електропровідного кластера) при значно меншій (~30 разів) концентрації нанотрубок в СПУ. Введення металокомплексів забезпечує можливість істотного (до 7 порядків у разі використання ацетилацетонату феруму) підвищення електропровідності композитного матеріалу порівняно з СПУ(0).
- На основі систематичних структурних досліджень встановлена аморфна структура потрійних композитів на основі СПУ, ВНТ та комплексів металів. Показано, що рівень її гетерогенності визначається вмістом обох видів наповнювачів та природою металокомплексу.

- Доведено, що більш однорідний розподіл нанотрубок в об'ємі СПУ, який досягається під впливом металокомплексів, приводить до покращення механічних властивостей та термостійкості композитів.

Значним **практичним досягненням** цієї роботи є розробка нової перспективної методології одержання композиційних матеріалів на основі СПУ з одночасним введенням нанотрубок та металокомплексів. Такі матеріали завдяки підвищеній електро- і теплопровідності можна використовувати як електропровідні адгезиви, антистатичні покриття, еластичні теплопровідні матеріали.

Серед помічених **недоліків** даної роботи слід відзначити такі:

- Обговорення даних FTIR спектроскопії в розділі 3.1 не можна вважати повністю коректним. Головна причина цього полягає в розгляді окремо коливань амідної складової карбаматної (уретанової) групи при повному ігноруванні складних валентних асиметричних та симетричних коливань всієї NCOO-групи, які проявляються в областях $1270-1210\text{ см}^{-1}$ та $1050-850\text{ см}^{-1}$, відповідно. Ці смуги добре відомі з літератури. В результаті, автори помилково віднесли смугу 1224 см^{-1} до $\nu_{\text{asC-O-C}}$ коливань, а смугу 1080 см^{-1} – до $\nu_{\text{sC-O-C}}$ коливань. Неправильність віднесення підтверджує і той відомий факт, що смуги асиметричних валентних коливань в ІЧ спектрах є більш інтенсивними, ніж відповідні смуги симетричних коливань. Таким чином, $\nu_{\text{asC-O-C}}$ та $\nu_{\text{sC-O-C}}$ коливанням етерних груп в спектрах на рис. 3.1 відповідають дві смуги, що перекриваються при 1080 та $\sim 1030-1020\text{ см}^{-1}$, а $\nu_{\text{asN-CO-O}}$ і $\nu_{\text{sN-CO-O}}$ коливанням карбаматних груп відповідають дві смуги при 1224 і $\sim 930\text{ см}^{-1}$. Помилково на рис. 3.1 б також позначені дві смуги валентних N-H коливань карбаматних груп замість деформаційних.
- Нажаль, автор не надала в дисертації жодного FTIR спектру СПУ з ВНТ та металокомплексами, що представляє значний інтерес, а обмежилась тільки заявою про їх подібність до спектру СПУ(0) і розрахунком параметрів смуги $\nu_{\text{N-H}}$ коливань для аналізу взаємодії наповнювачів з полімерною матрицею. Крім того, автор в табл. 3.2 розглядає зміни лише окремих параметрів цієї смуги (напівширини та амплітуди), а не її інтегральної інтенсивності, яку можна легко розраховувати за допомогою сервісної програми “Origin”.
- Цікаві кінетичні криві формування СПУ в присутності комплексів різних металів, які представлені на рис. 3.2, свідчать про двостадійний характер цього

процесу і малий вплив металокомплексів на першу стадію. Нажаль, текст дисертації не містить ніяких пояснень щодо обох цих фактів.

- Розміри кристалітів в структурі композитів СПУ з комплексами металів, які визначались методами ширококутового розсіювання рентгенівських променів (за формулою Шерера) та оптичної і електронної (скануючої) мікроскопії, відрізняються принаймні на 3 порядки (розмірність нм за першим методом і мкм за другим і третім). Тим не менш, така розбіжність результатів і те, які саме кристалічні структури фіксуються різними методами, в дисертації не обговорюється.
- Представлення і обговорення в дисертації даних ТГА для одержаних композиційних матеріалів на основі СПУ не можна вважати повністю задовільним. По-перше, не вказано, як визначали $E_{\text{акт}}$. По-друге, не наведена жодна крива ДТА, тому коректність навіть того зовсім стислого обговорення хімічних процесів, що відбуваються на кожній стадії термоокиснювальної деструкції, викликає багато сумнівів.
- Текст дисертації містить також декілька дрібних недоліків. Зокрема, позначення вісі абсцис на рис. 3.3 а, б повинно бути $\nu \cdot 10^{-3}$, см^{-1} , тобто містити від'ємний показник степені. Дуже невдалим є вираз “заскловується”, яким позначають процес склування чистої полімерної матриці або композиту. Структурна формула стабільного радикалу ТЕМПО на стор. 49 містить чотиривалентний нітроген.

Якщо оцінювати роботу Гаголкіної З.О. в загальному плані, можна констатувати, що вона демонструє цілісність і систематичність, наявність гарних ідей та їх послідовну добре продуману реалізацію з використанням широкого кола сучасних фізичних і фізико-хімічних методів. Це робить одержані результати і висновки повністю **достовірними**. Отже, немає ніяких сумнівів, що дана дисертаційна робота є істотним внеском в розвиток хімії та фізико-хімії полімерів, а також сучасних мікро- і нанотехнологій. Зроблені вище зауваження і побажання стосуються переважно трактування результатів, мають рекомендаційний характер і не знижують загальну позитивну оцінку роботи.

Сформульовані в дисертації положення представлені у 16 наукових публікаціях, серед яких 7 статей (6 опубліковані у фахових виданнях) та 9 тез

доповідей на українських та міжнародних наукових конференціях. Публікації та автореферат повністю відображають зміст дисертаційної роботи.

Вважаю, що дисертаційна робота Гаголкіної Зої Олександрівни “Особливості формування, структура та властивості систем на основі сітчастих поліуретанів і введених *in situ* вуглецевих нанотрубок і комплексів перехідних металів” є завершеною науковою працею і за актуальністю та об’ємом виконаних досліджень, новизною одержаних результатів, їх теоретичним та практичним значенням, ступенем обґрунтованості наукових положень повністю відповідає вимогам до кандидатських дисертацій, визначених «Порядком присудження наукових ступенів і присвоєння вченого звання старшого наукового співробітника», зокрема п.п. 11, 13, затвердженого постановою Кабінету Міністрів України № 567 від 24.07.2013 р., а її автор, Гаголкіна Зоя Олександрівна, заслуговує присвоєння наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 02.00.06 – хімія високомолекулярних сполук.

Офіційний опонент –
 провідний науковий співробітник
 кафедри хімії високомолекулярних
 сполук хімічного факультету
 Київського національного університету
 імені Тараса Шевченка,
 доктор хімічних наук, професор,
 заслужений діяч науки і техніки України

Желтоножська Т.Б.

Підпис докт. хім наук професора Желтоножської Т.Б. засвідчую:

ПІДПИС ЗАСВІДЧУЮ
 ВЧЕНИЙ СЕКРЕТАР
 КАРАУЛЬНА Н.
 08.04.2014

