

## ВІДГУК ОФІЦІЙНОГО ОПОНЕНТА

на дисертаційну роботу Ващук Аліни Віталіївни “Синтез, структура і властивості сітчастих поліціануратів та нанопористих матеріалів, одержаних з використанням іонних рідин”, представлену на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 02.00.06 – хімія високомолекулярних сполук

Одним з актуальних напрямків розвитку виробництва сучасних композиційних матеріалів є створення нових термореактивних полімерів, які мають підвищену термостійкість. Серед них гідне місце займають зшиті гетероароматичні полімери, що можуть витримувати тривале нагрівання в області температур  $>300$  °С. Для синтезу таких сполук широко використовують перспективні мономерні – диціанові естери бісфенолів та реакцію поліциклотримеризації, за якою утворюються поліціануратні сітки (ПЦС) зі стійкими шестичленними триазиновими циклами в узлах. Сьогодні відбувається активний пошук шляхів удосконалення процесу синтезу таких ПЦС та створення на їх основі термостійких нанопористих матеріалів з використанням різноманітних іонних рідин, що діють як каталізатори, пластифікатори, модифікатори, наповнювачі, пороутворювачі. І саме розвитку такого **актуального** наукового напрямку і присвячена дисертаційна робота Ващук А.В.

Автор чітко прописує **мету** і окремі **завдання** роботи, щоб встановити вплив іонних рідин різної хімічної структури і функціональних властивостей не тільки на процес формування ПЦС, але й на їх фізико-хімічні властивості. Далі шляхом вдалого, добре продуманого вибору іонних рідин та методології дослідження автор блискуче досягає поставленої мети.

Робота виконана спільно з французькими колегами з Інституту хімії та матеріалів Університету Париж-Схід (Франція), які приймали участь у плануванні окремих її етапів, обговоренні та інтерпретації результатів. Дисертація починається з об’ємної анотації роботи і переліку робіт автора. Далі йде **Вступ** та літературний огляд, представлений у **Розділі 1** дисертації, де автор формулює свої ідеї, стратегію і завдання роботи. Тут зібрані,

проаналізовані і систематизовані, перш за все, сучасні відомості про структуру і властивості іонних рідин (ІР), розглянуті їх основні типи, показана їх відмінність від звичайних солей та органічних розчинників. В огляді ретельно висвітлена важлива роль ІР при формуванні сітчастих полімерів (переважно поліепоксидів), де вони виконували роль каталізаторів/твердників, іон-провідних наповнювачів, пластифікаторів, лубрикантів. Відзначена практична відсутність до початку дисертаційної роботи досліджень в області використання ІР як пороутворювачів. В кінці обговорено ті окремі публікації, що присвячувались використанню ІР при формуванні ПЦС. Отже, завдяки творчим зусиллям автора створено систематичний, наглядний і гарно ілюстрований літературний огляд, який може бути окремо опублікований у рейтинговому науковому журналі.

**Розділ 2** дисертації традиційно включає методичну частину роботи. У гарній лаконічній манері Ващук А.В. надає тут основні характеристики використаних речовин – диціанового естеру бісфенолу Е (ДЦБЕ) та чотирьох ІР (інертних апротонних –  $[\text{OMIm}][\text{BF}_4]$  і  $[\text{HPyr}][\text{BF}_4]$  та реакційноздатних протонних –  $[\text{NEAIm}][\text{HCl}]$  і  $[\text{PHMG}][\text{TS}]$ ), хімічна структура яких підтверджена даними  $^1\text{H}$  ЯМР спектроскопії. Ретельно описані методики синтезу чистих сітчастих поліціануратів та ПЦС в присутності різних ІР, а також ціла низка сучасних структурно-чутливих методів дослідження. Представлені чіткі позначення всіх фізико-хімічних величин і відповідні формули для їх розрахунку.

Результативна частина дисертації, яка складається з трьох розділів, гарно структурована і викладена. Так, в **Розділі 3** дисертації висвітлені широкі кінетичні дослідження процесів зшивання чистого ДЦБЕ та його композицій різного складу з інертною апротонною ІР –  $[\text{OMIm}][\text{BF}_4]$ , які базувалися на співставленні даних одразу двох методів: FTIR спектроскопії та ДСК. Таким чином, вдалося виявити значний каталітичний ефект при застосуванні  $[\text{OMIm}][\text{BF}_4]$  та його посилення при збільшенні вмісту даної ІР у композиції. Безумовними досягненнями цієї частини роботи є визначення

конверсії ДЦБЕ на всіх етапах синтезу і доотверднення зразків ПЦС, а також встановлення термофізичних параметрів і механізму цих процесів. Вплив добавок  $[\text{OMIm}][\text{BF}_4]$  на в'язко-пружні властивості і термічну стійкість отриманих ПЦС, який був встановлений методами ДМТА і ТГА, висвітлений наприкінці цього розділу. Виявлено лише незначні зміни в уявній енергії активації розклування та параметрах термічної деструкції ПЦС в присутності даної ІР, що засвідчило фактичне збереження гарних термофізичних властивостей отриманого матеріалу.

Наступний **Розділ 4** дисертації висвітлює близькі по духу дослідження процесів утворення ПЦС в композиції з реакційно здатними протонними ІР ( $[\text{HEAIm}][\text{HCl}]$  і  $[\text{PHMG}][\text{TS}]$ ), а також структури і термостійкості отриманих матеріалів з використанням тих же самих методів. Встановлена каталітична активність обох ІР при формуванні ПЦС та їх вбудовування в структуру сіток. Запропоновано альтернативний механізм утворення ПЦС за участю даних ІР, який полягав у початковій взаємодії та утворенні ковалентних зв'язків між цианатними групами ДЦБЕ та активними гідроксильними або амінними групами ІР. Показано зменшення уявної енергії розклування отриманих гібридних сіток порівняно з чистою ПЦС (причому найсильніше у випадку використання  $[\text{PHMG}][\text{TS}]$ ), але збереження на тому ж рівні їх термостабільності.

Найбільш цікавим і важливим є, на мою думку, **Розділ 5** дисертації, де представлені не тільки дослідження впливу інертної апротонної ІР –  $[\text{NPyg}][\text{BF}_4]$  на процес формування, структуру і комплекс термофізичних властивостей ПЦС, але й розроблено шлях отримання на їх основі термостабільних нанопористих матеріалів. На базі систематичних, добре продуманих експериментів вдалося розкрити багатопланову роль цієї ІР при утворенні ПЦС: як каталізатора, наповнювача, модифікатора та пластифікатора сітки, на що суттєво впливав вміст ІР. Була виявлена і ще одна практично важлива властивість даної ІР як ефективного пороутворювача з можливістю її багатократного використання для такої мети

завдяки здатності до регенерації.

Серед численних досягнень даної дисертаційної роботи найбільше наукове значення і найбільшу новизну мають, на мою думку, такі результати:

- Вперше представлена цілісна картина впливу апротонних та протонних (в тому числі полімерних) іонних рідин на синтез поліціануратних сіток з розкриттям детального механізму процесів зшивання в залежності від хімічної структури ІР.
- Встановлено загальний каталітичний ефект на процес формування ПЦС при застосуванні досліджених ІР незалежно від їх хімічної природи та вмісту. При цьому каталітична активність апротонних ІР обумовлена утворенням проміжних комплексів типу  $[\text{CN}]^{\delta+}[\text{OMIm}]^{\delta-}$  та  $[\text{CN}]^{\delta+}[\text{HPyr}]^{\delta-}$ , в той час як каталітична дія реакційноздатних протонних ІР пов'язана з ковалентним приєднанням їх активних гідроксильних або аміногруп до ціанатних груп ДЦБЕ.
- Вперше проведена кореляція між процесом синтезу, вмістом ІР, структурою та основними фізико-хімічними характеристиками нових сітчастих матеріалів.
- Показано, що такі ІР як  $[\text{HPyr}][\text{BF}_4]$  можуть здійснювати багатоплановий вплив на процес синтезу ПЦС і, в результаті, суттєво змінювати фізико-хімічні та механічні властивості сіток, зокрема: підвищувати модуль пружності у склоподібному стані, підвищувати показники міцності на розтяг і модуль Юнга, здійснювати пластифікуючий ефект і одночасно зберігати високу термостабільність сіток.
- На основі використання апротонної ІР  $[\text{HPyr}][\text{BF}_4]$  як пороутворювача розроблено ефективний метод одержання плівкових нанопористих ПЦС з високою термостабільністю і регулярним розподілом нанопор (розміром ~40-65 нм) в структурі сіток.

Проведені дослідження та їх аналіз довели продуктивність ідей автора,

покладених в основу роботи. Зокрема, підтверджена перспективність використання ІР різної хімічної будови як мультифункціональних агентів впливу для регулювання швидкості утворення, ступеню зшивання, структури і термофізичних характеристик ПЦС. Розроблено також новий нанопористий матеріал з високою термостабільністю. Всі ці досягнення, а також одержаний патент України на винахід свідчать про велике **практичне значення** представленої дисертаційної роботи.

Серед помічених **недоліків** даної роботи слід відзначити наступні:

- Не вказана ступень чистоти основних компонентів: диціанового естеру бісфенолу Е та іонних рідин. Чи містили вони якійсь процент вологості? Згідно літературних даних, подібні іонні рідини можуть включати до 5 мас % води, що може впливати на стан скла з NaCl, яке використовували для зйомки FTIR спектрів, і самі спектри в областях  $\nu_{O-H}$  та  $\delta_{O-H}$  коливань.
- FTIR спектри знімали в області хвильових чисел  $4000-600\text{ см}^{-1}$ , однак в дисертації наводили ці спектри лише в областях  $2300-1300\text{ см}^{-1}$ . Таким чином, відсікали при аналізі спектрів важливі області  $\nu_{C-H}$ ,  $\nu_{N-H}$ ,  $\nu_{O-H}$  та  $\nu_{C-O}$  коливань. Але навіть у наведених областях спектру не всі існуючі смуги коливань були описані, тобто не було зроблено їх віднесення. Наприклад, чим може пояснити автор існування в спектрах ДЦБЕ та утворених ПЦС смуги коливань поблизу  $1600\text{ см}^{-1}$ ?
- В дисертації не роз'яснено, що малось на увазі під терміном “інтенсивність смуги” коливань (амплітуда смуги чи її інтегральна інтенсивність) і як розраховувалась ця величина для різних смуг з одержаних спектрів, щоб оцінити ступень перетворення ціанатних груп в процесах циклотримеризації.
- В області  $\nu_{O-C\equiv N}$  коливань реально присутні 3 смуги, що перекриваються, які проявляються як два максимуми і плече. Автор нажаль обходить питання віднесення цих смуг до конкретних типів коливань і використовує в розрахунках параметру  $\alpha$  мало зрозумілу величину “інтенсивності

характеристичного дублету ціанатної групи”. Але причини існування навіть “дуплету ціанатної групи” не обговорюються.

- Не зовсім зрозуміло, чому саме у випадку використання як іонної рідини 1-гептилпіридиніум тетрафлуороборату іон  $[\text{BF}_4]^-$  так сильно взаємодіє з триазиновим кільцем ПЦС, що це викликає навіть зсуви відповідних смуг коливань у FTIR спектрі.

Вказані зауваження не зменшують загальне позитивне враження від роботи і спрямовані лише на її подальший розвиток. Дисертація Ващук А.В., виконана під керівництвом чл.-кор. НАН України професора Файнлейба А.М. та доктора хімії Гранде Д. (з Інституту хімії та матеріалів Університету Париж-Схід, Франція), містить великий обсяг нових гарно систематизованих і обговорених результатів, які базуються на плідних ідеях і тонких експериментальних підходах. Поставлені завдання успішно виконані за допомогою вдало підібраних і взаємно доповнюючих фізичних та фізико-хімічних методів дослідження. Це робить встановлені закономірності і зроблені висновки повністю **достовірними**. Дисертація виконана й викладена на високому науковому рівні, містить у кожному розділі гарні вступ і заключення, а її результати перспективні для створення нових конструкційних матеріалів для мікроелектроніки та авіаційної, космічної і автомобільної промисловості. Отже, дана дисертаційна робота є значним внеском в розвиток хімії, фізико-хімії та технології полімерних матеріалів.

Результати дисертації відображені у 24 наукових публікаціях, серед яких: 5 статей у наукових фахових (вітчизняних і міжнародних) виданнях, 1 патенті України та тезах 18 доповідей на міжнародних та українських конференціях. Публікації і автореферат повністю відповідають змісту дисертаційної роботи.

Вважаю, що дисертаційна робота Ващук Аліни Віталіївни “Синтез, структура і властивості сітчастих поліціануратів та нанопористих матеріалів, одержаних з використанням іонних рідин” є завершеною науковою працею і за актуальністю та об’ємом досліджень, новизною результатів, їх науково-

теоретичним і практичним значенням та ступенем обґрунтованості висновків повністю відповідає вимогам до кандидатських дисертацій, визначених п.п. 9, 11, 12, 13 «Порядку присудження наукових ступенів», затвердженого постановою Кабінету Міністрів України № 567 від 24.07.2013 р. (зі змінами, внесеними згідно з Постановами КМУ № 656 від 19.08.2015 р., № 1159 від 30.12.2015 р. та № 567 від 27.07.2016 р.), а її автор, Ващук Аліна Віталіївна, заслуговує присудження наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 02.00.06 – хімія високомолекулярних сполук.

Офіційний опонент –  
провідний науковий співробітник  
кафедри хімії високомолекулярних  
сполук хімічного факультету  
Київського національного університету  
імені Тараса Шевченка,  
доктор хімічних наук, професор,  
заслужений діяч науки і техніки України

Желтоножська Т.Б.

*Підпис докт. хім. наук професора Желтоножської Т.Б. засвідчую:*

