

ВІДГУК

офіційного опонента на дисертаційну роботу *Цебрієнко Тамари Вікторівни* “Синтез, структура та властивості взаємопроникних полімерних сіток, що містять політитаноксид, отриманий золь-гель методом”, представлену на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 02.00.06 – хімія високомолекулярних сполук

Наразі, зростання інтересу до нових поліфункціональних органо-неорганічних (ОН) гібридних нанокомпозитів обумовлено нагальними потребами сучасних високотехнологічних галузей промисловості, енергетики та сільського господарства, біомедичної та екологічної сфер, тощо. Відомо, що такі матеріали не тільки поєднують властивості всіх компонентів, але й проявляють синергетичні характеристики, які суттєво розширюють їх можливості та дають значний економічний ефект. Великі можливості в цьому сенсі мають матеріали на основі політитаноксиду ($(-\text{TiO}_2-)_n$) та полімерної матриці, що можуть легко формуватися у цільові вироби, придатні для різноманітних застосувань. Відповідно, не викликають сумнівів **актуальність і практична значимість** дисертаційної роботи Т.В. Цебрієнко, що присвячена розробці методу синтезу взаємопроникних полімерних сіток (ВПС) на основі сітчастого поліуретану (ПУ), полігідроксіетилметакрилату (ПГЕМА) і політитаноксиду, отриманого золь-гель методом у різних середовищах, та встановленню впливу $(-\text{TiO}_2-)_n$, залежно від вмісту та способу його отримання, на формування структури ВПС, в'язкопружні, теплофізичні та оптичні властивості.

Актуальність роботи Т.В. Цебрієнко підтверджується і тим, що вона виконувалась у відповідності з планами науково-дослідних робіт відділу фізикохімії полімерів ІХВС НАН України в рамках тем: "Наукові принципи створення функціональних нанокомпозитів на основі органо-неорганічних матриць і ВПС" (2013–2016 рр.), № держ. реєстрації 0112U007743, "Фізико-хімічні засади створення полімерних матриць на основі синтетичних і природних компонентів для композиційних матеріалів" (2017–2020 рр.), № держ. реєстрації 0117U004027.

Наукова новизна дисертаційної роботи Т.В. Цебрієнко полягає в тому, що в ній вперше:

- розроблено метод синтезу ОН ВПС за наявності політитаноксиду, синтезованого золь-гель методом у різних середовищах вихідних компонентів ВПС (ПОПГ, ГЕМА);
- охарактеризовано вплив вмісту $(-\text{TiO}_2-)_n$ та способу його отримання на кінетичні параметри реакції утворення складових ВПС, мікрофазову структуру, в'язко пружні, термічні та оптичні властивості цільових матеріалів;
- показано вплив середовища формування політитаноксиду на кінетику утворення ВПС, а також на їхню структуру та властивості.
- встановлено вплив $(-\text{TiO}_2-)_n$, синтезованого в середовищі ПОПГ, на фазову сумісність компонентів ВПС.
- знайдено, що для зразків ОН ВПС, які містять $(-\text{TiO}_2-)_n$, синтезований в середовищі ГЕМА, відбувається УФ-індуковане потемніння, що пояснено утворенням Ti^{3+} -центрів.

Практичне значення дисертаційної роботи базується на наукових

результатах проведених досліджень і полягає в тому, що розроблені нові ОН ВПС, можуть бути використані як полімерні демпфери в широкому температурному діапазоні (130 °С), в фотокаталічних системах, в фотоніці для тривимірного лазерного мікроструктурування, в оптичних системах запису та передачі інформації, тощо.

Дисертаційна робота містить анотацію, вступ, 6 розділів, висновки, списку використаних джерел, що налічує 190 посилань, а також додаток. Роботу викладено на 169 сторінках тексту, що включає 24 таблиці, 50 рисунків та 9 схем.

У **Вступі** сформульовано актуальність теми, мету і задачі, наукову новизну і практичне значення роботи.

У **першому розділі** представлено огляд літератури з вирішення питання отримання нових титанвмісних органо-неорганічних гібридних матеріалів, їх властивості та застосування. Особливу увагу приділено особливостям формування та мікрофазової структури взаємопроникних полімерних сіток для формування органо-неорганічних композитів. Проаналізовано сучасний стан розвитку золь-гель технології, а також фактори, які впливають на перебіг цього процесу, що надалі позначається на структурі та властивостях отриманих композитів. Проведений аналіз літературних даних достатньо повно відображає сучасний стан проблеми, що дозволило автору переконливо обґрунтувати мету та методичні підходи до вирішення поставлених завдань.

Другий розділ містить опис методик синтезу гелів політитаноксиду у середовищі ПОПГ або ГЕМА при варіюванні вихідної концентрації ізопропоксиду титану до ПОПГ або ГЕМА та мольного співвідношення $\text{Ti}(\text{OPr}^{\text{i}})_4/\text{H}_2\text{O}$, а також отримання взаємопроникних полімерних сіток у їх присутності. Наведено опис експериментальних методик сучасних методів дослідження структурних особливостей гелів політитаноксиду, а також структури та властивостей ОН ВПС, що отримані у їх. Слід особливо відзначити вдало підібрані методики, що дозволяють виявити зв'язок між структурою отриманих гелів політитаноксиду в тих чи інших умовах, кінетичними особливостями формування ВПС у їх присутності та властивостями отриманих ОН ВПС.

Третій розділ присвячено дослідженням особливостей утворення гелів $(-\text{TiO}_2-)_n$ в середовищі ПОПГ або ГЕМА при варіюванні вихідної концентрації ізопропоксиду титану $(\text{Ti}(\text{OPr}^{\text{i}})_4)$ у ПОПГ або ГЕМА та мольного співвідношення $\text{Ti}(\text{OPr}^{\text{i}})_4/\text{H}_2\text{O}$. Показано, що в процесі золь-гель синтезу одночасно з утворенням політитаноксиду відбувається реакція нуклеофільного заміщення з утворенням титанвмісного ПОПГ або титанвмісного ГЕМА залежно від середовища формування $(-\text{TiO}_2-)_n$, а також донорно-акцепторна взаємодія між молекулами середовища і $(-\text{TiO}_2-)_n$ внаслідок координаційної ненасиченості атома титану. Також встановлено, що такі взаємодії більш характерні для $(-\text{TiO}_2-)_n$, який отриманий при співвідношенні $\text{Ti}(\text{OPr}^{\text{i}})_4/\text{H}_2\text{O} = 1/1$ моль, що в цьому випадку зумовлює, вірогідно, наявність більшої кількості непрогідролізованих алкоксидних груп та зменшення стеричних ускладнень відносно гелів, сформованих за співвідношення $\text{Ti}(\text{OPr}^{\text{i}})_4/\text{H}_2\text{O} = 1/2$ моль.

У **четвертому розділі** представлено результати досліджень впливу політитаноксиду та умов його формування, а також співвідношення складових ПУ/ПГЕМА на кінетичні особливості формування ВПС та їх фазовий поділ. Виявлено, що політитаноксид каталізує реакцію уретаноутворення і впливає на

швидкість утворення ПГЕМА-складової. Показано, що зі збільшенням вмісту $(-\text{TiO}_2-)_n$ у складі ОН ВПС знижується швидкість утворення ПГЕМА-складової незалежно від мольного співвідношення $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4/\text{H}_2\text{O}$, що пояснено проявом ефекту "клітки". Виявлено, що з підвищенням вмісту ПУ-складової як у ВПС, так і в ОН ВПС збільшується в'язкість реакційного середовища та посилюється ефект "клітки", що приводить до зниження значення максимуму приведеної швидкості утворення ПГЕМА-складової та збільшенню часу досягнення цього максимуму.

Методом світлорозсіяння досліджено процес фазового поділу при утворенні ОН ВПС. Встановлено, що процес фазового поділу в ОН ВПС залежить від кінетики утворення ПГЕМА-складової та відбувається за механізмом спінодального розпаду. Показано, що фазовий поділ в ОН ВПС сповільнюється зі збільшенням вмісту політитаноксиду, особливо з лінійною структурою, а також при збільшенні вмісту ПУ-складової.

У **п'ятому розділі** розглянуто вплив вмісту політитаноксиду та його топології на властивості отриманих органо-неорганічних композитів.

Методами динамічного механічного аналізу та диференційної сканувальної калориметрії показано, що синтезовані ОН ВПС незалежно від вмісту $(-\text{TiO}_2-)_n$ та його структури є фактично двофазовими системами, в яких, однак, крім фаз практично чистих компонентів, наявна перехідна міжфазова область. Встановлено, що збільшення вмісту політитаноксиду, синтезованого у середовищі ПОПГ, підвищує сумісність компонентів в ОН ВПС. Причому сумісність компонентів вища за наявності політитаноксиду, отриманого за мольного співвідношення $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4/\text{H}_2\text{O} = 1/1$ внаслідок, вірогідно, більшої кількості прищеплень у цьому випадку не тільки до ПОПГ, але й до макроланцюгів ПГЕМА.

За даними ширококутового розсіяння рентгенівських променів, ВПС та ОН ВПС за наявності політитаноксиду, сформованого у середовищі ГЕМА, мають аморфну структуру. Методом малокутового розсіяння рентгенівських променів встановлено, що зі збільшенням вмісту політитаноксиду в ОН ВПС відбувається підвищення рівня гетерогенності структури на нанорозмірному рівні. Виявлено, що рівень гетерогенності вищий для ОН ВПС $(-\text{TiO}_2-)_n$, сформованим за мольного співвідношення $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4/\text{H}_2\text{O} = 1/2$ на відміну від політитаноксиду, отриманого за співвідношення $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4/\text{H}_2\text{O} = 1/1$ моль.

Показано, що наявність $(-\text{TiO}_2-)_n$ у складі ОН ВПС істотно підвищує їхню термічну стабільність відносно вихідних ВПС. Виявлено, що значення механічної міцності на розрив для ОН ВПС, які містять політитаноксид, синтезований в середовищі ГЕМА, незалежно від його структури значно вище відносно вихідної ВПС, що пояснено підвищеною густиною зшивання внаслідок прищеплення $(-\text{TiO}_2-)_n$ до макроланцюгів ПГЕМА. Для ОН ВПС, що містять $(-\text{TiO}_2-)_n$ синтезований у середовищі ПОПГ підвищена механічна міцність відносно вихідної ВПС спостерігається лише при мінімальному вмісту неорганічної складової.

Методом спектрофотометрії були досліджені оптичні властивості отриманих зразків. Показано, що незалежно від кількості та структури політитаноксиду отримані ОН ВПС демонструють високу оптичну прозорість – 90–91 % за 650 нм. З літературних джерел відомо, що при УФ-опроміненні Ті-вмісних композитів знижується їх оптична прозорість у видимій області спектра, що пояснено існуванням електронного переходу $\text{Ti}^{4+} + e \rightarrow \text{Ti}^{3+}$. Було встановлено, що після УФ-опромінення величина коефіцієнта світлопропускання за $\lambda = 650\text{ нм}$ для ОН ВПС знижується до 60,0 % $(-\text{TiO}_2-)_n$ з лінійною структурою) і до 48,0 % $(-\text{TiO}_2-)_n$ з

розгалуженою структурою). Тобто структура політитаноксиду впливає на ступінь УФ-індукованого потемніння композитів.

В шостому розділі розглянуто вплив середовища формування політитаноксиду на кінетику утворення та властивості ОН ВПС, які отримані при сталому співвідношенні складових ПУ/ПГЕМА/(-TiO₂)_n. Встановлено, що швидкість утворення ПГЕМА-складової ВПС за наявності політитаноксиду, сформованого в середовищі поліоксипропіленгліколю, значно вища, ніж за наявності (-TiO₂)_n, який синтезований у середовищі ГЕМА, що пов'язано з особливостями розподілу політитаноксиду в полімерній матриці. Методом ДМА показано, що середовище формування політитаноксиду значно позначається на ефективному значенні молекулярної маси відрізків ланцюгів між вузлами зшивання (M_c) ОН ВПС, отриманого за його наявності. Виявлено, що ефективне значення M_c для ОН ВПС у наявності (-TiO₂)_n, отриманого в середовищі ПОПГ вище порівняно з вихідною ВПС внаслідок формування більш дефектної полімерної сітки. Водночас, за наявності політитаноксиду сформованого у ГЕМА ефективне значення M_c нижче щодо ВПС завдяки високому ступеню хімічного прищеплення неорганічної складової до ПГЕМА.

Хоча наявність політитаноксиду в органічній матриці ВПС підвищує її стійкість до термоокиснювальної деструкції незалежно від середовища формування (-TiO₂)_n, але найбільш високу термостійкість (підвищення температури деструкції за 50 %-вої втрати маси на 25 °C, а за 80 %-вої – на 17 °C відносно вихідної ВПС) демонструють зразки ОН ВПС, які містять політитаноксид, синтезований у середовищі ГЕМА. Ймовірно, при утворенні політитаноксиду в середовищі ГЕМА ступінь прищеплення (-TiO₂)_n до полімерного ланцюга ПГЕМА вищий, ніж у випадку з ПОПГ, що збільшує густину отриманих зразків ОН ВПС і, відповідно, стійкість до термоокиснювальної деструкції.

Обґрунтованість і достовірність наукових положень і висновків базується на детальному аналізі з використанням сучасних літературних даних, ідей та експериментальних результатів дисертанта, отриманих за допомогою ефективних сучасних методів досліджень, зокрема диференційної калориметрії, світлорозсіяння, інфрачервоної, ¹H ЯМР- та електронної оптичної спектроскопії, піролітичної мас-спектрометрії, рідинної хроматографії, динамічного механічного аналізу, диференційної сканувальної калориметрії, термогравіметричного аналізу, сканувальної електронної і оптичної мікроскопії, малокутового та ширококутового розсіяння рентгенівських променів, фізико-механічних досліджень.

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

Разом з тим, до роботи є кілька зауважень:

1. Не представлено ІЧ спектр чистого гелю політитаноксиду, синтезованого за відсутності поліоксипропіленгліколю (ПОПГ) і 2-гідроксіетилметакрилату (ГЕМА), що утруднює розуміння впливів взаємодій в цільових ОН композитах. Не пояснено, чому донорно-акцепторні взаємодії між ПОПГ або ГЕМА і політитаноксидною компонентою, не супроводжуються зміщенням етерної смуги ПОПГ при 1109 см⁻¹ (C–O–C-груп), а також смуг коливань карбонільної та естерної груп ГЕМА (1720 та 1170 см⁻¹, відповідно), хоча енергія зв'язків в таких групах груп за таких взаємодій має змінитися. Їх пояснення тільки зростанням

інтенсивності або накладанням інших смуг виглядає недостатнім.

2. Не представлено дані піролітичної мас-спектрометрії для гелів політитаноксиду, отриманих за відсутності поліоксипропіленгліколю (ПОПГ) і 2-гідроксіетилметакрилату (ГЕМА), що утруднює як розуміння взаємодій в цільових гібридних нанокompозитах, так і мас-спектрометричних результатів. Відсутні самі мас-спектри, що є незручним для читача. Разом з тим, в табл. 3.4 є співпадіння у випадку іонів 115 та 116. Тож незрозуміло, чому дисертант їх подає, як різні іони. В тексті автореферату рис. 3 помилково подається як мас-спектри, тоді як на ньому представлено температурні залежності іонних струмів летючих продуктів термодеструкції.
3. В роботі представлено цікаві дані з кінетики утворення ПГЕМА в складі ОН ВПС, що стосуються, зокрема, посилення впливу ефекту "клітки" внаслідок прищеплення політитаноксиду до ГЕМА. Однак, якщо таке прищеплення дійсно є, то, скоріше, швидкість процесу контролюється за рахунок хімічної іммобілізації ГЕМА, а не ефекту "клітки".
4. Вищу стійкість до термоокиснювальної деструкції зразків ОН ВПС ОНВ₁₋₄ і ОНВ₁₋₈ за рахунок політитаноксиду, отриманого за співвідношення $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4/\text{H}_2\text{O} = 1/1$ моль, порівняно з такою у випадку співвідношення $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4/\text{H}_2\text{O} = 1/2$ моль, пояснено більшою кількістю прищеплень і утворенням політитаноксиду лінійної структури. Однак, при дослідженнях методом піролітичної мас-спектрометрії для близької системи у випадку ПОПГ, дисертантом зроблено протилежне припущення, а саме менша стійкість до термодеструкції за наявності $(-\text{TiO}_2-)_n$, отриманого за співвідношення $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4/\text{H}_2\text{O} = 1/1$ моль, викликана більшим ступенем його прищеплення до молекул поліетеру, ніж у випадку політитаноксиду, отриманого за співвідношення $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4/\text{H}_2\text{O} = 1/2$ моль. Очевидно, що така неузгодженість для близьких систем потребує додаткових пояснень. Тим більше, що перше пояснення не узгоджується і з даними по стійкості до термоокиснювальної деструкції ОН ВПС, отриманих за наявності політитаноксиду, синтезованого у присутності ГЕМА.
5. Дисертант має пояснити не тільки фізичну, але й фотохімічну природу потемніння (а саме реакції) і зміни прозорості ОН ВПС в результаті УФ-опромінення, а також навести умови такого опромінення.
6. Твердження дисертанта у преамбулі до висновків роботи про те, що наявність титану у полімерній матриці приводить до покращення її оптичних, термічних та механічних властивостей, а також до прояву унікальних фотокаталітичних властивостей, може призвести до непорозуміння, оскільки мова має йти про діоксид титану або політитаноксид.
7. Останній висновок в частині, що стосується утворення Ti^{3+} -центрів в роботі ніяк не доведено, а спирається лише на літературні дані.

Однак, зроблені зауваження не торкаються основного змісту і загальної високої оцінки дисертації Цебрівенко Тамари Вікторівни, яка є завершеним дослідженням, виконаним на хорошому науковому та експериментальному рівні, робить певний внесок у хімію високомолекулярних сполук, зокрема в галузі синтезу орґано-неорґанічних політитаноксид-вмісних взаємопроникних полімерних сіток.

Враховуючи вищевикладене вважаю, що за обсягом, рівнем виконання, актуальністю, науковою новизною сформульованих положень та практичною

значимістю представлена дисертаційна робота на тему " Синтез, структура та властивості взаємопроникних полімерних сіток, що містять політитаноксид, отриманий золь-гель методом " є закінченою науковою працею та повністю відповідає вимогам згідно пп. 9, 10 та 12 положення МОН України про «Порядок присудження наукових ступенів і присвоєння вченого звання старшого наукового співробітника», затвердженого Постановою Кабінету міністрів України № 567 від 24 липня 2013 року (із змінами), а її автор, Цебрієнко Тамара Вікторівна, заслуговує присвоєння наукового ступеня кандидата 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

