

ВІДЗИВ

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

Розробка нових полімерних композитів з комплексом керованих хімічних, фізичних, біологічних властивостей є важливою та актуальною проблемою як для поглиблення фундаментальних наукових знань так і у прикладному аспекті створення функціональних матеріалів для різних галузей промисловості. Особливий інтерес представляють композиційні полімер-неорганічні системи, яким властиві специфічні фізичні і фізико-хімічні властивості, зазвичай відсутні у компонентів, з яких вони складаються. І як справедливо стверджує дисертант, перспективними компонентами в них є різні модифікації оксиду титану, сполучення яких з різними полімерами внаслідок фото- та хемо- каталітичної активності, низької собівартості та біологічної толерантності таких гібридних полімерних композитів відкриває можливості їх поширеного застосування. Тобто вибір об'єктів дослідження та постановка цілей і задач дисертаційної роботи є безумовно **актуальними і важливими**. В той же час при створенні полімер-неорганічних композитів досі не вирішені загальні проблеми їх керованого синтезу, контролю рівномірності розподілу, мікрогетерогенності та сумісності компонентів та, як наслідок, отримання матеріалів з прогнозованими характеристиками. При поганій сумісності компонентів та низькому рівні стабілізації дисперсної фази утворюються композити з неоднорідним розподілом та схильністю частинок неорганічної фази до агрегування у полімерній матриці, що в решті решт приводить до розшарування композиту. Очевидно, що властивості таких матеріалів, прозорість або фізико-механічні характеристики, не відповідатимуть вимогам, що до них висуваються. Для вирішення цієї проблеми автор використовує традиційний та добре, здавалося би, досліджений підхід та основні методики отримання і дослідження взаємопроникних сіток, який дисертант розвиває в нових не досліджених досі системах з лінійного або розгалуженого політитаноксиду та послідовно отриманих конденсаційних та адиційних полімерних складових. Хоча неорганічно-органічні полімерні композити сітчастої структури почали активно розроблятися ще в 90-х роках 20 століття і завдяки їх високим прозорості, термічної стабільності, механічної міцності, відмінної стійкості до розчинників, низької діелектричної постійної знайшли застосування в техніці, поєднання неорганічних і органічних структур в молекулярному, нано- та/або мікророзмірному масштабах з утворенням композитів із полімерних та склоподібних неорганічних матеріалів є складним завданням через різні механізми, кінетичні особливості та морфологію продуктів реакцій формування неорганічних і органічних сіток. **Оригінальність та новизна** досліджень, виконаних автором роботи, полягають, на мою думку, перш за все, у спробі, інколи вдалій, інколи не дуже, використати кінетичний підхід для пояснення особливостей фазового поділу, що відбувається в результаті полімеризаційного формування взаємопроникних сіток, впливи кінетичних параметрів утворення полімерних сіток на сумісність компонентів, мікрогетерогенність утворюваних композитів, а, відповідно, на їх прозорість, фізико-механічні властивості тощо. Важливою частиною роботи є виявлений автором ланцюжок залежностей кінетики утворення фази – морфології органічно-неорганічного композиту –

фізико-хімічних властивостей композитів від вмісту. будови та природи політитаноксидів, отриманих в різних середовищах, та містять, як внаслідок, фрагменти поліоксипропіленгліколю або гідроксиетилметакрилату. З цього Тамарою Вікторівною Цебрієнко зроблено обґрунтовані висновки, що надають можливість прогнозування будови та властивостей матеріалів на основі органічних та неорганічних взаємопроникних сіток. Дослідження оптичних та фізико-механічних властивостей ряду отриманих гібридних композитів на основі взаємопроникних неорганічної політитаноксидної та органічних поліуретанової і полігідроксиетилметакрилатної сіток дають підстави вважати їх перспективними новими матеріалами, які представляють **практичний інтерес** та можуть бути використані як демпфери або для запису інформації.

Про достовірність та надійність отриманих в роботі експериментальних результатів та висновків з них свідчить використання дисертантом широкого спектру сучасних методів фізико-хімічного аналізу - ІЧ і ЯМР спектроскопія, піролітична мас-спектрометрія, рідинна хроматографія, диференційна скануюча калориметрія, термогравіметричний і ваговий аналіз, скануюча електронна мікроскопія, метод малокутового та ширококутового розсіювання рентгенівських променів, динамічний механічний аналіз. Експериментальні дослідження, виконані з використанням різних методів, добре корелюють між собою і приводять до однакових висновків, як, наприклад, дослідження політитаноксиду методами ІЧ-спектроскопії та піролітичної мас-спектрометрії.

Основні **наукові досягнення та новизна роботи** Цебрієнко Т.В., добре викладені у висновках дисертації і загалом співпадають з моїми думками про роботу. Вони полягають у наступному:

- в роботі розвинуто та експериментально підтверджено ідею поєднання гібридних (неорганічної та органічної) полімерних взаємопроникних сіток шляхом контрольованого синтезу лінійних (або розгалужених) гелів політитаноксиду та конденсаційного і радикального методів отримання полімерних сіток;
- встановлено кінетичні особливості формування взаємопроникних сіток та показано, що через утворення адукту взаємодії гідроксилвмісного мономеру з катіонами титану політитаноксиду при його утворенні за присутності ГЕМА утруднюється участь мономеру у радикальній полімеризації;
- автором продемонстрована можливість регулювання кінетичних параметрів отримання, морфології та фізико-механічних, теплофізичних, термічних властивостей гібридних композитів залежно від природи середовища, в якому синтезовано гелі політитаноксидів, а саме, наявності поліоксипропіленгліколю або ГЕМА, від кількості води, а також від природи та кількості гелів політитаноксиду, в'язкості середовища в якому утворюються взаємопроникні сітки;
- встановлено спінодальний механізм фазового розділення орґано-неорґанічних взаємопроникних сіток і можливість контролю морфології та мікрогетерогенності композитів змінюючи вміст неорґанічного політитаноксидного гелю;
- показана залежність перебігу фото каталітичної реакції $Ti^{4+} + e^- \rightarrow Ti^{3+}$ від структури синтезованих гібридних наноккомпозитів, а саме, від лінійної або розгалуженої будови політитаноксидної складової взаємопроникних сіток.

Дисертаційна робота Цебрієнко Тамари Вікторівни складається з анотації, вступу, 6 розділів, висновків, списку використаної літератури, що нараховує 190 посилань. Дисертація викладена на 169 сторінках, включаючи 24 таблиці, 50 рисунків та 9 схем.

У **вступі** автор дає обґрунтування актуальності проведених досліджень, формулює їх мету і основні завдання.

Перший розділ є оглядом літератури, в якій дисертант узагальнює результати досліджень, пов'язаних з отриманням полімерних та гібридних органо-неорганічних композитів (в т.ч., на основі двооксиду титану). Особлива увага в цьому розділі приділяється аналізу даних з отримання, дослідження структури та властивостей композитів типу взаємопроникних сіток. Автором детально проаналізовані процеси формування таких композитних структур, а також чинники, що впливають на фазовий поділ компонентів. Критичний аналіз літературних даних дозволив дисертанту чітко обґрунтувати мету, новизну роботи і стратегію постановки власних експериментальних досліджень.

У **другому розділі** описано вихідні реагенти, методи їх підготовки, об'єкти та експериментальні методи синтезу, аналізів та інших досліджень з використанням сучасних приладів і фізико-хімічних методів, серед яких - термогравіметричний аналіз, диференціальна скануюча калориметрія, рентгенофазовий аналіз, скануюча електронна мікроскопія, ІЧ і ЯМР –спектроскопічні методи.

Обговорення результатів дисертації складається з чотирьох розділів, де представлені основні результати досліджень і проведено їх аналіз.

У **третьому розділі**, на мою думку, дуже цікавому, досліджено особливості утворення гелів політитаноксидів $(-\text{TiO}_2)_n$ в середовищі поліоксипропіленгліколю або гідроксиетилметакрилату. Встановлено, що при утворенні гелів відбуваються як донорно-акцепторні взаємодії катіонів Ті з етерними або карбонільними атомами кисню, відповідно в молекулах поліоксипропіленгліколю та ГЕМА, так і утворення етерних зв'язків з входженням молекул органічних сполук в структуру гелів політитаноксиду. Показано, що такі взаємодії є більш властивими для гелів політитаноксиду, отриманих при стехіометричному співвідношенні ізопропілоксиду титану та води, що зумовлює наявність більшої кількості негідролізованих алкоксидних груп та відсутність стеричних утруднень у порівнянні з гелями політитаноксиду, синтезованих при мольному співвідношенні ізопропілоксиду титану: $\text{H}_2\text{O} = 1:2$, що обумовлює утворення його розгалужених структур. Слід відзначити ретельний аналіз механізмів формування та будови гелів політитаноксиду поєднанням методів ЯМР та ІЧ спектроскопії з аналізом продуктів методом піролітичної мас-спектрометрії, який дозволив автору визначити їх молекулярну будову та зробити обґрунтовані і достовірні висновки.

У **четвертому розділі** досліджено кінетичні закономірності радикальної полімеризації ГЕМА у попередньо сформованій поліуретановій матриці в присутності гелю політитаноксиду з утворенням в результаті поліГЕМА та фазовий поділ взаємопроникних сіток. Автором показано, що при утворенні органо-неорганічних взаємопроникних сіток гель $(-\text{TiO}_2)_n$ каталізує реакцію уретаноутворення і полімеризація ГЕМА перебігає у полімерній матриці в умовах підвищеної в'язкості, що обумовлює специфічні кінетичні особливості полімеризації ГЕМА. Встановлено, що збільшення вмісту $(-\text{TiO}_2)_n$ в системі значно знижує швидкість утворення ланцюгів поліГЕМА у взаємопроникних сітках. Дисертант пояснює це ефектом "клітки", а також прищепленням молекул гідроксиетилметакрилату до ланцюгів політитаноксиду, що утруднює доступ до подвійних зв'язків іммобілізованих молекул

ненасиченого мономеру. Показано, що фазовий поділ в орґано-неорґанічних взаємопроникних сітках відбувається за механізмом спінодального розпаду і залежить від кінетики утворення поліГЕМА і вмісту гелю $(-\text{TiO}_2)_n$, що забезпечує можливість контролю процесу фазового розділення і фазової структури гібридних композитів.

У п'ятому розділі наведені результати дослідження особливостей мікрофазової структури, а також термічні, в'язкопружні, оптичні та механічні властивості синтезованих композитів. Методами динамічного механічного аналізу і диференційної скануючої калориметрії показано, що взаємопроникні сітки незалежно від вмісту $(-\text{TiO}_2)_n$, способу і середовища їх формування є двофазними системами. Дисертант встановив, що збільшення вмісту політитаноксидного гелю, що був синтезований в розчині поліоксипропіленгліколю, покращує сумісність компонентів взаємопроникних сіток, що підкріплено розрахунками з використанням рівняння Фріда та експериментально отриманих даних диференційної скануючої калориметрії. Експериментальні результати показали, що наявність неорґанічного компонента в матеріалі на основі взаємопроникних полімерних сіток підвищує його стійкість до термоокислювальної деструкції, а величина коефіцієнту світлопропускання дорівнює 90-91% при 650 нм. Автором встановлено оптимальний склад та природу компонентів для досягнення високих фізико-механічних характеристик композитів. В цьому розділі автор аналізує експериментальні результати дослідження фотокаталітичної активності композиту на основі взаємопроникних сіток, що містить політитаноксидний гель, синтезований в середовищі ГЕМА. Встановлено, що УФ- індуковане потемніння матеріалу обумовлено електронним переходом $\text{Ti}^{4+} + \bar{e} \rightarrow \text{Ti}^{3+}$ та залежить від мольного співвідношення титан ізопропілоксиду та води на стадії отримання політитаноксидного гелю.

Аналіз результатів дослідження особливостей утворення орґано-неорґанічних взаємопроникних сіток, приведених **в шостому розділі**, показав, що кінетичні параметри радикально-полімеризаційного утворення сітки поліГЕМА суттєво залежать від того, як був попередньо отриманий політитаноксидний гель, в присутності поліпропіленгліколю чи ГЕМА. Встановлено, що в композитах з $(-\text{TiO}_2)_n$ гелем, отриманим в присутності поліоксипропіленгліколю, спостерігаються агрегати неорґанічної фази, які відсутні у композитах з політитаноксидом, що отримували в гідроксиетилметакрилаті.

Підсумовуючи позитивну частину відгуку, вважаю, що робота базується на дуже великому експериментальному матеріалі та створює приємне враження, а дисертація є багатоплановим дослідженням і містить відомості від постановки завдання до пропозицій практичної реалізації результатів роботи.

Незважаючи на загальну позитивну оцінку дисертації, робота не позбавлена недоліків. При аналізі представлених матеріалів, з'явилися питання, на які необхідно отримати додаткові відповіді, а також по дисертації є наступні зауваження:

1. Не обґрунтованим, на мою думку, є розташування останніх розділів дисертаційної роботи. Хотілось би узнати логіку дисертанта, чому вона 6-й розділ, в якому розглядається вплив середовища на формування політитаноксиду при утворенні Ti - вмісних взаємопроникних полімерних сіток, помістила після розділу, який присвячений дослідженню мікрофазової структури, в'язкопружним, термічним, оптичним властивостям ВПС, що містять політитаноксид, отриманий в різних умовах, а також, до речі, в якому автор обговорює потенційні можливості їх практичного застосування.

2. Викликає питання методика визначення ММР поліоксипропіленгліколю, який входить до складу гелю ($-\text{TiO}_2-$)_n, та його Ti - вмісних похідних. Важко уявити собі, що ($-\text{TiO}_2-$)_n розчиняється в хлороформі, який використовували як елюент. Сумнівно, що як стандарт може бути використаний полістирол. Але, якщо для лінійного полімеру використання ексклюзійної хроматографії можна ще уявити, то як можна визначити молекулярні маси розгалуженого продукту, отриманого при іншому вмісті води при синтезі? Чи не варто було би обмежитись порівнянням відносних часів затримки полімерів в порах колонки?

3. У третьому розділі при описі отримання гелів ($-\text{TiO}_2-$)_n в присутності ГЕМА автор використовує тільки "якісні" характеристики (спектри ІЧ і ЯМР) кінцевого продукту. Чому не визначено вміст іммобілізованих молекул ГЕМА (стр.73-94)? Їх вміст можна було би врахувати при дослідженні полімеризації ГЕМА при утворенні сітки.

4. В роботі згадується, що ($-\text{TiO}_2-$)_n є каталізатором уретаноутворення (стр.96). Якщо це загальновідомий факт, то треба послатися на літературу. Якщо цей факт встановлений автором, то необхідно було б надати більше інформації, наприклад, експериментальних кінетичних даних для підтвердження.

5. Із експериментального розділу та із розділів, в яких обговорюється полімеризація ГЕМА, недостатньо зрозуміло, як готуються композиції для полімеризації, якщо вони містять вже просторово зашиту (конверсія 75-85%) поліуретанову сітку та політитаноксидний гель? Набряканням у ГЕМА? Яким чином був введений мономер і як визначали його вихідну концентрацію? Навіщо введено приведену швидкість полімеризації, яка, якщо подивитися, має розмірність кінетичної константи, Що вона дає для опису кінетичних результатів?

6. Зменшення швидкості полімеризації ГЕМА при утворенні сітки поліГЕМА в композитах автор пояснює пониженням ефективності ініціювання, яке викликано збільшенням в'язкості в системах і виникненням «дифузійних» ускладнень для первинних радикалів, тобто «ефектом клітки» (стр. 91-99), який обумовлює, на думку дисертанта, зменшення ефективності і швидкості ініціювання.. На мою думку, це пояснення не є переконливим. У в'язкому середовищі водночас в результаті так званого «самозаховання» макрорадикалів суттєво зменшується швидкість обриву ланцюгів, що ростуть, що у випадку достатньої кількості дифузійне рухливого мономеру приводить до збільшення швидкості полімеризації. Зниження швидкості полімеризації скоріше пов'язане або з витратою мономеру та подальшим зростанням в'язкості композиту, що утруднює його дифузію до захованих макрорадикалів, або із локальним розподілом мономеру на поліуретанових та політитаноксидних сітках, що зменшує їх концентрацію в зонах полімеризації. Багато питань були би зняті, якщо б автор визначила швидкість і розрахувала ефективність ініціювання.

7. На жаль, в роботі дослідження практичного використання розроблених композитів надані в незначному обсязі, а ці дослідження прикрасили би роботу.

Вказані зауваження не є принциповими і тому не впливають на загальну позитивну оцінку роботи Цебрійко Тамари Вікторівни. Основні положення і висновки дисертації достатньо аргументовані і обґрунтовані, їхня достовірність підтверджена експериментальними даними, які одержані із застосуванням сучасних хімічних та фізико-хімічних методів. В авторефераті та опублікованих роботах відображені основні результати досліджень. Робота виконана на високому науковому та експериментальному рівні.

Опубліковані результати дисертаційної роботи відповідають вимогам наказу Міністерства освіти і науки України від 17 жовтня 2012 року «112 (зі змінами) «Про опублікування результатів дисертацій на здобуття наукових ступенів доктора і кандидата наук», зокрема підпункту 2.2.

Вважаю, що подана дисертаційна робота «Синтез, структура та властивості взаємопроникних полімерних сіток, що містять політitanоксид, отриманий золь-гель методом» 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 п.11-13, а її автор, Цебрійенко Тамара Вікторівна, заслуговує на присудження наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 02.00.06 - хімія високомолекулярних сполук.

Офіційний опонент
доктор хімічних наук,
провідний науковий співробітник
кафедри органічної хімії
Національного університету
«Львівська політехніка»

О.С.Заіченко

Підпис д.х.н., п.н.с. Заіченка О.С. засвідчую
Вчений секретар Національного університету
«Львівська політехніка»



Р.Б.Брилинський