

ВІДГУК 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

Сьогоднішній динамічний розвиток сучасного промислового і приватного виробництва потребує кардинальної зміни підходів до наукових розробок в області полімерних композиційних матеріалів та функціональних покриттів, їх більшого наближення до умов практичного застосування, а в ряді випадків і прямого використання природних факторів, перш за все, сонячної енергії для створення таких матеріалів. Від дослідників такий шлях вимагає не тільки гарного володіння теоретичними і практичними основами відповідної області полімерної хімії, але й планування та проведення фундаментальних досліджень процесів утворення композиційних матеріалів в штучно створених і природних умовах. Такий сучасний, **актуальний** і багатообіцяючий підхід реалізовано і в представленій дисертаційній роботі Самойленко Т.Ф., **головна мета** якої полягала у створенні перспективних композиційних матеріалів - одночасних епоксид-акрилатних взаємопроникних полімерних сіток (ВПС) шляхом фотоотверднення під дією штучного та природного УФ випромінювання і встановлення кореляції між процесами формування, структурою і властивостями ВПС. Можна одразу відзначити, що ця робота стала гідним продовженням і розвитком багаторічних досліджень Інституту хімії високомолекулярних сполук НАН України в області створення ВПС.

Дисертацію відкриває змістовний і доповнений історичним екскурсом **Вступ** і різноплановий **літературний огляд (Розділ 1)**, в якому систематизовано і обговорено найбільш важливі аспекти майбутньої роботи. Це, перш за все, фотохімічне ініціювання полімеризації з використанням різних джерел випромінювання та його застосування у полімеризації акрилатів та епоксидних смол за вільнорадикальним та катіонним

механізмами. В цій частині зібрана також відома інформація про полімеризацію акрилатів та епоксидів під дією сонячного світла. Далі автор з демонстрацією гарного знання літератури розглядає будову і властивості УФ отверднених епоси-акрилатних полімерних матеріалів: кополімерів та ВПС, причому серед останніх особливо виділяє властивості і методи формування одночасних епоси-акрилатних ВПС, яким власне і присвячена дисертаційна робота. Літературна частина завершується чітким формулюванням мети роботи і методології подальших досліджень.

Основні характеристики і структурні формули використаних в роботі компонентів ВПС: епоксидів, діанових сполук, диакрилатів, ініціаторів фотополімеризації та додаткових добавок, в тому числі, сенсibilізаторів катіонної полімеризації, надані в **Розділі 2** дисертації. Автор окремо перевіряв кількість епоксидних груп у вихідних епоксидних компонентах і визначив спектральні властивості фотосенсibilізаторів. Цей розділ містить також детальний опис методології формування ВПС в умовах штучного і природного УФ опромінення, а також широкого кола сучасних фізичних і фізико-хімічних методів дослідження, які були використані для характеризувати властивостей утворених ВПС. Хоча в цілому цей розділ послідовно і ясно написаний, але в окремих випадках містить не всю необхідну інформацію. Зокрема, в таблиці 2.3 було б доцільно вказати одразу використаний в кожному процесі фотоініціатор та його вміст у композиції.

Безумовною заслугою і творчою вдачею автора є ретельні кінетичні дослідження процесів формування епоси-акрилатних ВПС різного складу та співвідношення компонентів в кисневих та безкисневих умовах під дією штучного і сонячного УФ випромінювання, які представлені в **Розділі 3** дисертації. За допомогою нетривіального ІЧ-спектроскопічного методу порушеного повного внутрішнього відбиття та вдало підібраних смуг коливань, що дозволяли контролювати ступені перетворення (α) окремо епоксидної і акрилатної складової, було встановлено основні закономірності цих процесів та проведено їх цілеспрямоване коригування з метою

отримання найкращих фізико-хімічних властивостей одержаних покриттів. Для цього варіювали природу та відносний вміст ініціатору, а також багатьох інших добавок, в тому числі і фотосенсибілізаторів (ІТК та НВК). Фактично, саме ІЧ-спектроскопічні дослідження стали визначальними в даній дисертаційній роботі. І хоча для вивчення кінетики фотополімеризації було застосовано також і другий метод лазерної інтерферометрії, проте він вже не дав такі вражаючі результати, а лише підтвердив деякі основні висновки, одержані методом ІЧ спектроскопії, зокрема, найвищу та найнижчу швидкості тверднення чистих компонентів: диметакрилату ТЕГДМ та епоксиду УП-650Д, відповідно.

Широкий комплекс фізико-хімічних досліджень отриманих ВПС для визначення їх ударної та термічної стійкості, твердості, адгезії, прозорості та старіння в залежності від складу і умов формування представлено в **Розділі 4** дисертації. Тут вдало поєднані методи динамічного механічного та термогравіметричного аналізу, визначення міцності при ударі та твердості за олівцевою шкалою, а також методи світлової та скануючої електронної мікроскопії, рефрактометрії, світлопропускання, золь-гель аналізу, прискореного старіння у кліматичній камері та оцінки величини адгезії до різних поверхонь, таких як скло, сталь, кремній, алюміній. Таким чином, автор отримав цілий набір важливих фізико-хімічних і функціональних параметрів фотоотверднених епоси-акрилатних ВПС і провів чітку кореляцію між процесами їх утворення, фазовою морфологією і властивостями.

Серед численних досягнень даної дисертаційної роботи слід особливо відзначити наступні результати, які містять багато елементів **новизни** і мають найбільше **наукове значення**:

- Шляхом фундаментальних досліджень кінетики одночасної фотополімеризації епоксидного і метакрилатного компонентів у складі ВПС з використанням єдиного ініціатора (ТСГФФС) вільнорадикального та катіонного процесів переконливо доведено факт існування значного взаємного впливу обох реакцій полімеризації. Показано, що присутність у

композиції і полімеризація за катіонним механізмом епоксидної складової позитивно впливала на розвиток радикальної полімеризації метакрилатної компоненти, оскільки знижувала інгібуючу дію кисню і давала можливість проводити процес отверднення на повітрі. Одночасно, наявність метакрилатної складової при вмісті у композиції $\geq 50\%$ та її полімеризація за радикальним механізмом здійснювала сенсibilізуючий вплив на катіонну полімеризацію епоксидів і, таким чином, різко підвищувала ступень перетворення епоксигруп в сформованих ВПС.

- Доведена можливість одержання одночасних епокси-акрилатних ВПС різної хімічної будови та з необхідним комплексом фізико-хімічних властивостей в природних умовах під дією сонячного світла. Крім того, виявлено основні фактори керування процесом формування таких композиційних матеріалів в різні пори року, зокрема, варіювання природи і складу епоксидної складової та введення фотосенсibilізаторів, таких як ІТК та НВК.

- Встановлено, що хімічна природа епоксидної складової (аліфатична, циклоаліфатична і діанова), умови формування ВПС (кисневі або безкисневі) та добавки фотосенсibilізаторів суттєво впливають на фазову морфологію кінцевих покриттів. Найбільш однорідну однофазову структуру продемонстрували ВПС за участю циклоаліфатичного пероксиду УП-650Т без добавок сенсibilізаторів. Введення останніх викликало фазовий поділ навіть в структурі ВПС, утворених на основі УП-650Т. Тим не менш, незважаючи на мікрофазове розділення, всі одержані ВПС зберігали високу оптичну прозорість і мали гарні експлуатаційні характеристики: високу адгезію, термічну стійкість та стійкість до старіння.

- Показано, що поєднання у складі епокси-акрилатних ВПС циклоаліфатичного (УП-650Т) та аліфатичного (УП-650Д) епоксидів у співвідношенні 1:1 та при вмісті метакрилатної складової 50 % забезпечує найкращі показники твердості та ударостійкості кінцевих матеріалів.

Значне **практичне досягнення** цієї роботи полягає в розробці реального шляху отримання прозорих захисних покриттів на основі одночасних епокси-акрилатних ВПС не тільки в спеціально виділених приміщеннях, але й в природних умовах, причому в різні пори року. Це відкриває нові можливості використання таких композиційних матеріалів для термінового ремонту пошкоджених захисних покриттів на різних поверхнях, і перш за все, на панелях сонячних батарей.

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

- Добре відомо, що для проведення коректного кількісного аналізу ІЧ спектрів необхідно використовувати тільки валентні коливання (“stretching bands”) окремих хімічних груп, а не їх деформаційні коливання, положення та інтенсивність яких залежать в значній мірі від конформації (макро)молекули або її фрагменту. З такої точки зору, позиція автора щодо використання для моніторингу змін у кількості епоксидних груп смуги, як він вважав, деформаційних δ_{C-O-C} коливань замість вказаних у спектрі асиметричних і симетричних валентних $\nu_{C-O-C_{as}}$ та ν_{C-O-C_s} коливань викликає подив.
- На щастя, автор помилився у віднесенні смуг $\sim 910-916\text{ см}^{-1}$ та $\sim 803\text{ см}^{-1}$ до деформаційних коливань оксиранового циклу, приєднаного до аліфатичної частини молекули та сполученого з циклогексановим фрагментом, відповідно. Річ у тім, що в сучасних ІЧ спектроскопічних джерелах, присвячених епоксидам та етерам, і літературі кінця минулого століття існують багато помилок і розходжень у віднесенні окремих смуг C-O і C-O-C коливань. Проте, сьогодні більшість джерел чітко вказує на наявність двох смуг валентних: симетричних (ν_{C-O-C_s}) та асиметричних ($\nu_{C-O-C_{as}}$) коливань оксиранового циклу, зв'язаного з аліфатичною частиною молекули, при ~ 1250 та $\sim 915\text{ см}^{-1}$ і однієї смуги деформаційного коливання (δ_{C-O-C}) з найнижчою інтенсивністю в області $865-785\text{ см}^{-1}$. Те, що остання смуга в спектрах УП-650Д та його композицій має більшу інтенсивність, ніж смуга $\sim 915\text{ см}^{-1}$, може бути пояснено наявністю в цій області також

смуги ν_{C-O-C_s} коливань етерних груп. У випадку оксиранового циклу, сполученого з циклогексановим фрагментом, характеристична смуга $\sim 915 \text{ см}^{-1}$ зміщується до $\sim 790 \text{ см}^{-1}$.

- В сучасній літературі, присвяченій композиційним матеріалам на основі епоксидів, відзначається, що для коректного використання смуги $\sim 915 \text{ см}^{-1}$ для моніторингу кількості нерозкритих оксиранових циклів (приєднаних до аліфатичних ділянок молекул) в процесі формування матеріалів необхідно спочатку визначати калібровочний графік, що зв'язує інтегральну інтенсивність вказаної смуги з кількістю таких циклів на шляху світла, тобто перевіряти справедливість відомого закону Бера в конкретній системі. Нажаль, такий калібровочний графік в даній роботі відсутній. Більш того, взагалі не сказано, який параметр конкретних характеристичних смуг коливань в ІЧ спектрах: амплітуду чи інтегральну інтенсивність використовував автор, розраховуючи ступень перетворення тих чи інших груп.
- Існують деякі недоліки і в оформленні дисертації. Зокрема, в підписах до рисунків, представлених в Розділі 3, не вказаний конкретний ініціатор полімеризації в кожній системі та його вміст, що разом з відсутністю таких даних в Розділі 2 (в таблиці 2.3) суттєво ускладнює сприйняття і аналіз експериментальних даних.

Зроблені вище зауваження мають рекомендаційний характер і спрямовані лише на подальший розвиток цієї гарної роботи, яка виконана і написана на високому науковому рівні. Якщо ж перейти до загальної оцінки, то можна констатувати, що дисертаційна робота Самойленко Т.Ф. демонструє плідні ідеї, систематичні добре продумані та якісно виконані експериментальні дослідження, **достовірні** результати і висновки, нарешті, широкі перспективи практичного використання розроблених ВПС. Остання позиція підкріплена вже оформленим патентом України на винахід. Таким чином, не має ніяких сумнівів, що дана робота є серйозним внеском в

розвиток хімії високомолекулярних сполук, а також сучасних технологій одержання нових композиційних полімерних матеріалів.

Результати дисертації відображені в багатьох наукових публікаціях, серед яких: 7 статей у наукових фахових (вітчизняних і міжнародних) виданнях, 1 патент України на винахід та 12 тез доповідей на Українських і міжнародних конференціях. Публікації і автореферат повністю відображають зміст дисертаційної роботи.

Вважаю, що дисертаційна робота Самойленко Т.Ф. “УФ-отверднені одночасні епоси-акрилатні взаємопроникні полімерні сітки” 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 п.п. 9, 11, 12, 13 «Порядку присудження наукових ступенів», затвердженого постановою КМУ № 567 від 24.07.2013 р. (зі змінами, внесеними згідно з Постановами КМУ № 656 від 19.08.2015 р. та № 1159 від 30.12.2015 р.), а її автор, Самойленко Тетяна Федорівна, заслуговує присудження 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 НА
28.04.2016

