

ВІДЗИВ
офіційного опонента
на дисертаційну роботу Ващук Аліни Віталіївни
«Синтез, структура і властивості сітчастих поліціануратів та нанопористих
матеріалів, одержаних з використанням іонних рідин»
на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук
зі спеціальності 02.00.06 – хімія високомолекулярних сполук.

Загальна характеристика, актуальність та новизна роботи

Дисертаційна робота Ващук А.В. присвячена синтезу та дослідженню сітчастих поліціануратів, одержаних за реакцією циклотримеризації диціанового етеру бісфенолу Е (ДЦБЕ) у присутності інертних та реакційно-здатних іонних рідин (ІР) різної хімічної будови.

Актуальність роботи полягає в тому, що завдяки використанню ІР одержані нові поліціанурати та композиційні матеріали на їх основі, а також нові результати щодо придатності ІР як багатофункціональних сполук під час одержання поліціануратів з метою підвищення низки властивостей, а саме: реакційної здатності мономеру за рахунок каталітичної дії ІР, покращення механічних властивостей за рахунок пластифікації та хімічної модифікації; одержання пористих композиційних матеріалів застосуванням ІР як пороутворювача. Враховуючи відмінну власну термостійкість поліціануратів та певну зацікавленість у цих сітчастих полімерах як матриць композиційних матеріалів різноманітного призначення, результати роботи мають очевидний науковий та практичний інтерес.

Дисертаційна робота виконана у відповідності з планами науково-дослідних робіт інституту хімії високомолекулярних сполук НАН України: «Розвиток хімічних знань про функціональні полімери і полімерні системи на їхній основі. Вивчення закономірностей формування пористих функціональних матеріалів з регульованими характеристиками на основі ВПС» (2012-2016) номер державної реєстрації 0111U009680, «Створення і вивчення закономірностей формування пористих функціональних матеріалів з регульованими характеристиками на основі лінійних та сітчастих полімерів і ВПС» (2017-2021) номер державної реєстрації 0117U004028, а також в Institut de Chimie et des Matériaux Paris-Est (Франція) згідно з «Угодою про міжнародну спільну підтримку дисертаційної роботи» між ІХВС НАН України та Університетом Paris-Est (Париж, CNRS, Франція) за погодженням з Міністерством освіти і науки України.

Наукова новизна роботи полягає в тому, що вперше:

1. Запропоновано та впроваджено методику синтезу сітчастих поліціануратів із застосуванням іонних рідин;

2. Встановлено каталітичну дію ІР у реакції циклотримеризації ДЦБЕ та запропоновано механізми перетворень залежно від будови використаних іонних рідин;
3. Показано вплив ІР на фізичні властивості композитів залежно від їх інертності/реакційної здатності, структури та концентрації;
4. Запропоновано спосіб одержання пористих сітчастих поліціануратів та досліджено їх структуру та властивості.

Зміст та структура роботи

Дисертаційна робота оформлена у традиційному вигляді та містить усі необхідні елементи. Основна частина роботи складається з п'яти розділів.

Перший розділ присвячено систематизації літературних даних щодо синтезу сітчастих полімерів у присутності іонних рідин. Слід відзначити, що за виключенням посилань історичного характеру, літературний огляд виконано на підставі найсучасніших джерел інформації на високому методологічному рівні. Висвітлено динаміку публікацій за темою дисертації та основні напрями застосування іонних рідин як функціональних складників термореактивних композицій. Показано, що більшість досліджень за цим напрямом полімерної хімії використано переважно для епоксидних композицій, тоді як дані відносно застосуванню ІР під час одержання поліціануратних сіток (ПЦС) практично відсутні. На основі проведеного аналізу літературних джерел обґрунтовані завдання дисертаційної роботи.

У другому розділі роботи наведені дані щодо вихідних речовин, використаних під час синтезу; деталі виготовлення композицій, умов синтезу та одержання зразків; здійснено опис експериментальних методів досліджень. Достовірність одержаних результатів підтверджується застосуванням обладнання відомих світових виробників щодо таких сучасних методів досліджень як: ядерного магнітного резонансу (^1H та ^{19}F); інфрачервоної спектроскопії з перетворенням Фур'є; диференційної сканувальної калориметрії (ДСК); динамічного механічного термічного аналізу (ДМТА), термогравіметрії (ТГА), сканувальної електронної мікроскопії (СЕМ) та ін.

У розділі 3 представлені результати дослідження впливу апротонного тетрафторборату 1-октил-3-метилімідазолію $[\text{OMIm}][\text{BF}_4]$ на кінетику циклотримеризації ДЦБЕ, завдяки чому встановлено ефект прискорення реакції тверднення в присутності цієї, інертної відносно ДЦБЕ сполуки, а також показана можливість досягнення високого ступеню завершеності реакції (65-85%) за відносно низької температури синтезу 150°C , що суттєво відрізняється від процесу некаталітичної циклотримеризації ДЦБЕ. Також встановлено, що методи ДСК, ДМТА, ТГА демонструють дуже близькі результати для зразків з максимальною конверсією ціанатних груп, що

дозволило зробити висновок про ідентичність сітчастих структур, одержаних у присутності [OMIm][BF₄] та під час некаталітичної тримеризації ДЦБЕ.

У четвертому розділі наведені результати дослідження впливу реакційно-здатних протонних рідин на основі 2-(гідроксиетиламіно) імідазолій хлориду [HEAIm][HCl] та полігексаметиленгуанідин толуїленсульфату [PHMG][TS] на кінетику формування ПЦС та властивості одержаних полімерних сіток. Цієї частиною досліджень також підтверджено ефект прискорення процесу тверднення ДЦБЕ у присутності даного типу ІР, але на відміну від апротонного [OMIm][BF₄], показано, що завдяки реакційно-здатним гідроксильним ([HEAIm][HCl]), або вторинним амінным групам ([PHMG][TS]) одержані сітки вже мають певні структурні відмінності від поліціанурату ДЦБЕ зі зберіганням термостійкості композитів.

П'ятий розділ роботи присвячено дослідженню впливу апротонного гептилпіридиніум тетрафлуороборату [HPyr][BF₄] на механізм формування композитів та їхні властивості в присутності ІР, та після її екстрагування з метою одержання пористих поліціануратів. Завдяки варіюванню концентрацією цього типу ІР (до 40% мас.) встановлено ефект пластифікації за її наявності, що проявляється у суттєвому зменшенні температури склування. Цікаво, що модуль пружності у склоподібному стані, а також розривні характеристики, визначені за кімнатної температури, демонструють екстремальну залежність з максимумом за концентрації 30% [HPyr][BF₄], що пов'язано з підвищенням рівня міжмолекулярної взаємодії, та пояснюється комплексоутворенням між молекулами ІР та гетероциклами поліціанурату.

Шляхом екстрагування ІР одержані пористі матеріали, для яких встановлена ідентичність хімічної будови поліціанурату ДЦБЕ за елементним складом та ідентичністю температурних залежностей маси зразків під час оцінювання термостійкості зразків методом гравіметрії. Але, завдяки варіюванню концентрацією ІР у вихідних композиціях, методами СЕМ, порометрії та БЕТ-аналізу встановлена можливість суттєвого впливу на морфологію одержаних пористих плівок, що є перспективним з точки зору одержання термостійких мембран або сорбентів з бажаними властивостями.

Повнота викладу основних результатів дисертації

Результати роботи викладено у 24 опублікованих працях: 5 статтях у міжнародних та фахових виданнях, 1 патенті та у тезах 18 доповідей на міжнародних та українських наукових конференціях. Опубліковані результати у повній мірі відповідають положенням та змісту дисертаційної роботи та автореферату.

Ідентичність змісту автореферату та основних положень дисертації

Основні положення дисертаційної роботи та зміст автореферату є ідентичними.

Зауваження до матеріалу дисертації, автореферату та їх оформленню

Зауваження в більшій мірі торкаються деяких методологічних підходів щодо обробки та інтерпретації одержаних експериментальних даних, а також певних деталей щодо їх представлення.

Наприклад, при інтерпретації частотних залежностей температур релаксаційних переходів з використанням рівнянь Фогеля-Фалчера-Тамана (рів.(2.9), с.66 дисертації) або Арреніуса (рів.(5.5), с.115 дисертації) більш точніше використовувати підрядковий індекс «*тах*», щодо прямого вказування на координати точки, що визначається експериментально.

Зростання модуля пружності у високоеластичному стані з підвищенням температури (рис.3.9, с.80 дисертації) пояснюється ефектом доотверднення («*post-curing*», с.81). Такий ефект дійсно притаманний певним термореактивним системам, але прямопропорційна температурна залежність модуля пружності саме у високоеластичному стані, передбачається теорією високоеластичності згідно рів.5.1 (с.111 дисертації), тобто є очікуваним ефектом, що підтверджується, наприклад, даними на рис.14 та 17 автореферату.

Деякі вислови, що зустрічаються у матеріалі автореферату (наприклад, «масштабний фактор», с.9) чи дисертації (наприклад, «зворотна згортка», с.111), на мій погляд, потребують додаткових роз'яснень.

Щодо оформлення дисертаційної роботи та автореферату – зауважень немає. Матеріал є насичений результатами та викладений у послідовній, логічній формі.

Висновок

На підставі розглянутих матеріалів вважаю, що дисертаційна робота Вашук Аліни Віталіївни є завершеною науковою працею в якій отримані нові науково обґрунтовані результати, що вирішують конкретну наукову задачу суттєвого значення у галузі одержання композиційних термостійких сітчастих поліціануратів спрямованого призначення з використанням іонних рідин багатофункціонального призначення.

Опубліковані результати дисертації відповідають вимогам наказу Міністерства освіти і науки України від 17 жовтня 2012 року № 1112 (зі

змiнами) «Про опублiкування результатiв дисертацiй на здобуття наукових ступенiв доктора i кандидата наук», зокрема пiдпункту 2.2.

Вважаю, що подана дисертацiйна робота «Синтез, структура i властивостi сiтчастих полiцiануратiв та нанопористих матерiалiв, одержаних з використанням iонних рiдин» вiдповiдає вимогам «Порядку присудження наукових ступенiв», затвердженого постановою Кабiнету Міністрiв України вiд 24 липня 2013 року № 567 (зi змiнами внесеними згiдно з Постановами КМУ №656 вiд 19.08.2015 р., № 1159 вiд 30.12.2015 р. та № 567 вiд 27.07.2016 р.), зокрема пунктам 11-13, а її автор, Ващук Аліна Віталіївна, заслуговує на присудження їй наукового ступеня кандидата хiмiчних наук за спецiальністю 02.00.06 – хiмiя високомолекулярних сполук.

Доцент кафедри органiчної хiмiї, бiохiмiї, лакофарбових матерiалiв та покрить Нацiонального технiчного унiверситету – “Харкiвський полi-технiчний iнститут”, д.х.н.

В.Ю. Крамаренко

Пiдпис доц. Крамаренка В.Ю.
засвiдчую.

Вчений секретар Ради НТУ-“ХП”

О.Ю. Заковоротний