

ВІДЗИВ

офіційного опонента на дисертаційну роботу **Самойленко Тетяни Федорівни** “УФ-отверднені одночасні епоксид-акрилатні взаємопроникні полімерні сітки”, представлену на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 02.00.06 - хімія високомолекулярних сполук

Майже сорок років тому вийшла класична монографія Ю.С. Ліпатова і Л.М. Сергєєвої «Взаємопроникні полімерні сітки», яка вплинула на наукові інтереси та дослідження багатьох науковців в той час, в тому числі і на наші у Львівському політехнічному інституті. Отримання полімерних композитів із різних, зазвичай термодинамічно несумісних, полімерів, в яких кожен полімер утворює свою власну сітку, в той час як обидві сітки пронизують одна одну, при цьому не утворюючи ковалентних зв'язків між собою, відкрило перспективний шлях поєднання у нових матеріалах властивостей кожного із полімерів, а часом досягнення нової їх якості, без втрати цих властивостей з часом, як у сумішах полімерів, навіть за присутності компатибілізаторів. Величезний інтерес, який виявляють до таких композитів, як вчені, так і промисловці, визначається незвичайним поєднанням різних за хімічною природою блоків, що надають таким матеріалам принципово новий комплекс властивостей. Можливі області використання структурованих композитів простягаються від медицини та біотехнологій до телекомунікаційних систем та складових фотоелементів нового покоління. Приємно, що наукові дослідження із отримання композитних матеріалів на основі взаємопроникних полімерних сіток продовжуються і досі не втратили своєї актуальності та наукового і практичного значення. Дослідження в роботах Т.Т. Алексєєвої, О.О. Бровка та інших показали, скільки ще наукових та експериментальних задач лишається невирішеними при цільовому отриманні полімерних композитів на основі взаємопроникних сіток та прогнозованого керування їх морфологією та фізико-механічними характеристиками. Причому, не лише природа та співвідношення функціональних полімерів, з яких складаються взаємопроникні сітки, а й методи їх отримання, які забезпечують можливості керування кінетичними параметрами утворення сіток із різних мономерів одночасно, є важливими чинниками, що визначають морфологію та властивості нових матеріалів. Тому завдання з отримання епоксид-акрилатних взаємопроникних сіток методом фотохімічної полімеризації епоксидних мономерів та диакрилату одночасно, ініційованої дією штучного або природного УФ- випромінювання, які вирішується в роботі, та дослідження, представлені у дисертаційній роботі Т.Ф. Самойленко, є **і актуальними, і практично значимими**. Не викликає сумнівів і новизна поставлених дисертантом амбітних цілей і задач, а також доцільність їх детального дослідження.

Після уважного та прискіпливого прочитання і аналізу дисертаційної роботи і автореферату, я спробував підсумувати основні свої враження про цю трудомістку роботу та її основні досягнення. На мою думку, Т. Ф. Самойленко в основному виконала поставлені завдання і досягла цілей роботи. Основні **наукові досягнення та новизна роботи** Т.Ф. Самойленко, добре викладені у висновках дисертації і загалом співпадають з моїми думками про роботу, полягають в наступному:

Дійсно, синтезовано нові композитні полімерні матеріали, які являють собою взаємопроникні стабільні епоксид-акрилатні ВПС на основі диметакрилату та епоксидів різної хімічної будови в результаті одночасної полімеризації епоксидів та акрилату, ініційованої штучним і природним УФ- випромінюванням. Цікавим, на мою думку, є дослідження

полімеризаційного утворення одночасно обох сіток як за механізмом катіонної, так і радикальної полімеризації в присутності ініціаторів для обох процесів. Важливим є встановлення факту взаємовпливу полімеризації різних компонентів на кінетичні параметри і катіонної і радикальної полімеризації. Так, епоксидна складова (при вмісті $\geq 50\%$) виступає ефективним бар'єром для дифузії кисню, забезпечуючи зниження інгібуючого впливу кисню на полімеризацію акрилату та можливість її проведення у кисневих умовах, а метакрилатна складова (при вмісті $\geq 50\%$) виступає сенсibilізатором полімеризації циклоаліфатичного та, особливо, аліфатичного епоксидів, збільшуючи ступінь перетворення епоксигруп останнього з 27,7 до 91,1%.

Безумовно, що при вирішенні цих задач, дисертант повинна була встановити кінетичні закономірності формування, які полягають у істотному взаємовпливі обох реакцій полімеризації. Важливим і цікавим є також вибір дисертантом, правда не завжди логічний та обґрунтований, системи фотоініціаторів та фотосенсibilізаторів з метою керування кінетичними параметрами процесів полімеризації. Встановлено, що для полімеризації епокси-акрилатних ВПС можливо ефективно використовувати один фотоініціатор ТСГФФС, здатний ініціювати полімеризацію як за катіонним, так і за вільнорадикальним механізмами і сприяти рівномірному утворенню складових ВПС, внаслідок вирівнювання швидкостей обох видів полімеризації. Це є важливим для керування морфологією ВПС та, відповідно, оптичними та фізико-механічними властивостями цільового композиту.

Новим і цікавим, для мене принаймні, було представлене в дисертаційній роботі дослідження полімеризації в природних умовах під дією сонячного випромінювання, що, очевидно, може стати практично значимим для використання. Виявлено ефективність використання сонця як джерела УФ-випромінювання для формування епокси-акрилатних ВПС. Доведено, що за допомогою сонячного світла можна полімеризувати композиції в різні пори року, а для підвищення швидкості та ступеня перетворення функційних груп доцільно використовувати такі фотосенсibilізатори.

Цікавим досягненням роботи вважаю розробку рецептур композицій з поєднання циклоаліфатичного й аліфатичного епоксидів у складі однієї епокси-акрилатної ВПС, що обумовило можливість забезпечення оптимальних показників твердості та ударостійкості зразків композитних матеріалів.

Найбільш цікавими та достатньо глибоко обґрунтованими видаються дослідження залежностей морфології епокси-акрилатних ВПС від хімічної природи її складових та умов утворення сіток, а також від використання фотосенсibilізатора НВК, який є одночасно комономером і при радикальному, і при катіонному механізмах утворення сіток. Встановлено, що його використання помітно впливає на фазову морфологію епокси-акрилатних ВПС, зокрема, зумовлює фазовий поділ однофазових систем на основі циклоаліфатичного епоксиду ВПС.

Ну і, безумовно, важливим результатом виконаних в роботі досліджень є встановлення, що композитні матеріали на основі ВПС є оптично прозорими, мають високу адгезію, термостійкість та стійкість до старіння, що свідчить про можливість їх практичного застосування як захисних покриттів. На жаль, однак, їх практичне застосування в дисертаційній роботі практично не висвітлене.

Підсумовуючи цю частину аналізу дисертаційної роботи Т.Ф. Самойленко, можна зробити більш детальні висновки про наукову новизну та значимість роботи:

- Створено методи отримання композитних матеріалів типу взаємопроникні сітки на основі аліфатичних та циклічних епоксидних смол різної структури та молекулярної

маси, що дає можливість контролювати фізико-механічні властивості отриманих композитів;

- Встановлено оптимальні умови проведення фотохімічного ініціювання при утворенні композиту, при використанні як джерела опромінювання (УФ-джерела) денного світла, і визначено умови проведення такого процесу в різні пори року;
- Встановлено взаємний вплив паралельних реакцій утворення полімерів, що формують взаємопроникну сітку (*полімер-полімерний композит*), а саме сенсibiliзуючу дію вільно-радикального процесу полімеризації акрилату на процес катіонної полімеризації аліфатичної епоксидної смоли, і показано, що цей процес не залежить від інтенсивності УФ-випромінювання;
- Виявлено чинники, які впливають на морфологію та властивості взаємопроникних сіток, а саме аеробні або анаеробні умови проведення процесу полімеризації, наявність в системі фотосенсибілізатору N-вінілкарбазолу.

Практична цінність роботи полягає в тому, що:

- 1) Створено методики отримання оптично-прозорих композитів – взаємопроникних сіток, які можна формувати *insitu* під дією УФ-опромінювання, зокрема, під дією сонячного світла;
- 2) Встановлено основні чинники, які визначають параметри сітки, тобто морфологію композиту, а, відповідно, його оптичні та фізико-механічні властивості.

Розроблені методики отримання композитів можуть мати практичне застосування в радіоелектроніці, при створенні та ремонті фоточутливих елементів, автомобільній промисловості та будівництві.

Дисертаційна робота складається з вступу, чотирьох розділів, загальних висновків до роботи та списку використаних джерел. Робота викладена на 151 сторінці друкованого тексту (134 сторінки основного тексту), містить 42 рисунки та 26 таблиць, список літератури містить 160 джерел.

У **Вступі** наведено представлення актуальності, мета і задачі дослідження, їх наукова новизна та практичне значення роботи.

У **першому розділі** представлений цікавий та вичерпний аналіз огляду зарубіжної та вітчизняної літератури за темою дисертації, він містить 108 посилань. В розділі розглянуто загальні принципи фотохімічного ініціювання та закономірності фотополімеризації акрилатів за вільно-радикальним механізмом і епоксидів – за катіонним, а також їх сумісної полімеризації у епокси-акрилатних системах, детально проаналізовано особливості тверднення епокси-акрилатних сумішей під дією штучного та природного УФ-випромінювання. На підставі поданих матеріалів в заключній частині огляду дисертант намітила цілі і завдання власного дослідження.

У **другому розділі** розглядаються методичні питання експерименту. Автор досить докладно описує застосовані ним методи. Детальний опис процесів отримання композитів та їх аналізу не залишає сумніву в тому, що автор особисто брав участь у всіх дослідженнях і добре розбирається у викладеному матеріалі. Достовірність результатів не викликає сумнівів, оскільки для характеристики процесу синтезу та властивостей отриманих композитів автором використані сучасні фізико-хімічні методи аналізу, яким, як видно із наступних розділів, автор в основному добре володіє.

Третій розділ присвячено вивченню кінетичних особливостей процесу отримання методом фотоотвердіння епокси-акрилатних взаємопроникних полімерних сіток на основі диметакрилату і епоксидів різної хімічної природи (аліфатичних, циклоаліфатичних і

діанових смол). Як джерело опромінення порівнювали УФ-лампи різної інтенсивності і сонячне світло. В цьому розділі детально розглянуто закономірності кінетики, фазової морфології і властивостей отриманих композитів. Автором показано, що суміш солей триарилсульфонія гексафлуорфосфату, відома як ефективний катіонний фотоініціатор, здатна ініціювати катіонні і вільно-радикальні процеси полімеризаційного утворення сіток одночасно. Кінетичні дослідження показали, що додавання вільно-радикального фотоініціатора є непотрібним для даних систем через зниження конверсії епоксидних груп. У той же час, присутність епоксидної компоненти знижує ефект інгібування киснем повітря полімеризації за вільно-радикальним механізмом, а присутність акрилату - сенсibiliзує полімеризацію аліфатичних і циклоаліфатичних епоксидів за катіонним механізмом. Також автором встановлено, що ступінь конверсії епоксидних груп у взаємопроникних сітках є меншим, ніж при затвердінні чистої епоксидної смоли, однак цей показник може бути збільшений за рахунок теплової пост-полімеризації УФ-опромінених зразків через температурну чутливість катіонної полімеризації.

Вивчення кінетики полімеризації в природних умовах навколишнього середовища показало, що для ефективного затвердіння даних систем як джерело УФ-випромінювання може бути використане сонячне світло. Конверсія різних функціональних груп в усіх досліджених композитах, які були отримані при опроміненні сонячним світлом, незважаючи на його меншу інтенсивність, виявилася вищою, ніж конверсія цих же груп при використанні як джерела опромінення стандартної УФ-лампи. Цей факт автор пояснює двома причинами: нагріванням зразка сонячним випромінюванням і шириною та безперервністю спектру сонячного випромінювання. Автором проведена цікава робота з вивчення процесу утворення епокси-акрилатних композитів в різні пори року, навіть взимку. З метою підвищення ступеня конверсії функціональних груп в прохолодну похмуру погоду, при якій знижується сприятливий температурний ефект і інтенсивність УФ-випромінювання, автором пропонується використовувати фотосенсибілізатори.

У **четвертому розділі**, найбільш цікавому, на мою думку, наведено результати дослідження фазової морфології та властивостей епокси-акрилатних композитів. Проведені дослідження показали, що умови проведення реакції (аеробні або анаеробні) суттєво впливають на фазову морфологію і властивості взаємопроникних сіток. Отримані у безкисневих умовах композити є однофазовими, а у кисневих – фазовоподіленими. Встановлено, що додавання N-вінілкарбазолу, як фотосенсибілізатора, татригліцидилового естеру поліоксипропілентріолу і бутилметакрилату, як модифікаторів, для зниження крихкості композитів на основі циклоаліфатичного епоксиду обумовлюють утворення фазово розділених композитів, однак, як стверджує автор, вони лишаються оптично прозорими. Дослідженнями встановлено поліпшення властивостей епокси-акрилатних взаємопроникних сіток, а саме збільшення стійкості до термоокиснювальної деструкції та зменшення швидкості старіння полімерів у порівнянні з аналогічними показниками вихідних полімерних компонентів цих композитів.

Таким чином, дисертація є багатоплановим дослідженням, в ній міститься відомості від постановки актуального завдання до практичної реалізації результатів роботи.

Незважаючи на загальну позитивну оцінку дисертації, слід зазначити, що вона не позбавлена недоліків. При аналізі представлених матеріалів, з'явилися питання, на які необхідно отримати додаткові відповіді, а також по дисертації є наступні зауваження:

- 1) На мою думку, дисертаційна робота є невдало структурованою – в розділах, де обговорюються результати експериментальних досліджень, приводиться надмірне звертання

на літературні джерела як на пояснення чи підтвердження отриманих автором результатів. Чи не варто було їх приводити у першому розділі, в якому аналізуються літературні джерела? Мені здається, що в розділах, присвячених обговоренню Ваших експериментальних результатів, треба більше наводити свої пояснення і міркування, а не посилалися весь час на літературні дані. Знов таки в розділах, в яких обговорюються експериментальні результати досліджень, зустрічається багато описів методик, які мали би бути поміщені у другому розділі. Невдалим є, знов таки, на мою думку, розташування кінетичних досліджень у 3-му розділі – дисертант спочатку розглядає кінетику полімеризації, досліджену ІЧ-спектроскопічним методом, потім методом лазерної інтерферометрії, потім наводить результати визначення гель-фракції ВПС. Чи не варто було би розглядати їх одночасно, що дозволило би краще порівняти ті ж самі результати, отримані різними методами, і зробити висновки про їхню кореляцію?

- 2) В методиках досліджень (другий розділ) абсолютно зайвим є опис фундаментальних основ ІЧ- спектроскопії (ст.49). Це не лабораторна студентська робота. Навпаки для Вашої роботи надзвичайно важливою була би статистична обробка експериментальних результатів, визначення похибок експерименту і таке інше. А в методиці дослідження кінетики методом лазерної інтерферометрії не вистачає інформації про те, як Ви визначали коефіцієнт контракції. Чи це була відносна величина?
- 3) В схемі фотоініційованої полімеризації епоксиду (автореферат, ст.6), очевидно, замісник Y мав би бути в кожній ланці, а не як кінцевий атом. Неправильно представлено також схему утворення сітки в результаті полімеризації диметакрилату (дисертація, ст. 66).
- 4) Я так і не зрозумів із всього прочитаного в дисертації, який все ж таки механізм сенсibiliзуючої дії макрорадикалів, утворених при полімеризації саме диакрилату, на катіонну полімеризацію епоксидів. Чому він не є властивим для інших радикалоутворюючих речовин? І чому не спостерігається для всіх епоксидів? Можливо, дисертант внесе ясність в це питання зараз.
- 5) Дослідження конверсії епоксидних груп в результаті полімеризації, для якого використовували смуги поглинання в ІЧ- спектрах в області «відбитків пальців», мабуть, не є достатньо коректним, тим більш, що це погано погоджується з дослідженнями, виконаними, наприклад, за методом лазерної інтерферометрії. Чи не можете Ви пояснити методику дослідження ступеню перетворення подвійних зв'язків методом ІЧ – спектроскопії за 30-60сек? Яка похибка експерименту? Чи рахували Ви відхилення та відтворюваність експериментальних даних?
- 6) Є в роботі достатня кількість неточностей і протиріч – наприклад, на ст.69 написано, що «...аналіз початкової стадії полімеризації епоксидної складової дещо утруднений через накладання смуг поглинання епоксидних груп (803 см^{-1}) і подвійних зв'язків (815 см^{-1})». В той же час Ви досліджуєте кінетику полімеризації саме на початковій стадії за ІЧ-спектрами рис.3.6? Чи, наприклад, на ст. 70 – «Отримані результати свідчать про суттєві відмінності у реакційній здатності функційних груп різної природи». Як можна взагалі порівнювати реакційну здатність функційних груп різної природи між собою? Розраховані Вами, очевидно, ефективні константи швидкостей полімеризації мають бути вказані з розмірностями.

Але незважаючи на всі ці зауваження, хотів би зауважити, що робота мені сподобалась і я з цікавістю прискіпливо її прочитав. Вказані зауваження не є принциповими і тому не впливають на загальну позитивну оцінку роботи Самойленко Тетяни Федорівни. Основні

положення і висновки дисертації достатньо аргументовані і обґрунтовані, їхня достовірність підтверджена експериментальними даними, які одержані із застосуванням сучасних хімічних та фізико-хімічних методів. В авторефераті та опублікованих роботах відображені основні результати досліджень. Публікації відповідають вимогам, що висуваються до кандидатських дисертацій. Робота виконана на високому науковому та експериментальному рівні.

Вважаю, що робота за широтою поставлених задач і об'ємом експериментальних досліджень, проведених на сучасному рівні, а також за своєю результативністю відповідає вимогам до кандидатських дисертацій «Порядку присудження наукових ступенів і присвоєння вченого звання старшого наукового співробітника», затвердженого постановою Кабінету Міністрів України від 24 липня 2013 року № 567, зокрема п.9-14, а Самойленко Тетяна Федорівна заслуговує присудження наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 02.00.06 - хімія високомолекулярних сполук.

Офіційний опонент
доктор хімічних наук,
провідний науковий співробітник
кафедри органічної хімії
Національного університету
«Львівська політехніка»



О.С.Заїченко

Підпис д.х.н., п.н.с. Заїченка О.С. засвідчує
Вчений секретар Національного університету
«Львівська політехніка»




Р.Б.Брилинський