

Відгук

офіційного опонента на дисертацію Козак Наталії Віталіївни представленої на здобуття наукового ступеня доктора хімічних наук за спеціальністю 02.00.06 – хімія високомолекулярних сполук „Поліуретанові системи різної топології, сформовані у присутності координаційних сполук металів ”

Поліаміди, білки та поліуретани здатні до утворення комплексних сполук з металами внаслідок особливостей будови їх функціональних груп. Для цих широко розповсюджених полімерів існує потенціальна можливість модифікації їх властивостей, зокрема при використанні в якості принципово нових матеріалів в сучасній електроніці. Комплексні сполуки білків з важкими металами виконують важливу роль в функціонуванні біологічних об'єктів, зокрема клітинних мембран (можливий як позитивний так і негативний вплив на життєдіяльність). Комплексні сполуки металів можуть використовуватись після синтезу, що обумовлює прояв їх індивідуальних властивостей, та в процесі синтезу полімерів, що може призвести до зміни як їх властивостей, так і властивостей макромолекул.

Незважаючи на важливість полімерів с комплексами металів в теоретичному та практичному сенсі механізм впливу координаційних сполук металів у металокоординованих полімерах недостатньо вивчений і вимагає систематичних досліджень. Розуміння природи процесів, що перебігають за участі координаційних центрів одночасно з формуванням полімеру (*in situ*) є основою для керованого регулювання його структури на молекулярному рівні. Тому встановлення взаємозв'язку між молекулярними і субмолекулярними характеристиками металовмісних полімерів, та кінцевими структурними, фізико-механічними або функціональними характеристиками таких систем є актуальною проблемою хімії високомолекулярних сполук, зокрема, хімії поліуретанів.

Актуальність роботи, її теоретичне та практичне значення знаходять відображення в зв'язку роботи з науковими програмами та планами науково-дослідних робіт НАН України, зокрема: «Пошук шляхів синтезу топологічних металовмісних полімерних систем» (1995-1996) № держ. реєстрації 195U003940, «Разработка теоретических принципов физического старения полимерных сплавов» (1996-1998) № держ. реєстрації 0196U020044; «Регулирование фазовой структуры многокомпонентных полимерных систем введением функциональных наполнителей, металлов, компатибилизаторов и поверхностно-активных веществ» (1999-2001) № держ. реєстрації 0199U00464; «Формування наноструктур у багатокомпонентних системах на основі органічних полімерів та координаційних сполук металів» (2003-2006) № держ. реєстрації 0103U006266; «Поліуретани з різною топологією активних центрів, термостійкі та органо-неорганічні полімери і гібридні наноструктуровані системи на їх основі» (2007-2010) № держреєстрації 0106U000013, «Особливості структурної організації та переносу заряду в

нанокompозитних полімерних електролітах» (2011-2014) № держреєстрації 0110U007661.

В основу досліджень покладена концепція, що базується на ролі у структуруванні системи процесів комплексоутворення між сполуками металів і функціональними групами полімерного ланцюга, що формується.

Метою роботи (за текстом дисертації) є встановлення закономірностей (механізму) впливу міжмолекулярної взаємодії «сполука металу – макромолекула» на структуру та макроскопічні характеристики полімерів різної топології - лінійні, зшиті та напів-взаємопроникні сітки (напів-ВПС), що формуються у присутності координаційних сполук металів.

Таке формулювання мети роботи вужче чим робота, яка виконана Н.В. Козак. В роботі досліджено утворення комплексів поліуретан – метал при реакції комплексоутворення – реалізація хімічного зв'язку, зокрема з утворенням зшивок між елементами макромолекул. При встановленні механізму треба було б визначити: спосіб як впливає міжмолекулярна взаємодія або хімічний зв'язок "сполука металу - макромолекула" на структуру та мікроскопічні характеристики полімерів різної топології, що формуються у присутності координаційних сполук металів. Закономірності впливу – кількісні залежності (від умов синтезу) змін властивостей поліуретану, синтезованого в присутності сполук металів.

Щодо методів дослідження - в роботі Н.В.Козак використано широкий спектр сучасних фізико-хімічних та фізичних методів дослідження полімерних систем.

Наукова новизна одержаних результатів, одержаних Н.В.Козак, обґрунтована в дисертації та, на думку опонента, є достовірною. Необхідно підкреслити, що в роботі є особливо важливим:

- вперше проведено комплексне дослідження механізму структуроутворення поліуретанових систем з іммобілізованими *in situ* координаційними сполуками металів у залежності від топологічної складності полімеру, від електронної конфігурації йона металу і кількості йонних центрів у металовмісних центрах структурування;

- розроблена методика використання системи парамагнітних зондів (пмз) різної природи, яка дозволяє при дослідженні металовмісних поліуретанів методом ЕПР визначати властивості комплексу поліуретан – метал;

- показано визначальний вплив координації функціональних груп полімеру *in situ* при комплексоутворенні з хелатними сполуками металів та з гетерополіядерними комплексами перехідних металів різного складу на структурування металовмісних поліуретанів;

- вперше досліджено вплив хімічного зв'язування координаційних металовмісних центрів з полімерним ланцюгом на релаксаційну поведінку та властивості металовмісних полімерних систем.

Результати роботи можуть бути використані в двох основних напрямках: в хімії високомолекулярних сполук при дослідженні властивостей та будови нових металовмісних полімерів, зокрема, поліуретанів та при створенні

принципово нових полімерних систем на основі поліуретанів з якісно новими властивостями, наприклад, для електронних пристроїв з використанням нанотехнологій. Люмінесцентно активні зшиті та лінійні поліуретани, з іммобілізованими координаційними комплексами європію, тербію або гетерополіядерним комплексом $[Co_4Fe_2O(Sae)_8] \cdot 4DMF \cdot H_2O$ є перспективними матеріалами для фотоніки.

Основні результати дисертації відображено достатньо повно у наукових фахових виданнях: 41 публікація (36 статей у фахових журналах, 2 розділи у книгах, 2 патенти, тези). Зміст автореферату та основні положення дисертації ідентичні.

Дисертація складається зі вступу, 5 розділів, висновків та списку використаних джерел.

У вступі викладено обґрунтування актуальності теми дисертації, сформульовано мету та завдання досліджень, подано загальну характеристику роботи, наукову та практичну цінність її результатів.

У першому розділі розглянуто стан досліджень комплексоутворення йонів металу з макромолекулами, подано огляд літературних джерел з проблем дослідження металовмісних полімерів, зокрема, сформованих у присутності координаційних сполук металів, та взаємозв'язку їх властивостей зі структурою, описано сучасні уявлення про характер ближнього впорядкування та розмірні ефекти в аморфних полімерах.

Матеріали, викладені в першому розділі, використані Н.В. Козак для обґрунтування напрямку досліджень.

У другому розділі представлено об'єкти дослідження та опис методів реакційного формування металовмісних і немодифікованих поліуретанових систем, обґрунтовано межі застосування використаних методів дослідження, умови проведення експерименту. В якості зауваження можна відмітити недостатнє використання статистичних методів обробки даних експерименту.

У третьому розділі наведено результати дослідження комплексоутворення «сполука металу – функціональні групи полімеру», гетерогенності та молекулярної динаміки поліуретанів, сформованих у присутності малих добавок координаційних комплексів металів, не зв'язаних хімічно з макроланцюгом, залежно від топології полімеру та від симетрії, електронної будови або складу металовмісних модифікаторів, а також аналіз впливу міжмолекулярної взаємодії «полімер – сполука металу», на структуру і діелектричні властивості металовмісних поліуретанових систем.

На думку Н.В.Козак полімерні системи на основі поліуретанів (ПУ) однакової хімічної природи але різної топологічної складності, одержані з використанням одного і того ж макродіізоціанату (на основі ТДІ та ОПГ-1000), відрізняються тим, що модифіковані ЛПУ містять тільки „координаційні вузли” зшивання, модифіковані СПУ містять як „координаційні вузли”, так і хімічні вузли зшивання, модифіковані напів-ВПС містять „координаційні вузли” зшивання, хімічні вузли зшивання, а також топологічні зачеплення. В цьому розділі донорно-акцепторна взаємодія (з утворенням комплексної сполуки) розглядається як

"координаційний вузол" зшивання нехімічної природи, що мабуть не зовсім вірно. Донорно-акцепторний зв'язок з участю різних компонентів призводить до утворення комплексів різної природи, наприклад з різними константами нестійкості комплексу.

Основна увага в третьому розділі присвячена властивостям компонентів комплексів (на основі використання методу ЕПР) в найближчому оточенні елементів ланцюга коло комплексу. Аналіз динаміки нітроксильного парамагнітного зонду в залежності від температури та в залежності від зміни рухливості локального полімерного оточення зонда внаслідок модифікування комплексами металів та/або ускладнення топологічної будови ПУ, дозволив одержувати інформацію щодо локальної сегментальної рухливості макроланцюгів. В роботі нема визначення, що є сегментом у сегментованих поліуретанів.

В роботі показано взаємозв'язок даних ЕПР для нітроксильного пмз з даними малокутового розсіювання рентгенівських променів для модифікованих СПУ. Зокрема Н.В.Козак вперше побудувала ряд вектора розсіювання q : $q_m^{СПУ-Cr} \approx q_m^{СПУ-Co} > q_m^{СПУ-O} > q_m^{СПУ-Cu} \approx q_m^{СПУ-Ni}$ та ряд за часом кореляції пмз: $\tau_{СПУ-Cr} \approx \tau_{СПУ-Co} > \tau_{СПУ-O} > \tau_{СПУ-Cu} > \tau_{СПУ-Ni}$, які корелюють.

У четвертому розділі розглянуто полімери, які містять координаційні хелатні комплекси металів, хімічно зв'язані з макроланцюгом, проаналізовано вплив способу введення сполуки металу у полімер на поверхневі властивості та теплове старіння координаційно структурованих поліуретанів.

Величина крайового кута змочування в залежності від шорсткості поверхні, яка змочується, визначається рівняння Венцеля $\cos \theta_{шорст} = K \cos \theta$, де $K > 1$. При $\theta < 90^\circ$ величина $\theta_{шорст}$ повинна буди менше θ , що співпадає з експериментальними даними для металовмісних поліуретанів, викладеними у четвертому розділі.

У п'ятому розділі проаналізований вплив координаційних центрів структурування на термічні, теплофізичні, механічні, оптичні властивості ПУ, охарактеризовано металовмісні координаційні модифікатори.

Щодо експериментальних даних п'ятого розділу: необхідно пояснення, чому методи дослідження, які чутливі до існування комплексів поліуретан – метал дозволяють визначати особливості будови окремих комплексів, а інтегральні дослідження властивості системі поліуретан-метал не визначають наявності зшивок різної природи між ділянками макромолекул, зокрема температура склування практично не змінюється.

Зроблені зауваження не змінюють основного змісту та загальної високої оцінки дисертаційної роботи Н.В.Козак, що є об'ємним, глибоким та завершеним дослідженням, яке виконано на високому науковому та експериментальному рівні, робить значний внесок у хімію високомолекулярних сполук та, зокрема, представляє собою новий напрямок у управлінні властивостями металовміщуючих полімерних систем шляхом

формування їх структури у присутності координаційних сполук металів. Підходи к дослідженню поліуретанів з комплексами металів, які запропоновані та розвинуті в дисертації Н.В.Козак можуть бути використані при дослідженні сполук поліамідів, білків, поліестерів та інших полімерів, які містять комплексні сполуки металів.

Опубліковані результати дисертації відповідають вимогам наказу Міністерства освіти і науки України від 17 жовтня 2012 року №112 (зі змінами) «Про опублікування результатів дисертацій на здобутті наукових ступенів доктора і кандидата наук», зокрема підпункту 2.2.

Враховуючи вищевикладене, вважаю, що представлена дисертаційна робота «Поліуретанові системи різної топології, сформовані у присутності координаційних сполук металів» безумовно відповідає вимогам „Порядку присудження наукових ступенів і присвоєння вченого звання старшого наукового співробітника”, затвердженого постановою Кабінету Міністрів України від 24 липня 2013 року №567, зі змінами від 19 серпня 2015 року, зокрема пунктам 10,12,13, а її автор, Козак Наталія Віталіївна, цілком заслуговує присудження наукового ступеня доктора хімічних наук за спеціальністю 02.00.06 – хімія високомолекулярних сполук.

Доктор хімічних наук професор
зав. кафедрою хімії та біохімії Миколаївського
національного університету ім. В.О.Сухомлинського



Романкевич О.В.

ВЛАСНОРУЧНИЙ ПІДПИС
Романкевича О.В.
ЗАСВІДЧУЮ
Нач. відділу кадрів МНУ
імені В.О.Сухомлинського
Дата *26.05.2016*