

ВІДГУК

офіційного опонента на дисертацію М.С. Стратілат "Сітчасті поліуретани як активні середовища для твердотільних лазерних елементів з барвниками феноленового класу", представленої на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 02.00.06 - хімія високомолекулярних сполук.

Дисертаційна робота М.С.Стратілат присвячена синтезу оптично-прозорих забарвлених сітчастих поліуретанових композицій та дослідженню їх фізико-хімічних і оптичних властивостей. Робота виконана у відповідності з науково-дослідною тематикою відділу фізикохімії полімерів ІХВС НАН України в рамках теми: "Розробка наукових основ забезпечення стабільності функціональних характеристик полімерних матеріалів на основі матричних наноструктур" (2012-2016р.р.), № держ. реєстрації 0111U008239.

Актуальність теми. Створення забарвлених полімерів із заданими властивостями є одним з актуальних завдань сучасної полімерної хімії, оскільки вони широко застосовуються в лазерній і сцинтиляційній техніці, засобах запису та реєстрації інформації, геліоенергетиці, оптоелектроніці, електролюмінесценції та медицині. Такі полімерні матеріали мають низку експлуатаційних переваг над забарвленими рідинними матеріалами, внаслідок більш простої і зручної конструкції, нетоксичності, можливості працювати в широкому температурному інтервалі (від мінусових до плюсових температур) та умовах невагомості.

Переважає кількість робіт, присвячених забарвленню оптично прозорих полімерів, стосується акрилових полімерів, в першу чергу ПММА. Це пов'язано з тим, що він має високу прозорість. Ця позитивна якість значно посилюється чудовими оптико-механічними властивостями, високою атмосферостійкістю, незначним водопоглинанням і низькою вартістю. Найпоширеніший метод забарвлення ПММА – полімеризація мономеру з барвником в масі. Такий метод в значній мірі дозволяє досягти відносно рівномірного розподілу барвника в масі полімеру і міцно утримувати його в ній, що дає змогу забезпечити бажані фізико-хімічні і оптичні властивості забарвленого матеріалу. Такий шлях лежить також в основі створення надсучасних оптично прозорих забарвлених наноматеріалів на основі ПММА. Однак полімеризація ММА відбувається в присутності радикального ініціатора. Більшість органічних барвників частково або повністю руйнуються при взаємодії з вільними радикалами. Оптично прозорі поліконденсаційні полімери, серед яких найбільш часто використовуються епоксиди, полікарбонати, кремнійорганічні полімери, утворюються, як правило, з компонентів з сильно основною або кислотною функцією, що також призводить до деструкції органічних барвників.

Цих недоліків позбавлені поліуретанові (ПУ) еластomers, оскільки вони утворюються у м'яких умовах поліп'єднання. Крім того характеризуються найширшим різноманіттям

фізико-хімічних і оптичних властивостей серед відомих полімерів. Однак до теперішнього часу вибір ПУ-матриці найчастіше носить довільний характер і не має чітких критеріїв. Малодосліджена поведінка поліуретанових композицій з інкорпорованим барвником в залежності від хімічної будови.

Тому поставлена **в дисертації мета** – синтез забарвлених сітчастих ПУ і встановлення закономірностей впливу хімічної будови та структури на фотооптичні властивості отриманих композицій, як активних середовищ твердотільних лазерів на органічних барвниках, є актуальною і своєчасною.

Структура роботи. Дисертаційна робота М.С.Стратілат складається зі вступу, шести розділів, висновків, списку використаних літературних джерел з 177 найменувань. Літературний огляд розподілено за п'ятьма розділами. Загальний обсяг дисертації становить 138 сторінок друкованого тексту, містить 17 таблиць і 50 рисунків.

Слід особливо відзначити фундаментальність і скрупульозність літературного пошуку. М.С.Стратілат всебічно і систематично вивчила ситуацію в науковій літературі, яка існувала до постановки даної дисертаційної роботи. Дисертантка провела критичний аналіз літературних даних, узагальнила матеріал, виявила "білі плями", внаслідок чого чітко сформулювала проблеми, які склали мету її дисертації. Огляд відповідає темі дисертації, викладений логічно та послідовно. При відповідній доробці його бажано опублікувати в наукових виданнях, оскільки він буде корисним широкому колу фахівців.

Наукова новизна. Вагомим досягненням дисертантки вважаю синтез поліуретанів з високим значенням діелектричної сталої (ϵ) - 11.2. Для високомолекулярних сполук досягнення великих значень ϵ актуальною світовою проблемою. Зокрема, застосування високополярних полімерів у якості матриці активних лазерних середовищ на органічних барвниках знижує здатність барвників до агрегації, внаслідок чого можна досягти підвищення ефективності генерації і фотостійкості. Саме це і було реалізовано в дисертаційній роботі.

Знайдена залежність між гнучкістю поліуретанів і променевою міцністю, що стало можливим завдяки цілеспрямованому синтезу ПУ композицій з різним ступенем еластичності. В результаті М.С.Стратілат були створені композиції на основі аліфатичних діізоціанатів з гнучким поліметиленовим ланцюгом, які витримують сильні світлові потоки потужністю до 20 Дж на 1 см².

Встановлено, що поліуретанові композиції на основі аліфатичних ізоціанатів мають, на відміну від їх ароматичних аналогів, високу прозорість у УФ діапазоні спектру починаючи від 260 нм. Це відкриває нові перспективи для забарвлених полімерних лазерних середовищ, а саме, для застосування їх у поширених у промисловості ексимерних лазерах з

довжиною хвилі випромінювання 308 нм, а також для джерел 3-ї гармоніки неодимового лазера (265 нм), що неможливо для багатьох широко відомих полімерів.

Показана можливість направлено керувати стоксовим зсувом барвника шляхом зміни полярності полімерної матриці, що передбачає також керування довжиною хвилі генерації.

З ювелірною майстерністю проведені роботи по ковалентному зв'язуванню феноленонових барвників з поліуретанами. Зразково-показовим є вибір об'єктів дослідження. М.С.Стратілат використала феноленоновий остів з трьома типами потенційних центрів взаємодії з ізоціанатами: ауксохромна аміногрупа, ковалентне з'єднання якої з полімером зумовило відчутну зміну спектрально-люмінесцентних властивостей утвореної композиції; гідроксильна група зв'язана гнучким метиленовим спейсером з ауксохромною аміногрупою, внаслідок чого не впливає на хромофор барвника. Тому пришивка по гідроксилу не змінює положення і форму смуг абсорбції і емісії, але за рахунок жорсткості структури підвищує флуоресцентну здатність; ауксохромна алкіламіногрупа, неактивна в реакціях поліпрієднання. За допомогою такої модифікації феноленонів запропоновано три згаданих вище підходи до керування спектрально-люмінесцентними і генераційними властивостями структурно забарвлених полімерів. Показані їх переваги над композиціями, в яких барвник ковалентно не зв'язаний з полімером.

Головним узагальнюючим підсумком наукової новизни дисертації, на мою думку, є встановлення закономірності структура – властивість, що дає ключ для цілеспрямованого синтезу забарвлених сітчастих поліуретанів з заданими фізико-хімічними і оптичними властивостями.

Практичне значення одержаних результатів. Слід відзначити, що результати дисертаційної роботи М.С.Стратілат мають не тільки практичну направленість, а були реально втілені в створені поліуретанові активні лазерні середовища з органічними барвниками, що генерують світло у видимому діапазоні спектру. Від відомих аналогічних середовищ вони відрізняються більш високою променевою міцністю, фотостабільністю і ресурсом напрацювання в локальну точку. Завдяки таким перевагам запропоновані поліуретанові композиції на основі аліфатичних діізоціанатів можуть бути успішно використані для барвників – пасивних модуляторів добротності твердотільних лазерів.

Висока люмінесцентна здатність і фотостабільність розроблених структурно-забарвлених поліуретанів має обнадійливі перспективи у якості люмінесцентних сонячних конверторів.

Достовірність результатів та висновків. Дисертаційна робота М.С.Стратілат виконана на високому науковому рівні. Одержаний і узагальнений величезний за обсягом і цікавий за змістом експериментальний матеріал. Дослідження проведені сучасними

спектроскопічними методами, а саме: ^1H і ^{13}C ЯМР, ЕПР, електронна флуоресцентна та абсорбційна спектроскопія в УФ та видимій областях спектра, ІЧ спектроскопія, метод ширококутового розсіювання рентгенівських променів; калориметричний і динамічний механічний аналіз. Для інтерпретації експериментальних даних залучені напівемпіричні методи квантової хімії. Особливо хочу відзначити всебічність підходу варіювання структури об'єктів дослідження – з одного боку змінювалася природа ізоціанатної складової, а з другого боку - природа, функціональність та молекулярна маса гідроксилвмісних олігомерів. Такий підхід гарантує достовірність одержаних результатів і можливість їх узагальнення.

Загальна оцінка роботи. Дисертаційна робота М.С.Стратілат є завершеним, цілісним науковим дослідженням. Ознайомлення з численими науковими працями дисертантки, які опубліковані в фахових виданнях, дає змогу стверджувати, що висновки переконливо обгрунтовані і достовірні. Вони носять необхідний елемент новизни мають наукову і практичну значимість, відкривають перспективи для подальшого розвитку робіт у даному науковому напрямку.

Дисертаційна робота добре оформлена, чітко викладена, в ній наведені всі необхідні дані, які підтверджують положення та висновки. Однак вона не позбавлена деяких недоліків.

Інколи зустрічаються описки, наприклад, с.25 – “пироксидные” замість “пероксидные”; с.27 – невдала фраза “... применяются в лазерной технике без агрегации...”; в хімічній формулі барвника “ $\text{R}_1 = \text{O}_2$ ” замість “ $\text{R}_1 = \text{O}$ ”; с.35- “делатомеирическим” замість “делатометрическим”; с.36 – “электропроводность” замість “электронодонорность”, с.38 – “кристалличност” замість “кристалличность”; с.153 – “Каприлов” замість “Киприанов”; с.153 – “кристалличност” замість “кристалличность”; с.153 – “Тетерин” замість “Теренин”; с.154 – “Малыш В.И. Применение полимерных краситнлей...” замість “Малышев В.И. Применение полиметиновых краситнлей...”.

В роботі показано, що фотостійкість барвників в поліуретанакрилатній (ПУА) композиції значно менша ніж в поліуретановій. Це пояснено наявністю вільних радикалів в ПУА, що не викликає сумніву. Однак після закінчення фотополімеризації їх не повинно бути в зразках. Тому не зрозуміло, яким чином вони можуть руйнувати барвники?

Дисертантка встановила, що зі зростанням полярності ПУ матриці збільшується стоксів зсув. Цей результат набув би ще більшої вагомості, якщо були б данні про те, як при цьому змінюється квантовий вихід флуоресценції. Однак у тексті дисертації така інформація відсутня.

На с.99 наведена модельна реакція барвника Rh160 та гексаметилендіізоціанату, що підтверджує хімічну взаємодію барвника з полімерною матрицею. Можливо було б доцільно провести таку модельну реакцію і для двох інших барвників.

Однак наведені зауваження не зменшують основних досягнень дисертантки. Вона є кваліфікованим фахівцем у галузі хімії високомолекулярних сполук. Основні результати і висновки роботи можуть бути використані в лекційних курсах з хімії високомолекулярних сполук. На майбутнє, хотілося б побажати авторці перенести свої досягнення на унікальні перетворювачі світлової енергії поліметинові барвники, які широко використовуються в лазерній техніці, оптоелектроніці, фотобіології та ін.

Автореферат і опубліковані статті відображають основні результати дисертації. За актуальністю теми, науковою новизною, достовірністю, обсягом та практичною цінністю результатів і висновків дисертація повністю відповідає усім вимогам ДАКу, які пред'являються до кандидатських дисертацій згідно з «Порядком присудження наукових ступенів і присвоєння вченого звання старшого наукового співробітника», затвердженого постановою Кабінету Міністрів України від 24 липня 2013 року № 567, а її автор, Марина Сергіївна Стратілат, заслуговує присудження їй наукового ступеню кандидата хімічних наук за спеціальністю 02.00.06 - хімія високомолекулярних сполук.

29 вересня 2016р.

Офіційний опонент

Завідувач відділу кольору
та будови органічних сполук
Інституту органічної хімії НАН України
Доктор хімічних наук, професор,
член-кореспондент НАН України

Підпис докт. хім. наук, професора,
чл.-кор. НАН України, зав. відділу
О.О. Іщенка засвідчую
Вчений секретар ІОХ НАН України
Кандидат хімічних наук



Ищ
О.О. Іщенко

В.С. Нікітченко
В.С. Нікітченко