

## ВІДГУК

офіційного опонента на дисертаційну роботу **Семиног Віти Валентинівни** *“Структура та фізико-хімічні властивості полімерних композитів на основі модифікованих поліолефінів та функціоналізованих рідких каучуків”*, представлену на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 02.00.06 – хімія високомолекулярних сполук

Природне прагнення людей жити краще і комфортніше призвели до різкого збільшення виробництва та використання матеріалів на основі полімерів та їх композитів. Здавалось, чим більше таких матеріалів і чим вони стабільніші, тим краще. Як наслідок, неминучими і критичними стали проблеми їх утилізації, які намагаються вирішити як шляхом знищення непотрібних матеріалів, так і повторного використання (рециклінгу). Останнє, з огляду на актуальність і практичну важливість збереження ресурсів та захисту навколишнього середовища від забруднення, має принципове значення для сталого розвитку суспільства. Ефективним підходом до рециклінгу таких матеріалів є, зокрема, створення нових полімерних композитів (ПКМ), що містять не тільки вторинні термопласти, але й інші відпрацьовані матеріали, наприклад, гумову крихту (ГК) з відпрацьованих шин. Разом з тим, хоча створення таких ПКМ і дозволяє досягти значного заощадження первинних полімерних матеріалів та зменшити навантаження полімерних відходів на навколишнє середовища, необхідно вирішувати фундаментальні та практичні проблеми пов'язані з сумісністю їх поліолефінової та еластомерної компонентів. Відповідно, **не викликають сумнівів актуальність і практична значимість** дисертаційної роботи В.В. Семиног, що присвячена пошуку і синтезу нових модифікаторів і компатибілізаторів, розробці методів модифікації вторинного поліетилену (ВПЕ) з їх використанням, створенню ПКМ на основі ВПЕ і гумової крихти, дослідженню особливостей структуроутворення і їх впливу на властивості отримуваних матеріалів

**Актуальність роботи В.В. Семиног** підтверджується і тим, що вона виконувалась у відповідності з планами науково-дослідних робіт відділу полімерних композитів ІХВС НАН України “Полімерні композиційні матеріали на основі вторинних полімерів та рідких каучуків з реакційноздатними функціональними групами” (2004 - 2006 рр.) № держ. реєстрації 0104U000073, “Розвиток хімії та фізикохімії функціональних полімерів і полімерних систем” (2007 – 2011 рр.) № держ. реєстрації 0106U010376, “Розробка та дослідження властивостей полімер-олігомерних композицій реакційного формування” (2007 - 2009 рр.) № держ. реєстрації 0106U010374, “Розробка уретанвмісних олігоетерних і карболанцюгових систем реакційного формування та полімерних композитів на їх основі” (2010 – 2012 рр.), № держ. реєстрації 0109U008242..

**Наукова новизна** дисертаційної роботи Семиног В.В. полягає в тому, що в ній:

- - вперше розроблено метод механо-хімічної модифікації ВПЕ в розплаві за присутності малих добавок ГМТА, РУ, що дозволило отримати нові полімерні композити модифікованого ВПЕ.
- - вперше встановлено механізм модифікувальної дії таких сплук на хімічну будову, структуру та властивості ВПЕ.
- - вперше розроблено спосіб одержання олігодієну з кінцевими блокованими п-хінондіоксимом ізоціанатними групами та встановлено його компатибілізуючий вплив на гумонаповнені полімерні композити на основі ВПЕ.
- - вперше отримано ПКМ на основі системи частково омиленого КЕВА-ГК з використанням олігодієну з кінцевими блокованими п-хінондіоксимом ізоціанатними групами як компатибілізатора та встановлено механізм взаємодій між компонентами.

**Практичне значення** дисертаційної роботи базується на наукових результатах проведених досліджень. Зокрема, розроблено нові композиційні полімерні матеріали, в тому числі гумонаповнені, з покращеними експлуатаційними властивостями. Показано перспективність їх використання як ізоляційних, герметизуючих, водостійких матеріалів, ущільнювачів, технічних виробів для машинобудування, покриттів для спортивних майданчиків та в інших галузях промисловості та життєдіяльності. Розроблені підходи з використання вторинної полімерної та еластомерної сировини для виробництва нових ПКМ роблять помітний внесок у вирішення екологічних та економічних проблем утилізації полімервмісних відходів.

Дисертаційна робота містить анотацію, вступ, п'ять розділів, висновки, список використаних джерел, додатку та викладена на 189 сторінках машинописного тексту, що включає 52 рисунки, 19 таблиць та список використаних джерел з 208 посилань.

У **вступі** та **першому розділі** сформульовано мету і задачі дисертаційного дослідження, обґрунтовано вибір його предмету, об'єктів та методів дослідження, наукову новизну, практичну значимість роботи, подано огляд літератури за темою дисертації. Основну увагу приділено проблемі утилізації та рециклінгу відходів полімерних матеріалів, а саме: вторинного поліетилену (ВПЕ) та гумової крихти (ГК), пошуку нових підходів по створенню ефективних модифікаторів і компатибілізаторів. Узагальнено та систематизовано літературні дані щодо методів модифікації полімерних та еластомерних відходів з метою створення полімерних композиційних матеріалів (ПКМ) на їх основі.

У **другому розділі** подано опис використаних реагентів, умови виконання синтезів досліджуваних об'єктів, які були використані в роботі для одержання компатибілізаторів на основі рідких каучуків. Приведені умови термо-механо-хімічної модифікації ВПЕ, методики одержання гумонаповнених композиційних матеріалів з використанням компатибілізаторів і методи експериментальних досліджень отриманих

композитів.

**Третій розділ** присвячено механо-хімічній модифікації ВПЕ, в присутності хімічно-активних сполук – гексаметилентетраміну (ГМТА) та його адукту з резорцином (РУ). Досліджено їх вплив на структуру та властивості ВПЕ. Представлено результати досліджень модифікованого ВПЕ. Показано, що в процесі їх спільної екструзії, під дією зсувних деформацій та температурних полів відбувається розпад ГМТА та РУ на активні фрагменти різної хімічної будови, які ініціюють структурування ВПЕ. В результаті перебігу таких процесів у фазі модифікованого полімеру утворюється зшиті структури, які впливають на властивості композицій. В результаті модифікування утворюється полімер з вмістом гель-фракції, що досягає 38 % (ГМТА) і 59 % (РУ). Хімічна модифікації ВПЕ вказаними сполуками приводить до зміни його аморфно-кристалічної структури, яка супроводжується дефектизацією кристалітів ВПЕ та поступовим зменшенням розміру мікрообластей гетерогенності. Структурно-хімічні перетворення ВПЕ під дією ГМТА та РУ приводять до приблизно однакового підвищення показників фізико-механічних характеристик – на 17-33% для міцності при розриві, на 150-200% для відносного видовження, суттєвого підвищення адгезійної міцності в 2-3 рази до сталі та алюмінію в порівнянні з немодифікованим ВПЕ. Оптимальні концентрації модифікатора складає 0,1 – 1,0 %мас.

Також в розділі розглянуто особливості фізико-хімічної модифікації ВПЕ за допомогою кополімерів етилену з вінілацетатом (КЕВА). Введення у матрицю ВПЕ 3-10% КЕВА викликає зростання енергії активації течії розтопу даної полімер-полімерної композиції, ефективна в'язкість композиції знижується в 1,5 рази, тобто знижуються енергозатрати на переробку таких композицій; адгезійна міцність до алюмінію зростає в 8–12 раз, в порівнянні з немодифікованим ВПЕ.

**Четвертий розділ** присвячено створенню компатибілізаторів для одержання полімерних гумонаповнених композитів з покращеними характеристиками на основі ВПЕ та ГК. Проведено хімічну модифікацію та функціоналізацію рідких каучуків і кополімерів етилену з вінілацетатом.

Для унеможливлення взаємодії модифікатора з вологою повітря під час підготовки гумопластичної композиції вперше розроблено метод синтезу олігодієнів з кінцевими блокованими *n*-ХДО ізоціанатними групами. Розроблено метод синтезу олігодієнів з кінцевими епоксидними групами. Досліджено залежність реакції епоксидування від температури і часу її проходження. Вміст введених епоксидних груп складав 16 %. Методом омилення синтезовано гідроксилвмісні КЕВА. Встановлено їх склад, досліджено хімічну будову та вплив введених гідроксильних груп на фізико-механічні характеристики кополімерів.

**У п'ятому розділі** викладено результати досліджень створених ПКМ на основі ВПЕ і ГК, з використанням реакційноздатних вуглеводневих каучуків з функціональними групами різної хімічної природи (гідроксильними, епоксидними, ізоціанатними, в т. ч. блокованими *n*-

хінондіоксимом) як компатибілізаторів. Встановлено, що ефективність дії компатибілізатора на властивості отримуваних ПКМ залежить від хімічної природи кінцевої групи та її реакційної здатності, які визначають оптимальну кількість введення компатибілізатора в систему. Результати рентгененографії показали, що отримані композити є аморфно-кристалічними системами, ефективний розмір кристалітів для отриманих ПКМ дорівнює приблизно 7,4 нм. Показано, що найефективнішим компатибілізатором для системи ВПЕ-ГК є олігодієн з кінцевими блокованими *n*-хінондіоксимом ізоціанатними групами. Визначено, що його введення в склад ПКМ в кількості 3-7 % приводить до суттєвого покращення їхніх фізико-механічних характеристик (міцність при розриві зростає в 2 рази, а відносне видовження - на 18 %)

Встановлено ефективність використання гідроксилвмісних КЕВА як компатибілізаторів для полімерних композитів на основі ВПЕ та ГК, так і матриці при створенні гумонаповнених ПКМ. Отримано композиційні матеріали на основі частково омиленого КЕВА з ГК для визначення ефективності використання олігодієну з кінцевими блокованими *n*-хінондіоксимом ізоціанатними групами як компатибілізатора. Підтверджено хімізм процесу компатибілізації, досліджено властивості отриманих композитів. Встановлено, що наявність реакційноздатних груп в вихідних компонентах значно покращує суміщення між компонентами та суттєво підвищує фізико-механічні характеристики композитів (міцність при розриві зростає в 1,5 рази, а відносне видовження - на 150 %).

**Обґрунтованість і достовірність наукових положень і висновків** базується на детальному аналізі з використанням сучасних літературних даних, ідей та експериментальних результатів дисертантки, отриманих за допомогою ефективних сучасних методів досліджень, зокрема титриметричного аналізу, ІЧ-спектроскопії, динамічного механічного аналізу, малокутового та ширококутового розсіювання рентгенівських променів, диференційної сканувальної калориметрії (ДСК), золь-гель аналізу, термогравіметрії (ТГА), піролітичної мас-спектрометрії та фізико-механічних досліджень.

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

**Разом з тим, до роботи є зауваження:**

1. В роботі цілком обґрунтовано порівнюються властивості і результати досліджень різними методами (ІЧ, ДСК, рентгенівська дифракція, піролітична мас-спектрометрія) вихідних полімерів (напр. ПЕ, ВПЕ, КЕВА) та їх композицій. Однак, не приймається до уваги той факт, що на відміну від перших, композиції формувались в екструдері при високих

температурах і, відповідно, вже тільки за рахунок цього можуть мати вищу кількість кисневмісних груп та інші структурні і фізико-механічні показники, ніж у випадку матеріалів без такої переробки.

2. Пов'язане з попереднім пунктом запитання. Чи є коректним використання незначних змін у ІЧ спектрах МППВВ композицій ВПЕ з низькою кількістю модифікаторів (0,2 % гексаметилентетраміну (ГМТА) або 1% резотропіну (РУ)) (рис. 1 і 5 АР та рис.3.3 дисертації) порівняно з вихідним ВПЕ для пояснення розриву та утворення зв'язків у модифікованому ВПЕ? Адже у використаному методі поверхневого відбиття інтенсивність і чіткість смуг поглинання залежить від якості контакту плівки зразка з кристалом, яка, в свою чергу, залежить від пластичності матеріалу плівки. Тобто незначні зміни в отриманих ІЧ-спектрах композицій можуть виникнути навіть за рахунок кращого контакту більш пластичних плівок з кристалом.
3. На стор. 6 автореферату і стор. 93 дисертації на прикладі чистого ВПЕ та лише двох його композицій з 0,5 % та 1 % ГМТА зроблено висновок що максимальне значення відносного рівня мікрогетерогенності структури ( $Q$ ) композитів досягається при введенні 0,5% мас. ГМТА до об'єму ВПЕ. Однак, для достовірності такого висновку потрібно дослідити мікрогетерогенність хоча б ще двох композицій з меншим ніж 0,5 % та вищим ніж 1 % вмістом ГМТА.
4. Корисними для розуміння впливу вмісту ГМТА на адгезію отриманих композицій на основі ВПЕ до сталі та алюмінію на структурно-хімічні перетворення у ВПЕ були б отримані дані з мікрогетерогенності та пружності цих композицій. Однак, в роботі це чомусь не розглянуто.
5. Пояснення на стор. 9 автореферату екстремального характеру залежностей показників міцності та деформації композицій ВПЕ від вмісту РУ впливом малих добавок на процес структуроутворення є недостатнім, оскільки такий екстремум є, очевидно, результатом як мінімум двох чинників, які діють в протилежних напрямках. Дисертантка має пояснити, які це чинники.
6. На стор. 7 і рис. 5 автореферату переплутані криві для вихідного ВПЕ та композиції ВПЕ+1% РУ.

Однак, зроблені зауваження не торкаються основного змісту і загальної високої оцінки дисертації Семиної Віти Валентинівни, яка є завершеним дослідженням, виконаним на хорошому науковому та експериментальному рівні, робить певний внесок у хімію високомолекулярних сполук, зокрема в галузі полімерних композитів на основі модифікованих поліолефінів та функціоналізованих рідких каучуків.

Враховуючи вищевикладене вважаю, що за обсягом, рівнем виконання,

актуальністю, науковою новизною сформульованих положень та практичною значимістю представлена дисертаційна робота на тему “Структура та фізико-хімічні властивості полімерних композитів на основі модифікованих поліолефінів та функціоналізованих рідких каучуків” є закінченою науковою працею та повністю відповідає вимогам пп. 11-13 положення МОН України про “Порядок присудження наукових ступенів”, затвердженого Постановою Кабінету міністрів України № 567 від 24 липня 2013 року (зі змінами), а її автор, Семиног Віта Валентинівна, 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

