

## ВІДГУК ОФІЦІЙНОГО ОПОНЕНТА

на дисертаційну роботу Козак Наталії Віталіївни “Поліуретанові системи різної топології, сформовані у присутності координаційних сполук металів”, представлену на здобуття наукового ступеня доктора хімічних наук за спеціальністю 02.00.06 – хімія високомолекулярних сполук

Полімерну науку ХХІ століття характеризує інтенсивний пошук все більш зручних і керованих методів цільової модифікації добре відомих полімерів, що показали гарні експлуатаційні властивості. Серед таких полімерів гідне місце займають поліуретани (ПУ), які відрізняються простотою утворення, високою міцністю і еластичністю, термо- і хімічною стійкістю, а також наявністю багатьох активних хімічних груп (карбаматних, етерних, карбоксильних тощо), здатних взаємодіяти з молекулами або частинками різноманітних речовин в процесах *in situ* або *ex situ* модифікації. Значні перспективи в плані модифікації ПУ матеріалів відкрило введення в них координаційних сполук металів. Шляхом варіювання природи металу, органічних лігандів та топології полімерної матриці стало можливим одержати нові оптичні, магнітні, електричні та інші властивості ПУ матеріалів, а також покращити їх експлуатаційні характеристики. Розробці такого **актуального** наукового напрямку в хімії та фізико-хімії полімерів і присвячена дисертаційна робота Козак Н.В. Її **головна мета** полягала у встановленні закономірностей впливу взаємодії координаційних сполук металів з сегментами утворюваних за їх участю ПУ різної топології на структуру і властивості одержаних полімер/металевих композиційних матеріалів. Фактично, фундаментальна дисертаційна робота Козак Н.В. стала блискучим систематизуючим і узагальнюючим результатом багаторічних досліджень Інституту хімії високомолекулярних сполук НАН України в області модифікації структури і властивостей різноманітних полімерних матеріалів за рахунок введення координаційних сполук металів.

Автор формулює мету і завдання досліджень, спираючись на гарний літературний огляд, представлений у **Розділі 1** дисертації. Тут висвітлено, перш за все, процеси комплексоутворення у різноманітних металовмісних полімерних системах, в яких сполуки металів іммобілізовані за рахунок координаційних зв'язків або хімічно прив'язані до макроланцюгів. Підкреслено наявність взаємного

впливу сполук металів та полімерної матриці. Показано також багато інших функціональних властивостей сполук металів в процесах формування полімерів, зокрема, як каталізаторів, ініціаторів, сенсibilізаторів тощо. Значна увага в цій частині приділена відомим роботам в області металовмісних ПУ систем. Далі автор розглядає особливості структуроутворення полімерних систем в присутності металів та їх сполук, які і викликають специфічні зміни у фізичних та фізико-хімічних властивостях кінцевих полімер/металевих композиційних матеріалах. Однак, найбільш цікавою є, на мою думку, заключна частина літературного огляду, що присвячена існуючим підходам до опису структури аморфних металовмісних полімерів. Саме такий багатоплановий підхід і сформоване на базі аналізу літератури чітке уявлення про складність процесів, що відбуваються в полімерних системах, зокрема, в ПУ різної топології у разі їх формування в присутності сполук металів, і дозволили автору спочатку правильно поставити, а потім і успішно виконати цю гарну дисертаційну роботу.

Основні характеристики об'єктів дослідження та їх окремих компонентів, необхідні схеми і методики синтезу лінійних і сітчастих ПУ та напів-ВПС у присутності іммобілізованих та хімічно зв'язаних координаційних сполук металів, а також опис використаних фізичних та фізико-хімічних методів дослідження наведено у **Розділі 2** дисертації. В цій частині слід особливо відзначити **підрозділ 2.2**, в якому автор послідовно, у стилі окремого розділу монографії показує всі можливості методу ЕПР за різних варіантів його застосування у дослідженні тонких структурних особливостей металовмісних полімерних матеріалів. Завдяки такому розгляду, проведеному на високому науковому рівні, автор не тільки демонструє гарне володіння цим методом, але й посилює довіру до одержаних за його допомогою експериментальних даних.

Суто результативну частину дисертації відкривають фундаментальні дослідження стану ПУ систем різної топології (лінійних, сітчастих, напів-ВПС), сформованих під впливом іммобілізованих *in situ* координаційних сполук металів: ацетилацетонатів  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Co}^{3+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  та гетерополіядерних комплексів. Результати цих досліджень складають найбільший за об'ємом **Розділ 3**. Завдяки використанню парамагнітних зондів: ТЕМПО і етилацетоацетату міді,  $\text{Cu}(\text{eacac})_2$ , та методів ЕПР, електронної спектроскопії і квазіупругого розсіювання нейтронів

було одержано важливу інформацію щодо локальної сегментальної рухливості макроланцюгів в сформованих плівках ЛПУ, СПУ, напів-ВПС та координаційних вузлів зшивання. Показана також важлива роль таких факторів, як природа іону металу і розчинника (дихлорметану і ДМФА) та відносного вмісту координаційних сполук металів. Доведено вплив комплексоутворення метал-ПУ на стан самих координаційних сполук металів, зокрема, на силу їх зв'язування з лігандами.

Окремий блок у цьому розділі складають результати досліджень впливу координаційних сполук металів на структуру ПУ різної топології на ближньому та мікрогетерогенному рівнях, які були одержані методами широко- і малокутового розсіювання рентгенівських променів та оптичної і скануючої електронної мікроскопії. Була зафіксована структурна гетерогенність досліджених аморфних ПУ систем, яка і викликала динамічну неоднорідність даних полімер/металевих матеріалів. Крім того, в структурі деяких ПУ виявлено мікрокристалічні області, збагачені координаційними сполуками металів, у випадках їх високого вмісту в композиційних матеріалах. В кінці цього розділу представлені дуже цікаві дані досліджень впливу *in situ* введених координаційних сполук металів на діелектричні та електропровідні властивості ЛПУ та СПУ в залежності від природи металу, температури та розчинника. Вони виконувались методом динамічного релаксаційного аналізу і виявили ефект підвищення провідності металовмісних ПУ матеріалів.

Ідеологічно близькі дослідження впливу сполук металів, що зв'язані з макроланцюгами, на структуру і властивості сформованих різним чином ПУ описані у **Розділі 4** дисертації. В цих експериментах хімічно подібні, але різні за електронною будовою іони  $Ni^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$  і  $Zn^{2+}$  вводили у вузли зшивання СПУ за рахунок додавання до реакційної суміші діоксибензойної кислоти. Характеризування локальної сегментальної рухливості макроланцюгів у іонно-зшитих СПУ та стану іонів металів ( $Cu^{2+}$ ) у вузлах зшивання проводили методами ЕПР з використанням двох парамагнітних зондів: ТЕМПО і  $Cu(eacac)_2$ , електронної спектроскопії та шляхом моделювання структури вузла зшивання методами молекулярної і квантової механіки. В останньому випадку з використанням потенціалу Леннарта-Джонса в межах методу ММ2 оцінювали імовірну кінцеву будову вузла зшивання модельних комплексів дибензокраунетерів (ДБК) за участю

іонів  $\text{Cu}^{2+}$  у вигляді мідної солі диметилового етеру  $\alpha$ -резорцинової кислоти та тетрагонального Cu-вмісного фрагменту ланцюга СПУ. В результаті такого моделювання було одержано висновок про те, що в СПУ<sub>Cu-ДБК</sub> іон металу іммобілізований в середині циклу краун-етеру координаційними зв'язками з атомами кисню. Було підкреслено, що структуру таких вузлів можна розглядами як полімерний метало-катенанд. Другу частину цього розділу складають цікаві дані щодо впливу хімічного зв'язування координаційних центрів на поверхневі властивості і теплове старіння металовмісних ПУ. Вони були одержані методом Вільгельмі (шляхом визначення крайових кутів змочування) та ЕПР. Окрема увага в цих дослідженнях приділена характеру зв'язування сполуки металу з макроланцюгами ПУ. Було виявлено ефект витискання неполярної компоненти у зовнішню сферу утвореного кластеру за рахунок концентрування полярних груп ПУ навколо металовмісного координаційного центру. Таке структурування у разі зв'язаних з макроланцюгами іонів металу супроводжувалось капсулюванням іонів в об'ємі полімеру. У випадку введення в ПУ хімічно інертних комплексів металів спостерігалось підвищення поверхневого натягу системи, в той час, як сполука металу, що вводилась в сформований ПУ (при його набуханні), практично не впливала на його поверхневий натяг.

Останній **Розділ 5** дисертації представляє у повному обсязі вплив іммобілізованих координаційних сполук металів на люмінесцентні, термічні, теплофізичні, термомеханічні та механічні властивості металовмісних ПУ систем, який було встановлено за допомогою методів термогравіметричного аналізу, УФ спектроскопії, диференційної скануючої калориметрії, динамічного механічного аналізу, визначення міцності плівок на розрив.

Окремо слід виділити одержані в роботі **нові** результати, які мають, на мою думку, найбільше **наукове значення**.

- На основі проведених вперше систематичних досліджень механізму структуроутворення ПУ різної топології з іммобілізованими *in situ* координаційними сполуками металів показано, що такі полімери є мікрогетерогенними аморфними системами, в яких одночасно формуються наногетерогенності різної природи – органічні, що притаманні сегментованим ПУ, і металовмісні, утворені завдяки концентрації активних груп макроланцюгів

поблизу координаційних центрів певної симетрії. При цьому вирішальним фактором впливу на структуру і властивості ПУ різної топології є комплексоутворення з активними металевими модифікаторами і формування вузлів координаційного зшивання та відповідної сітки фізичних зв'язків.

- Симетрія координаційної сполуки суттєво впливає на структуроутворення металовмісних полімерів. Для ЛПУ і СПУ визначальним фактором є різниця просторової будови координаційних центрів, утворених дво- і тривалентними катіонами металів. У випадку напів-ВПС на механізм структуроутворення додатково впливають топологічні зачеплення і участь у комплексоутворенні з металами функціональних груп обох несумісних компонентів.
- Розкрито вплив гетерополіметалічних координаційних комплексів на формування ПУ систем. Показано, що він суттєво відрізняється від впливу моноіонних халатних сполук внаслідок незвичної координації іонів металів і одночасної дії координаційних центрів різної симетрії. Дійсно, збільшення кількості іонів у координаційних центрах викликає збільшення на 1-2 порядки розміру гетерогенностей і зростання на 2-3 порядки іонної провідності композитного матеріалу.
- Встановлено ефект обмеження рухливості координаційного центру структурування при його хімічному зв'язуванні. Це проявляється, по-перше, в залежності характеристик ПУ, що зшиті іонами двовалентних металів, від електронної конфігурації іона у вузлі зшивання, а по-друге, в особливостях фізичного старіння таких ПУ матеріалів, при якому хімічне оточення іонів металів зберігається.
- Яскравим проявом координування сполуками металів полярних активних груп полімеру став ефект зростання до 10 мН/м величини поверхневого натягу ПУ з хімічно нейтральним модифікатором та його зниження для іонно-зшитих або іонно-подовжених ПУ. Відзначено також зростання міцності ПУ на розрив, яке найбільше у випадку ЛПУ і зростає при збільшенні вмісту модифікатора.
- Розроблена унікальна методика використання системи парамагнітних зондів різної природи при дослідженні металовмісних полімерів методом ЕПР. За її використання вдається охарактеризувати стан парамагнітного модифікатора, міжмолекулярну взаємодію метал-полімер, динаміку сформованої структури та

ступень її гетерогенності.

Значним **практичним досягненням** цієї роботи є можливість прямого застосування встановлених закономірностей у формуванні ПУ систем з необхідним комплексом фізичних та фізико-хімічних властивостей. Зокрема, розроблені металовмісні ПУ з координаційними центрами структурування, утвореними кількома іонами металів зі спільними лігандами, можна використовувати як термостійкі еластичні мембрани з керованою протонною провідністю або як покриття, що здатні до дисипації електростатичного заряду. Також, люмінесцентно активні ЛПУ і СПУ з іммобілізованими координаційними комплексами європію і тербію є перспективними матеріалами для фотоніки.

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

- Нажаль, літературний огляд, хоча і демонструє гарне володіння автором сучасними ідеями і тенденціями в дослідженій області, містить відносно мало літературних джерел останнього десятиліття.
- В своїй дисертаційній роботі автор не досліджує вплив природи та будови сполук металів на швидкість формування сітки хімічних (ковалентних) та координаційних зв'язків в ЛПУ, СПУ та напів-ВПС, тому роль цього фактору впливу на кінцеву структуру і властивості сформованих матеріалів залишилась не з'ясованою. Разом з тим, у нещодавно захищеній дисертаційній роботі Гаголкіної З.О. показано, що координаційні сполуки окремих металів здатні суттєво прискорювати реакцію уретаноутворення, тобто здійснювати на неї каталітичний вплив. В результаті, постає закономірне питання, як буде впливати різна швидкість утворення хімічної сітки зв'язків на формування, розподіл та збереження сітки координаційних зв'язків типу *метал-полімер* в кінцевому ПУ матеріалі, а звідси і на його кінцеві фізичні та фізико-хімічні властивості? Нажаль, експериментальні та теоретичні (модельні) дослідження, представлені в роботі, не дають відповіді на це важливе питання. Між тим, хотілось б знати, що думає з цього приводу автор цієї роботи?
- Інтерпретація кривих ДСК на рис. 5.9 а, б, які представлені у вигляді температурних змін теплового потоку (Heat Flow), викликає значні сумніви. Замість обговорення переходів склування у вигляді чітко видних на рисунку стрибків теплового потоку (стрибків теплоємності), середина яких відповідає

температурі склування, автор пише на стор. 234 про якісь “екзотермічні максимуми, які ... і відповідають температурі склування гнучкої компоненти макроланцюга СПУ”. Разом з тим, дані табл. 5.5, де представлені параметри переходу склування за даними ДСК, кажуть про те, що значення  $T_{\text{поч}}$ ,  $T_{\text{кін}}$ ,  $T_c$  і  $\Delta T$  знайдені правильно. То як же автор насправді визначала параметри переходу склування?

- На рис. 5.9 а некоректними є також деякі значення температури на вісі абсцис, які не відповідають розмірності “градуси Кельвіна”.
- На рис. 4 автореферату поряд з позначенням хвильового числа на осі абсцис повинна стояти величина  $10^{-3}$  з від’ємним показником ступеню, а не 1000.

Зроблені зауваження є незначними і не впливають на високу оцінку даної роботи та її наукове і практичне значення. Дисертація і виконана, і написана на високому науковому рівні. Кожний її розділ містить гарний вступ, доречний теоретичний аналіз та чітко сформульоване заключення, яке винесено, навіть, в окремий підрозділ. Оцінюючи докторську дисертацію Козак Н.В. в цілому, слід відзначити продуктивність ідей і підходів автора та їх успішну реалізацію. Комплекс гарно підібраних і взаємно доповнюючих фізичних і фізико-хімічних методів дослідження робить одержані результати і висновки повністю **достовірними**. Робота має і високу **патентоспроможність**, яка лише частково реалізована у 2 оформлених патентах України на винахід. Отже, дана дисертаційна робота є важливим внеском в розвиток хімії і фізико-хімії полімерів, а також сучасних методів дослідження і сучасного матеріалознавства.

Головні результати, положення і висновки дисертації представлені у 41 публікації. Серед них: 36 статей у фахових виданнях, 2 розділи монографій, 2 патенти України на винахід та тези доповідей на багатьох українських та міжнародних наукових конференціях. Публікації та автореферат повністю відображають зміст дисертаційної роботи.

Вважаю, що дисертаційна робота Козак Наталії Віталіївни “Поліуретанові системи різної топології, сформовані у присутності координаційних сполук металів“ є завершеною науковою працею і за актуальністю та об’ємом досліджень, новизною результатів та їх науковим, теоретичним і практичним значенням, ступенем обґрунтованості розроблених наукових положень і висновків повністю

відповідає вимогам до докторських дисертацій, визначених «Порядком присудження наукових ступенів і присвоєння вченого звання старшого наукового співробітника», зокрема п.п. 10, 13, затвердженого постановою Кабінету Міністрів України № 567 від 24.07.2013 р., а її автор, Козак Наталія Віталіївна, заслуговує присвоєння наукового ступеня доктора 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 НАЧ  
КАРАУЛЬНА Н.В.  
27.05.2016

