

ВІДГУК

офіційного опонента на дисертаційну роботу Марини Сергіївни Стратілат на тему: "Сітчасті поліуретани як активні середовища для твердотільних лазерних елементів з барвниками феноленонового класу", подану на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 02.00.06 – хімія високомолекулярних сполук.

Рецензована робота за методичною спрямованістю, характером виконання експериментальних досліджень, аналізом одержаної інформації належить до хімії високомолекулярних сполук, зокрема, до розділів "Синтез мономерів, нових ініціюючих та каталітичних систем, олігомерів для одержання на їх основі лінійних, розгалужених і сітчастих полімерів", "Вивчення реакцій полімеризації, поліконденсації, поліприєднання, полігетероциклізації, механізму і кінетики цих реакцій, впливу будови вихідних реагентів та умов синтезу на закономірності реакцій і властивості полімерів", "Вивчення структури і фізико-хімічних властивостей полімерів, їхніх розчинів та гетерогенних полімерних систем".

Розроблення забарвлених полімерів з використанням органічного барвника, що інкорпорований у структуру полімерного матеріалу, є одним з ефективних шляхів створення забарвлених полімерів. Під час створення полімерних забарвлених матеріалів різного призначення важливим є питання впливу полімерної матриці на властивості барвника. Зокрема, оптичні властивості полімеру у такому разі регулюють введенням тих чи інших функціональних груп до структури макромолекул.

Використання поліуретанової матриці для отримання забарвлених полімерних середовищ виправдане, зважаючи на її стійкість та здатність до зміни хімічної будови.

З огляду на це вважаю вибір теми - синтез поліуретанів сітчастої структури на основі гідроксилвмісних олігомерів різної будови та аліфатичного чи ароматичного діізоціанатів з реакційноздатними феноленоновими барвниками вдалим та сучасним.

Автор встановив закономірності впливу хімічної будови та структури на фотооптичні властивості отриманих композицій, що дає змогу оцінити можли-

вість використання поліуретанових матриць на основі аліфатичних діізоціанатів як активних середовищ для твердотільних лазерів на барвниках, пасивних затворів для лазерів з пасивною модуляцією добротності, які широко використовуються як когерентні джерела світла в спектроскопії, для сонячних концентраторів енергії, в нелінійній оптиці, медицині, лідачах.

Поліуретанові еластомери характеризуються доброю хімічною сумісністю з органічними барвниками, різноманітним хімічним складом і структурою, що дає можливість регулювати їхні оптичні властивості, разом з барвниками, використовуючи в різних пристроях. Забарвлені поліуретани отримують переважно на основі ароматичних діізоціанатів, і лише в окремих роботах застосовували поліуретани на основі аліфатичних діізоціанатів. Однак дослідження твердотільних лазерних елементів на поліуретанах сконцентровані здебільшого на характеристичних властивостях уведених у них барвників, таких як оптичні властивості та стійкість до опромінення, що визначають ефективність роботи лазера. В цих роботах практично не розглядається вплив будови поліуретанової матриці на оптичні властивості барвників.

Все вищесказане свідчить про актуальність теми дисертаційної роботи і уможливорює практичне використання отриманих результатів.

Дисертаційну роботу виконано у відділі фізико-хімії полімерів ІХВС НАН України відповідно до планів науково-дослідної роботи ІХВС НАН України в межах теми: “Розробка наукових основ забезпечення стабільності функціональних характеристик полімерних матеріалів на основі матричних наноструктур” (2012-2016 р. р.), номер держ. реєстрації 0111U008239.

У дисертаційній роботі здобувач отримала нові науково обґрунтовані теоретичні й експериментальні результати щодо синтезу зшитих оптично прозорих поліуретанів на основі гідроксилвмісних олігомерів різної функціональності, природи та молекулярної маси й різної природи ізоціанатів з барвниками феноленового класу

Показано, що будова феноленових барвників та їх реакційна здатність впливають на формування поліуретанових композицій.

Здобувач отримала поліуретанові композиції, в яких барвник ковалентно зв'язаний з полімером, та поліуретанові композиції, в яких барвник ковалентно не зв'язаний з полімером.

Розраховано функцію полярності синтезованих поліуретанів та встановлено, що вона залежить від природи й будови гідроксилвмісних олігомерів та діізоціанатів. З'ясовано, що полярність поліуретанів на основі аліфатичного діізоціанату в 1,3–2 рази вища порівняно з поліуретанами на основі ароматичного діізоціанату.

Променева стійкість поліуретанів на основі аліфатичного діізоціанату вища, ніж поліуретанів на основі ароматичного діізоціанату.

Наявність феноленокових барвників у досліджених поліуретанових композиціях несуттєво впливає на їх формування та променеву стійкість.

Оптичні властивості та фотостійкість поліуретанових композицій з барвниками феноленового класу пропорційні до полярності базового поліуретану.

Автор показала, що фотостійкість поліуретанових композицій з реакційноздатними феноленоковими барвниками визначається характером їх хімічного зв'язування з полімером.

Встановлено оптимальні характеристики прозорості, функції полярності та променевої стійкості поліуретану на основі олігоестеру з ММ 800 та ГМДІ, що відкриває перспективу його ефективного використання в лазерній техніці.

Зокрема, в роботі здійснено синтез поліуретанів на основі олігодіетиленглікольадипінату з ММ 800, гексаметилендіізоціанату та триметилпропану; олігопропіленгліколю з ММ 500 та ММ 1000, гексаметилендіізоціанату та триметилпропану; на основі олігопропіленгліколю з ММ 1000, толуїлендіізоціанату та триметилпропану. Дослідження оптичних властивостей і фотостійкості барвників ($C=4 \times 10^{-4}$ моль/л) у поліуретановій композиції показало, що їх поглинання й люмінесценція відповідають таким у спиртах (розчини, що використовуються в рідинних лазерах). Результати дослідження роботи активного лазерного елемента показали, що в лазері з використанням поліуретанової композиції спостерігається збільшення вихідної ефективності генерації (η_o) для всіх барвників щодо елементів поліуретанакрилатної композиції. Це збільшення пов'язане з відсутністю в поліуретановій композиції продуктів розкладу барвників, які утворюються в поліуретанакрилаті на стадії радикальної фотополімеризації. Показано, що використання поліуретанів на основі аліфатичного діізоціанату як активних лазерних середовищ ефективніше ніж поліуретанакрилату, і може становити інтерес для практичного використання поліуретану на ос-

нові аліфатичних діізоціанатів, що мають високу оптичну прозорість у широкому спектральному діапазоні (260–2200 нм), який охоплює практично всю область функціонування лазерів на барвниках.

Автор розрахувала функцію полярності поліуретанів за Бакшиєвим (F_1), за якою встановила, що найбільша полярність поліуретанів на основі гексаметилендіізоціанату зумовлена наявністю уретанових та естерних груп і гнучкістю макромолекулярного ланцюга порівняно з поліуретаном на основі толуїлендіізоціанату.

Результати фотоокиснювальної деструкції поліуретанових плівок у разі опромінення світлом ртутної лампи з дозою опромінення $1,5 \text{ кДж/см}^2$ свідчать про проходження фотоокиснювальної деструкції синтезованих поліуретанів за винятком густозшитого поліуретану на основі трифункціонального олігоетеру (олігооксипропіленгліколю). Збільшення стійкості до деструкції синтезованих поліуретанів досягали їх ізоляцією від кисню повітря із використанням конструкції триплексу.

Застосування обертальної динаміки стабільного радикала тетраметилпіперидинокси (ТЕМПО), уведеного в поліуретанові матриці, показало збільшення променевої стійкості синтезованих поліуретанів на основі олігодіетиле-н-глікольадипінату та біфункціонального олігооксипропіленгліколю внаслідок зростання рухливості полімерних ланцюгів, легкості дифузії зонда в полімер.

Променева стійкість поліуретанів на основі гексаметилендіізоціанату добре узгоджується з сегментальною рухливістю та модулем пружності розглянутого ряду полімерних матриць.

Проведені дослідження дають підстави прогнозувати, під час вибору полімерної матриці для твердотільних лазерних елементів, стійкість матеріалу за тривалого або імпульсного впливу лазерного опромінення.

Для створення активного лазерного елемента з поліуретанових композицій використовували барвники феноленового класу: Ph160 (6-аміно-1-феналенон), Ph510 (2-хлоро-6- (3-гідроксипропіламіно) - 1-феналенон) і Ph439 (2-хлоро-6- (3-метиламіно) -1-феналенон).

З використанням ЯМР ^{13}C , ^1H та ІЧ та екстракції етанолом доведено хімічне зв'язування барвника Ph160 з поліуретаном. Взаємодією NCO груп з аміногрупами отримують сечовинні групи в поліуретані.

Використання екстракції етанолом показало, що відбувається ковалентне зшивання барвника Ph510 з полімерною матрицею, натомість барвник Ph439 не вступає у хімічну взаємодію на стадії синтезу поліуретану та екстрагується етанолом із синтезованого полімеру.

Встановлено, що введення барвників не позначається істотно на кінетиці утворення поліуретанових композицій порівняно з вихідними поліуретанами.

Обертальна динаміка парамагнітного зонда в поліуретанових композиціях на основі поліуретанів з феноленоновими барвниками несуттєво відрізняється від вихідних поліуретанів, за винятком композиції з густозшитим поліуретаном, у якому введення барвників супроводжується збільшенням загальмованості парамагнітного зонда в 2–3 рази. Найбільшу зміну значення τ в присутності Ph 160 можна пов'язати з посиленням водневого зв'язування макроланцюгів за рахунок утворення сечовинних груп.

З'ясовано, що умови створення твердотільних лазерних елементів на феноленонових барвниках визначатимуться виключно хімічною будовою вихідних поліуретанів.

Установлено більшу фотостійкість феноленонів у поліуретанових композиціях на основі аліфатичного діізоціанату порівняно з поліуретанами на основі ароматичного діізоціанату. Це пов'язано з їх вищою полярністю, яка перешкоджає утворенню асоціатів, що сприяють деструкції барвників.

Більша фотостійкість ковалентно зв'язаного з полімером барвника Ph510 зумовлена наявністю в його молекулі спейсера, який віддаляє функціональну групу від хромофора. Натомість барвник Ph160 має функціональну групу, безпосередньо зв'язану з хромофором, що приводить до змін у його електронній будові та понижує фотостійкість.

Установлено, що на фотостійкість барвника в поліуретановій композиції впливає не тільки полярність полімеру, але й особливості зв'язку барвника з полімером

Наявність в електронному спектрі Ph160 інтенсивного поглинання в ділянці 400–500, 300–360 нм, що збігається з інтенсивними лініями випромінювання ртутної лампи 312, 404 і 436 нм, ще більше зменшує фотостійкість ковалентно зв'язаного Ph160

Основні результати роботи одержували методом диференційної калориметрії, розподіл барвника в полімері оцінювали методом світлової мікроскопії,

методом ЯМР (^{13}C , ^1H)-спектроскопії фіксували утворення дисечовини як продукту модельної реакції барвника з гексаметилендіізоціанатом, особливості структури одержаних поліуретанів з введеними барвниками й без них досліджували методом електронного парамагнітного резонансу з використанням нітросильного парамагнітного зонда, за допомогою електронної спектроскопії вивчали оптичні властивості поліуретанових матриць та спектральні властивості наявних у них барвників. Дослідження фотохімічних та фотоокиснювальних процесів, що відбуваються у разі опромінення поліуретанових матриць, здійснювали методами ІЧ-спектроскопії та динамічного механічного аналізу.

Основні положення та висновки дисертаційної роботи аргументовані. Їхня обґрунтованість та достовірність ґрунтовані на великому обсязі теоретичних та експериментальних результатів, одержаних з використанням комплексу сучасних методів досліджень.

Виявлені у результаті виконання дисертаційної роботи закономірності й особливості отримання модифікованих поліуретанів є основою синтезу на основі цих поліуретанів та барвників феноленового класу забарвлених полімерів з регульованими властивостями.

Дисертація М. С. Стратілат складається зі вступу, шести розділів, висновків, списку використаних джерел. Вона викладена на 138 с., містить 17 таблиць та 50 рисунків. Загальний обсяг роботи – 163 с.

У вступі обґрунтовано актуальність теми дисертації, сформульовано мету і завдання досліджень, вказано наукову новизну і практичне значення результатів досліджень. У першому розділі проаналізовано та систематизовано літературні дані про полімери для твердотільних лазерних елементів, вимоги до них, властивості барвників, що застосовують у лазерах, взаємний вплив барвників та полімерної матриці. У другому розділі описано експериментальні методи досліджень, використані в роботі, наведено методики вивчення полімеризації. У третьому розділі встановлено ефективність використання поліуретанів на основі аліфатичного діізоціанату як можливої матриці в активному лазерному елементі. У четвертому розділі наведено результати вивчення оптичних властивостей, функції полярності та променевої стійкості вибраних поліуретанів. У п'ятому розділі досліджено особливості формування поліуретанових композицій з реакційноздатними барвниками феноленового класу. У шостому роз-

ділі вивчено оптичні властивості та фотостійкість поліуретанових композицій з інкорпорованими барвниками феноленового класу.

Назва дисертаційної роботи повністю відповідає суті виконаних досліджень. Висновки відображають найвагоміші наукові та практичні результати, які одержала здобувач, і достатньо аргументовані.

Дисертація не позбавлена недоліків. Серед них вважаю за доцільне назвати такі:

1. Згідно з вимогами ДАК об'єкт дослідження – це процес або явище, що породжує проблемну ситуацію та вибране для вивчення.

2. Незрозуміло, чому для порівняння ефективності використання поліуретанів для стандарту вибрано поліуретанакрилат, а не поліуретан на основі олігооксипропіленгліколю, толуїлендіізоціанату, триметилпропану.

3. Чим пояснюється вибір ксантенового та пірометенового барвників для порівняння ефективності поліуретанової матриці?

4. Звідки автору відомо, що підвищення концентрації барвника понад $C=4 \times 10^{-4}$ моль/л призводить до утворення асоціатів? Такі твердження потрібно доводити експериментально для конкретних систем.

5. Утворення асоціатів барвників за певних концентрацій у розчині можна доводити криоскопічним методом.

6. На с. 68 автор стверджує, що функція полярності визначається діелектричною проникністю та показником заломлення. Це твердження впливає з наведених формул і не потребує додаткового пояснення.

7. На рис. 4.3, 4.5, 4.7, 4.9, 5.11 відсутня вісь ординат.

8. У висновках необхідно співвіднести отримані висновки з цілями і завданнями, поставленими у вступі, а не вказувати на актуальність роботи.

Зазначені зауваження не знижують загальної наукової цінності роботи. Оцінюючи дисертацію М. С. Стратілат загалом, вважаю, що вона є закінченим науковим дослідженням, стосується вирішення та розвитку важливих проблем хімії забарвлених органічними барвниками поліуретанів, їхньої оптичної активності та взаємного впливу барвника і полімерної матриці. В дисертації одержано цілу низку нових експериментальних даних, що мають важливе значення для розвитку сучасних уявлень щодо структури та застосування забарвлених поліуретанів. Новизну результатів підтверджують багато доповідей, шість пуб-

лікації у фахових журналах за профілем дисертації, три публікації у “Полімерному журналі” та патент України на винахід.

Дисертація належно оформлена та відповідає вимогам Порядку присудження наукових ступенів і присвоєння вченого звання старшого наукового співробітника, затвердженого Постановою Кабінету Міністрів України від 24 липня 2013 року № 567, зокрема пунктам 9, 11 і 12. Зміст публікацій та авто-реферату ідентичні основним положенням дисертації.

Дисертація відповідає усім вимогам, що встановлені ДАК України до кандидатських дисертацій, а її автор – Стратілат Марина Сергіївна заслуговує присудження наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 02.00.06 – хімія високомолекулярних сполук.

27 вересня 2016 р.

Офіційний опонент
доктор хімічних наук, професор,
професор кафедри фізичної
та колоїдної хімії



В. А. Волошинець

Підпис професора, доктора хімічних наук, професора кафедри фізичної та колоїдної хімії В. А. Волошинця засвідчую

Вчений секретар
Національного університету
“Львівська політехніка”



Р. Б. Брилинський