

ВІДГУК

офіційного опонента на дисертаційну роботу Наталії Віталіївни Козак «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

Значний інтерес до дослідження металовмісних полімерів зумовлений не тільки широким використанням таких систем, але й тим, що колективні взаємодії *in situ* за участю іонів металів можуть мати вирішальний вплив на структуроутворення та властивості полімерних тіл. Зокрема, здатність сітки фізичних зв'язків легко перебудовуватися під дією зовнішніх факторів значною мірою впливає на фізико-механічні властивості полімерів та відгук системи на зовнішні впливи. Відповідно, не викликають сумнівів **актуальність і практична значимість** дисертаційної роботи Наталії Віталіївни Козак, що присвячена встановленню закономірностей (механізму) впливу міжмолекулярної взаємодії «сполука металу – макромолекула» на структуру та макроскопічні характеристики полімерів різної топології - лінійні, зшиті та напів-взаємопроникні сітки (напів-ВПС), сформовані присутності координаційних сполук металів..

Актуальність цієї роботи підтверджується і тим, що вона виконувалась у відповідності до планів науково-дослідних робіт ІХВС НАН України: «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. Автор була відповідальним виконавцем та виконавцем окремих розділів цих робіт.

Наукова новизна одержаних результатів полягає, зокрема, в тому що в ній:

- В результаті проведеного вперше систематичного дослідження структуроутворення аморфних поліуретанів різної топологічної будови (лінійні, зшиті, напів-ВПС) з іммобілізованими *in situ* координаційними комплексами перехідних металів виявлено, що при збереженні характерної для сегментованих поліуретанів аморфної будови, у металовмісних системах спостерігається прояв додаткових рівнів ближнього впорядкування.
- Новим результатом є також виявлена залежність динаміки макроланцюгів, мікрогетерогенної будови, та релаксаційних властивостей лінійних і зшитих полімерів від електронної конфігурації іона металу, симетрії та кількості іонних центрів у металовмісних центрах структурування.
- Переконаливо виглядає запропонований автором порівняльний аналіз структури лінійних полімерів (містять лише координаційні вузли), зшитих систем (містять хімічні та координаційні вузли) та напів-ВПС (мають додатково топологічні зачеплення).
- Для комплексної діагностики полімерів, наноструктурованих координаційними сполуками металів, обґрунтовано методику використання системи парамагнітних зондів (пмз) різної природи методом ЕПР: ступеню гетерогенності системи і обертальної дифузії нітроксильного пмз в ній, стану парамагнітного іона модифікатора, а також характеру комплексоутворення «координаційна сполука - полімер» з допомогою нових.
- Експериментально зафіксовано утворення просторової сітки фізичних зв'язків у металовмісному поліуретані внаслідок формування вузлів координаційного зшивання.
- Показано вплив обмеження рухливості сполуки металу внаслідок ковалентного зв'язування з макроланцюгом на поверхневі властивості, відгук на теплову обробку та релаксацію властивостей металовмісних систем з часом.

Практична цінність роботи полягає в тому, що її результати можуть бути використані як основа для розробки нових наноструктурованих металовмісних

полімерів шляхом введення в систему координаційних центрів комплексоутворення для модифікування структури полімеру. Так, знайдені закономірності міжмолекулярної взаємодії координаційних модифікаторів з компонентами полімерних сумішей дозволяють прогнозувати ефективність їх металохелатних компатибілізаторів. Більше того, металовмісні поліуретани з координаційними центрами структурування, утвореними кількома іонами перехідних металів зі спільними органічними лігандами, можуть бути використані як термостійкі еластичні мембрани з регульованою протонною провідністю напівпровідникового рівня або як покриття, здатні до дисипації електростатичного заряду. В свою чергу, люмінесцентно активні зшиті та лінійні поліуретани, з іммобілізованими координаційними комплексами європію, тербію або кобальт-залізовмісним гетерополядерним комплексом є перспективними матеріалами для фотоніки.

Структурно дисертація складається зі вступу, 5 розділів, висновків та списку використаної літератури (316 посилань), що викладені на 299 сторінках комп'ютерного тексту.

У *першому розділі* подано огляд літературних джерел розглянуто стан досліджень комплексоутворення іонів 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. Зроблено висновки щодо мети і задач, поставлених у роботі, які полягали у встановленні закономірностей впливу процесів комплексоутворення координаційних сполук металів з функційними групами полімеру *in situ* на мікрогетерогенну структуру та макроскопічні характеристики полімерів різної топологічної складності.

Відповідно, у *другому розділі* було здійснено вибір системи об'єктів дослідження, представлено опис реакційного формування металовмісних і немодифікованих поліуретанових систем, охарактеризовано методи дослідження, і обґрунтовано межі їх застосування.

Третій розділ присвячено дослідженню комплексоутворення «сполука металу – функційні групи полімеру», гетерогенності та молекулярної динаміки поліуретанів,

сформованих у присутності малих добавок координаційних комплексів металів різної електронної будови або складу, не зв'язаних хімічно з макроланцюгом.

При аналізі комплексоутворення модифікатора методом ЕПР та динаміки низькомолекулярних зондів методами квазіпружного розсіювання нейтронів та ЕПР зафіксовано утворення просторової сітки фізичних зв'язків у металовмісному поліуретані внаслідок формування вузлів координаційного зшивання. З використанням рентгенодифракційних даних подано аналіз структурування поліуретанових систем, сформованих у присутності моно- або гетерополіядерних хелатних координаційних комплексів металів (Cu^{2+} , Ni^{2+} , Co^{3+} , Cr^{3+} , Cd^{2+}). У таких полімерах виявлено додаткі рівні ближнього впорядкування, зумовлених формуванням нанорозмірних структур різної природи, та показано, що їх структуроутворення суттєво залежить від кількості іонів у металовмісних центрах структурування та симетрії металовмісної компоненти. Характер обертальної дифузії нітроксильного парамагнітного зонда у поліуретанових сітках, модифікованих хелатними сполуками металів різної валентності корелює з рентгенодифракційними даними для цих полімерів.

Принципово новим результатом є вплив кількості іонів у металовмісних центрах структурування на діелектричну релаксацію поліуретанів: введення 1 % мас. полігетероядерних сполук металів супроводжується зростанням рухливості макроланцюгів та провідності при постійному струмі до 3 порядків. Базуючись на зростанні рівнів останньої з температурою та враховуючи іммобілізацію іонів металу у полімері, автором зроблене припущення про протонну природу такої провідності за міграційним механізмом.

У четвертому розділі показано, що хімічне зв'язування координаційного комплексу з макроланцюгом значно знижує рухливість металовмісних центрів структурування полімеру, однак здатність іона металу до додаткового комплексоутворення і формування макролігандних комплексів певної просторової симетрії залишається одним з вирішальних факторів впливу *in situ* на властивості і структуру таких полімерів. Для іонно-зшитих і іонно-подовжених полімерів, зміна електронної конфігурації іона металу у вузлі знаходить відображення в зміні часу кореляції нітроксильного радикалу та електронно-спінових характеристик іонного комплексного зонда. Порівняння характеристик таких полімерів з характеристиками модельної системи, в якій іон металу ізольований від взаємодії з полімером

макроциклом (добензол8-краун-6) демонструє, що за рахунок екранування координаційної взаємодії іона $\text{Cu}(2+)$ з ПУ ланцюгами відбувається стабілізація вузла зшивання щодо теплової обробки.

Для опису зміни умов формування поверхні поліуретанів та величини $\gamma_{\text{т}}$ у присутності сполук металів за рахунок комплексоутворення між ними і різними донорними групами полімеру запропоновано пояснення про концентрування полярних груп полімеру в околі сполуки металу та формування неполярних „оболонки” навколо таких центрів. Це дозволило зрозуміти суттєве зростання величини поверхневого натягу „металонаповнених” ПУ та зниження цієї величини для іонно-зшитих або іонно-подовжених ПУ, практично незалежно від кількості введених іонів металу.

На основі результатів ЕПР, даних з дослідження в'язкопружної поведінки поліуретанів методом ДМС та вивчення величини поверхневого натягу ($\gamma_{\text{т}}$) металовмісних полімерів у процесі фізичного старіння виявлено збільшення з часом рухливості гнучкої компоненти металонаповнених ПУ, та іонно-зшитих і іонно-подовжених ПУ. За відсутності ковалентного зв'язування іонів металу з макроланцюгом цей процес супроводжується зміною у часі міжмолекулярних взаємодій за участю іонів металів. Для систем, в яких іон металу і хімічно, і координаційно зв'язаний із полімерною матрицею, хімічне оточення іонів металу при старінні зберігається, однак відбувається спотворення його геометрії за рахунок зрослої рухливості полімерної матриці.

У н'ятому розділі охарактеризовано вплив координаційних сполук металів та топології поліуретанів на термічні, теплофізичні, термомеханічні, міцнісні, люмінесцентні властивості поліуретанів.

Описано особливості електронної будови, координаційний стан і електронні параметри комплексів металів - низькомолекулярних прекурсорів для формування металовмісних полімерних систем, які дозволяють адекватно оцінювати взаємний вплив координаційної сполуки металу та полімерної матриці.

Обґрунтованість і достовірність наукових положень і висновків дисертації базується на детальному аналізі сучасних літературних даних так використанні ідей і експериментальних результатів дисертанта, отриманих за допомогою сучасних методів досліджень, зокрема, комплексної ЕПР-діагностики

металовмісних поліуретанів, рентгенівської дифракції, діелектричного релаксаційного аналізу, електронної мікроскопії, термогравіметрії та ін., а також з результатами моделювання будови та розмірів металовмісних центрів структурування методами молекулярної механіки і молекулярних орбіталей.

Наукові публікації та автореферат досить повно відображають зміст дисертації, основні наукові результати якої опубліковані у фахових міжнародних та вітчизняних журналах, 2 розділах у монографіях, захищені 2 патентами та доповідались на міжнародних і вітчизняних конференціях.

Разом з тим, до тексту дисертації є зауваження:

1. Робота значно виграла б, якби вдалося розділити ефекти жорсткої іммобілізації металовмісного модифікатора в полімерній матриці і його фіксації за рахунок утворення донорно-акцепторних та інших міжмолекулярних зв'язків з функціональними групами поліуретану. Цього можна було б досягти проведенням спектральних досліджень розчинів лінійного поліуретану або відповідної моделі з такими модифікаторами. Про доцільність таких досліджень свідчить і виявлений вплив додаткових агентів комплексоутворення на характер взаємодії координаційних сполук металів з макроланцюгом у поліуретанових системах (розділ 3). Однак, в роботі наведено лише схеми можливої участі розчинника у комплексоутворенні (рис.3.19 та рис.3.51).

2. Згідно опису синтезу поліуретанових систем (розділ 2) проходження реакції контролювали з допомогою ІЧ-спектроскопії за падінням інтенсивності характеристичної смуги поглинання NCO-груп. На жаль в дисертації ці спектри не наводяться і відсутнє обговорення даних ІЧ-спектроскопії, які б дозволили оцінити вплив комплексоутворення «сполука металу-полімер» на перерозподіл водневих зв'язків у металовмісних системах.

3. Розраховані зі спектрів ЕПР дані про ступінь ковалентності σ -зв'язку метал-ліганд мідь-вмісних центрів наведено, зокрема, для обґрунтування будови вузла зшивання іонно-зшитих поліуретанів (розділ 4.1.1). Однак, такі дані лише згадуються, а не наведені при описові ступеню ковалентності σ -зв'язку метал-ліганд у функціоналізованих ненасиченими замісниками хелатних сполуках міді (розділ 5.3.3). Було б також корисно проаналізувати, як впливає на зміну подібного параметру мідь-вмісного модифікатора його введення у поліуретан та чи існує залежність від топології полімеру.

4. В розділі 4.1.2, на основі порівняння впливу теплової обробки на характеристики мідь-вмісного вузла зшивання в полуретанах, зшитих іонами міді (2+) або комплексом $\text{Cu}(2+)$ -дібензо-18-краун-6, а також з використанням результатів моделювання структури вузла зшивання методами молекулярної механіки, запропоновано розглядати поліуретан, зшитий таким краун-етерним комплексом як полімерний металокатенанд (рис.4.11). Однак утворення топологічних зачеплень за участі дібензо-18-краун-6 малоімовірно внаслідок малих розмірів його порожнини.


5. В роботі для значень температури використано шкалу Цельсія, а відповідні значення в одиницях системи СІ надаються в дужках. Однак слід зауважити, що на стор. 170, 171, 176, 228-232, 248 такі уточнення відсутні.

Разом з тим, зроблені зауваження мають лише частковий характер, не торкаються основного змісту і загальної високої оцінки даної дисертаційної роботи, 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 металонаповнених полімерних систем шляхом формування їх структури у присутності координаційних сполук металів.

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.



Завідувач відділу хімії функціональних матеріалів
Інституту біоорганічної хімії та нафтохімії
НАН України, доктор хім.наук, професор

 О.А. Пуд