

«ЗАТВЕРДЖУЮ»

Директор Інституту хімії

високомолекулярних сполук НАН України

д.х.н. Олександр БРОВКО



ВИТЯГ

з протоколу № 8 фахового семінару, проведеного у
відділі термостійких полімерів і нанокомпозитів
Інституту хімії високомолекулярних сполук НАН України
від «08» липня 2026 року

На засіданні були присутні 32 особи, у тому числі 10 докторів хімічних наук, 16 кандидатів хімічних наук.

СЛУХАЛИ: публічну презентацію аспірантки відділу термостійких полімерів і нанокомпозитів Інституту хімії високомолекулярних сполук НАН України **Шульженко Діани Михайлівни** її дисертаційної роботи «Вплив амінофункціоналізованих поліедральних олігомерних силсесквіоксанів на процес формування, структуру та властивості нанокомпозитів на основі поліціануратів», що висувається на здобуття наукового ступеня доктора філософії за спеціальністю 102 Хімія, галузь знань 10 Природничі науки.

З дисертаційною роботою попередньо ознайомилися рецензенти: старший науковий співробітник відділу хімії олігомерів і сітчастих полімерів д.х.н., с.н.с. Стрюцький О.В. та старший науковий співробітник відділу фізики полімерів к.х.н., с.н.с. Шанталій Т.А.

У публічній презентації Шульженко Д.М. виклала основні положення своєї дисертаційної роботи. В обговоренні взяли участь член-кореспондент НАН України, д.х.н., професор Шевченко В.В., д.х.н. Бровко О.О., д.х.н., професор Рябов С.В., д.х.н., с.н.с. Рожнова Р.А., д.х.н., с.н.с. Карабанова Л.В., д.х.н., с.н.с. Стрюцький О.В., к.х.н., с.н.с. Мишак В.Д., д.ф.-м.н., професор Мамуня Є.П.

З відгуком на роботу виступив д.ф.-м.н., професор Мамуня Є.П. та член-кореспондент НАН України, д.х.н., професор Шевченко В.В., які дали позитивну оцінку виконаній роботі, підкреслили її наукову новизну, високий теоретичний та експериментальний рівень, а також актуальність застосування термостійких нанокомпозитів у таких сучасних високотехнологічних галузях, як мікроелектроніка, авіаційна та космічні промисловості.

У процесі обговорення було рекомендовано скоригувати доповідь та презентацію роботи.

ВИСНОВОК

про наукову новизну, теоретичне та практичне значення результатів дисертації

Шульженко Діани Михайлівни

«Вплив амінофункціоналізованих поліедральних олігомерних силсесквіоксанів на процес формування, структуру та властивості нанокомпозитів на основі поліціануратів»,

поданої на здобуття ступеня доктора філософії за спеціальністю 102 -
Хімія

1. Актуальність теми дослідження.

Актуальність роботи обумовлена необхідністю створення мультифункціональних термостійких полімерних нанокомпозитів із прогнозованими експлуатаційними характеристиками, що є одним із ключових завдань сучасної хімії високомолекулярних сполук. Особливе місце серед термореактивних смол займають ціанатестерні смоли, поліциклотримеризація яких обумовлює формування густозшитих поліціануратних сіток (ПЦС) із високою температурою склування, термо- та радіаційною стійкістю, низькими діелектричними втратами і водопоглинанням, високою адгезією до металів, вугле- та скловолокон, високою стійкістю до дії агресивних середовищ тощо. Це зумовлює перспективність їх використання в таких високотехнологічних галузях промисловості, як аерокосмічна, мікроелектронна, судно- та автомобілебудівна, енергетична тощо. Водночас синтез ПЦС є тривалим високотемпературним процесом, що потребує використання специфічних каталізаторів, часто токсичних, а жорстка структура полімерної сітки зумовлює необхідність її модифікації. Перспективним напрямом вирішення цих проблем є наномолекулярний дизайн ПЦС із використанням реакційноздатних POSS, які поєднують кремнекисневий каркас і функціональні органічні замісники. Функціоналізовані POSS здатні пришвидчувати процес поліциклотримеризації, рівномірно розподілятися в сітці-матриці та ковалентно вбудовуватися до полімерної сітки, що формується за їх присутності (метод *in situ*), забезпечуючи неадитивне та синергічне підвищення фізико-механічних і термічних характеристик навіть за надмалого вмісту ($<<1$ мас.%) нанонаповнювача. Це визначає актуальність розроблення термостійких гібридних органо-неорганічних ПЦС/POSS нанокомпозитів із керованими властивостями.

2. Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.

Дисертаційну роботу виконано у відділі термостійких полімерів і нанокомпозитів ІХВС НАН України у відповідності з планами науково-дослідних робіт ІХВС НАН України:

1. «Термостійкі мультифункціональні гетероциклічні полімери та їх нанокомпозити» (2019-2023 рр.), № д/р 0119U001234;
2. «Наукові засади створення функціональних полімерних систем для сучасних технологій» (з 2022 р.), № д/р 0112U000435;
3. «Мультифункціональні термореактивні нітрогенвмісні полімери, їхні гібридні та взаємопроникні сітки, нано- та мікрокомпозити» (з 2024 р.), № д/р

0124U002097;

4. Спільний міжнародний французько-український дослідницький проєкт МДП «ПОЛІТЕРМАТ» (з 2022 р.).

3. Наукова новизна та теоретичне значення отриманих результатів.

При виконанні досліджень було отримано такі нові наукові результати:

1. Вперше отримано та науково обґрунтовано закономірності формування гібридних органо-неорганічних поліціануратних нанокompозитів, синтезованих на основі диціанатного естеру бісфенолу Е і надмалого вмісту (0,025 – 1,0 мас.%) амінофункціоналізованих POSS (аміно-POSS) з різною будовою та функціональністю реакційноздатних органічних замісників: аліфатичний замісник з однією первинною аміногрупою (амінопропілзобутил POSS, APIB-POSS); аліфатичний замісник з первинною та вторинною аміногрупами (аміоетиламінопропіл-ізобутил POSS, AEAPIB-POSS); або вісім аліфатично-ароматичних замісників, кожен з яких містить вторинну аміногрупу (*N*-феніламінопропіл POSS, NPAP-POSS). Визначено вплив вмісту нанонаповнювача та методів його диспергування на структуру, термічні, теплофізичні, в'язкопружні та інші властивості створених термостійких органо-неорганічних ПЦС/аміно-POSS нанокompозитів.

2. Вперше встановлено вплив надмалого (0,1 мас.%) вмісту реакційноздатного APIB-POSS та, для порівняння, інертного фулерену C₆₀ на кінетичні параметри поліциклотримеризації ДЦБЕ та показано їх принципово різну дію: прискорення поліциклотримеризації ДЦБЕ у випадку APIB-POSS і гальмування процесу при застосуванні інертного фулерену C₆₀. Визначено кінетичні закономірності формування гібридних ПЦС за присутності аміно-POSS залежно від їхньої функціональності (APIB-POSS, AEAPIB-POSS і NPAP-POSS) та концентрації (0,025 – 1,0 мас.%).

3. Вперше за даними ФТІЧ, ¹H та ¹³C ЯМР спектроскопій експериментально підтверджено взаємодію вторинних аміногруп NPAP-POSS та AEAPIB-POSS із ціанатними групами ДЦБЕ з утворенням проміжних ізосечовинних фрагментів та подальшим вбудовуванням нанонаповнювача до гібридної поліціануратної сітки, що формується.

4. Визначено, що за присутності надмалого вмісту (0,025 – 1,0 мас.%) досліджених аміно-POSS суттєво зростала швидкість поліциклотримеризації ДЦБЕ та конверсія ціанатних груп, скорочувався індукційний період реакції, знижувалися температура та ефективна (уявна) енергія активації (*E*_а) реакції, що обумовлено хімічною взаємодією компонентів системи. Методами ФТІЧ і ДСК було зафіксовано, що хімічна взаємодія ціанатних (ДЦБЕ) та аміногруп (аміно-POSS) починалася вже за *T* ≈ 25 °C, що значно підвищує економічну ефективність створення гібридних органо-неорганічних ПЦС/аміно-POSS наноматеріалів та розширює можливості їх використання.

5. Встановлено вплив способу диспергування (швидкісне механічне за *T* = 65 °C і *T* = 165 °C, або ультразвукове змішування за *T* = 65 °C) NPAP-POSS (0,025 мас.%) на хімічні процеси, що відбуваються у реакційних ДЦБЕ/NPAP-POSS сумішах під час диспергування, та на хімічну будову, в'язкопружні, теплофізичні й термічні властивості термостійких органо-неорганічних

ПЦС/NPAP-POSS нанокompозитів. Визначено, що ультразвукове диспергування нанонаповнювача у мономері ДЦБЕ та швидкісне механічне за $T = 65\text{ }^{\circ}\text{C}$ є найбільш ефективними, оскільки забезпечують значне підвищення температури склування ($T_{\text{ск}}$) зразків нанокompозитів (порівняно з ПЦС), що розширює діапазон робочих температур, де зразки зберігають свої фізико-хімічні та механічні властивості.

6. Знайдено суттєве зростання (порівняно з індивідуальною ПЦС) газотранспортних характеристик для ПЦС/NPAP-POSS та ПЦС/AEAPIB-POSS нанокompозитів, що містять всього 0,1 мас.% нанонаповнювача: для ПЦС/NPAP-POSS проникність He та CO₂ зросла, відповідно, в 1,9 та 3,9 рази, а для ПЦС/AEAPIB-POSS – у 1,8 та 3,6 рази, відповідно. Також визначено, що коефіцієнт дифузії CO₂ збільшився в 1,9 рази для ПЦС/NPAP-POSS, та в 2,0 рази для ПЦС/AEAPIB-POSS нанокompозитів. Отримані результати свідчать про те, що введення наночастинок аміно-POSS зумовлює у зразках нанокompозитів збільшення вільного об'єму, що створює додаткові шляхи дифузії для транспортування газу.

4. Практичне значення результатів дисертації.

Встановлені в роботі нові наукові положення та закономірності є науковим підґрунтям для цілеспрямованого регулювання синтезу термостійких нанокompозитів на основі поліціануратних сіток, які формуються із ДЦБЕ за присутності екологічно безпечних амінофункціоналізованих POSS різної хімічної будови та функціональності, а також для керування структурою і властивостями створених гібридних органо-неорганічних ПЦС/аміно-POSS нанокompозитів.

Отримані в роботі закономірності створюють передумови для контрольованого регулювання та збільшення швидкості синтезу зразків нанокompозитів, суттєвого зниження індукційного періоду і температури реакції, для керування ступенем зшивання ПЦС та ковалентного вбудовування до неї наночастинок аміно-POSS, для заміни токсичних каталізаторів на екологічно безпечні. Як результат отримані нові наукові знання сприяють створенню нових гібридних органо-неорганічних ПЦС/аміно-POSS нанокompозитів з прогнозованим та посиленням комплексом фізико-хімічних характеристик.

Синтезовані ПЦС/аміно-POSS нанокompозити є перспективними для використання як мультифункціональні адгезиви (для металів, оптичних волокон, пластиків тощо), компаунди, функціональні покриття та зв'язуючі для вугле-, скло- та органопластиків та інших виробів спеціального призначення, які можуть працювати в екстремальних умовах за підвищених температур, вологості, в агресивному середовищі, вакуумі у таких сучасних високотехнологічних галузях, як мікроелектроніка, авіаційна та космічна промисловість.

5. Особиста участь автора полягає в одержанні наукових та практичних результатів, що викладені в дисертаційній роботі.

Дисертаційна робота виконана у відділі термостійких полімерів і нанокompозитів Інституту хімії високомолекулярних сполук НАН України,

науковий керівник член-кореспондент НАН України, д. х. н., професор, зав. відділу Файнлейб О.М.

Відповідно до звіту подібності щодо перевірки на плагіат (програма Antyplagiat), дисертаційна робота **Шульженко Д.М.** є результатом самостійних досліджень здобувача і не містить елементів плагіату та запозичень. Використані ідеї, результати і тексти інших авторів мають посилання на відповідне джерело.

Дисертація характеризується єдністю змісту та відповідає вимогам щодо її оформлення.

6. Перелік публікацій за темою дисертації із зазначенням особистого внеску здобувача.

За результатами досліджень опубліковано 18 наукових праць, у тому числі 0 монографій, 6 статей у наукових фахових виданнях (з них 6 статей у періодичних наукових виданнях інших держав, які входять до ОЕСР та/або Європейського Союзу, фахових виданнях України, або закордонних виданнях, що входять до WoS або Scopus), 0 патентів, 12 тез доповідей у збірниках матеріалів конференцій.

Статті:

1. Grigoryeva, O., Fainleib, A., Starostenko, O., **Shulzhenko, D.**, Rios de Anda, A., Gouanvé, F., Espuche, E., & Grande, D. (2023). Effect of amino-functionalized polyhedral oligomeric silsesquioxanes on structure-property relationships of thermostable hybrid cyanate ester resin based nanocomposites. *Polymers*, 15(24), 4654. <https://doi.org/10.3390/polym15244654> [Online]. Available: <https://www.mdpi.com/2073-4360/15/24/4654> . Accessed on: January 13, 2025. IF = 4.7 (2023), **Q1** (Особистий внесок здобувача: проведення експериментальних досліджень, аналіз та узагальнення результатів, підготовка результатів до опублікування).
2. Grigoryeva, O., **Shulzhenko, D.**, Starostenko, O., Fainleib, A., & Grande, D. (2025). Molecular design of cyanate ester resin using amino-POSS and C₆₀ to create high-performance thermostable polycyanurate nanocomposites. *Express Polymer Letters*, 19(5), 504–518. <https://doi.org/10.3144/expresspolymlett.2025.37> IF = 2.4 (2025), **Q2** (Особистий внесок здобувача: участь у плануванні експерименту, проведення експериментальних досліджень, аналіз та узагальнення результатів, участь в обговоренні та написанні статті, підготовка результатів до опублікування).
3. Grigoryeva, O., **Shulzhenko, D.**, Gusakova, K., Starostenko, O., Fainleib, A., & Grande, D. (2025). Catalytic and synergistic effects of aminoethylaminopropylisobutyl polyhedral oligomeric silsesquioxane in the formation of heat-resistant hybrid organic-inorganic polycyanurate nanocomposites. *Theoretical and experimental chemistry*, 61(4), 285–294. IF = 0.8 (2025), **Q4** <https://doi.org/10.1007/s11237-026-09873-z> (Особистий внесок здобувача: дослідження методами ДСК, ФТІЧ і ЯМР, аналіз результатів досліджень, обговорення, редагування та написання статті).
4. **Шульженко, Д.**, Файнлейб, О. (2024). Наноккомпозити на основі термостійкої поліціануратної матриці. *Полімерний журнал*, 46(3), 153–176. <https://doi.org/10.15407/polymerj.46.03.153> (Особистий внесок здобувача: аналіз

та узагальнення результатів, участь в обговоренні та написанні статті, підготовка результатів до опублікування).

5. Григор'єва, О., **Шульженко, Д.**, Гусакова, К., Старостенко, О., Файнлейб, О., і Grande, D. (2024). Каталітичний ефект N-феніламінопропіл поліедрального олігомерного силсесквіоксану при синтезі гібридних нанокompозитів на основі поліціанурату. Полімерний журнал, 46(1), 3–14. <https://doi.org/10.15407/polymerj.46.01.003> (Особистий внесок здобувача: участь у плануванні експерименту, проведення експериментальних досліджень, аналіз та узагальнення результатів, участь в обговоренні та написанні статті, підготовка результатів до опублікування).

6. Григор'єва, О., **Шульженко, Д.**, Гусакова, К., Старостенко, О., Пилипенко, А., Файнлейб, О., і Grande, D. (2024). Вплив методу диспергування N-феніламінопропіл поліедрального олігомерного силсесквіоксану на структуру та властивості термостійких нанокompозитів на основі поліціанурату. Полімерний журнал, 46(3), 209–225. <https://doi.org/10.15407/polymerj.46.03.209> (Особистий внесок здобувача: участь у плануванні експерименту, проведення експериментальних досліджень, аналіз та узагальнення результатів, участь в обговоренні та написанні статті, графічна підготовка результатів до опублікування).

Тези доповідей:

7. Grigoryeva, O., **Shulzhenko, D.**, Starostenko, O., Fainleib, A., & Grande, D. (2025, May 28–29). Cure kinetics of dicyanate ester of bisphenol E in the presence of ultra-low content of reactive or inert nanofiller. *Book of Abstracts of the Ukrainian Conference with International Participation “Chemistry, Physics and Technology of Surface”* (p. 193). Kyiv, Ukraine.

8. **Шульженко, Д.**, Григор'єва, О., Grande, D., і Файнлейб, О. (2025, 25 червня). Каталітичний ефект амінопропіламіноетил поліедрального олігомерного силсесквіоксану при формуванні гібридних органо-неорганічних поліціануратних нанокompозитів. *Матеріали наукової конференції з міжнародною участю «Ліпатівські читання – 2025»* (с. 130–132). Київ, Україна.

9. Fainleib, A., Grigoryeva, O., **Shulzhenko, D.**, Starostenko, O., Oswald, L., & Grande, D. (2025, January 27–30). Molecular design of cyanate ester resins using amino-functionalized polyhedral oligomeric silsesquioxane and C60 to create high-performance thermostable polycyanurate nanocomposites. *Book of Abstracts of the International Conference “Polymer Blends – Eurofillers 2025”* (p. 108). Lyon, France.

10. Grigoryeva, O., **Shulzhenko, D.**, Gusakova, K., Starostenko, O., Fainleib, A., & Grande, D. (2025, January 27–30). Effect of the dispersion method of amino-functionalized polyhedral oligomeric silsesquioxane on the structure and properties of heat-resistant nanocomposites based on polycyanurate. *Book of Abstracts of the International Conference “Polymer Blends – Eurofillers 2025”* (p. 114). Lyon, France.

11. Grigoryeva, O., **Shulzhenko, D.**, Starostenko, O., Gusakova, K., & Fainleib, A. (2024). Curing kinetics of cyanate ester resin in situ N-phenylaminopropyl polyhedral oligomeric silsesquioxane nanoparticles. *Proceedings of the 2024 IEEE 14th International Conference “Nanomaterials: Applications & Properties (NAP-2024)”* (p. 02nss–25). Riga, Latvia.

12. Fainleib, A., Grigoryeva, O., Starostenko, O., **Shulzhenko, D.**, Rios de Anda, A., Gouanvé, F., Espuche, E., & Grande, D. (2024). Thermostable hybrid cyanate ester resin/amino-POSS nanocomposites. *Book of Abstracts of the International Conference "POLY-CHAR 2024: Polymers for Our Future"* (p. 179). Madrid, Spain.
13. Grigoryeva, O., Fainleib, A., Starostenko, O., **Shulzhenko, D.**, Rios de Anda, A., & Grande, D. (2023). Synthesis and thermal behavior of thermostable cyanate ester resin/amino-POSS hybrid nanocomposites. *Proceedings of the International Scientific Conference "Modern Achievements in Food, Organic and Polymer Chemistry"* (pp. 86–89). Lviv, Ukraine.
14. **Shulzhenko, D.**, Starostenko, O., Grigoryeva, O., Michely, L., Fainleib, A., & Grande, D. (2023). Catalytic effect of amino-functionalized polyhedral oligomeric silsesquioxanes on kinetics of cyanate ester resin polymerization. *Proceedings of the XV All-Ukrainian Scientific Conference "Chemical Karazin Readings – 2023"* (pp. 103–104). Kharkiv, Ukraine.
15. **Шульженко, Д.**, Григор'єва, О., Старостенко, О., Michely, L., Файнлейб, О., Золотаренко, О., & Grande, D. (2022). Кінетика полімеризації ціанатного мономеру за присутності реакційноздатних чи інертних неорганічних наночастинок і термічні властивості синтезованих нанокомпозитів. *Матеріали XV Української конференції з високомолекулярних сполук з міжнародною участю (ВМС-2022)* (с. 210–212). Київ, Україна.
16. **Shulzhenko, D.**, Starostenko, O., Grigoryeva, O., Michely, L., Fainleib, A., & Grande, D. (2022). Curing kinetics of cyanate ester resin in the presence of different inorganic nanoparticles and thermal properties of the synthesized nanocomposites. *Proceedings of the 2022 IEEE 12th International Conference "Nanomaterials: Applications & Properties (NAP-2022)"* (pp. NSS13–1–NSS13–4). <https://doi.org/10.1109/NAP55339.2022.9934391>
17. Гусакова, К., Григор'єва, О., **Шульженко, Д.**, Старостенко, О., & Файнлейб, О. (2022). Структура і властивості органо-неорганічних нанокомпозитів на основі поліціанурату і аміно-POSS. *Матеріали XI Міжнародної науково-технічної конференції «Поступ в нафтогазопереробній та нафтохімічній промисловості»* (с. 170–173). Львів, Україна.
18. Starostenko, O., Grigoryeva, O., **Shulzhenko, D.**, Michely, L., Fainleib, A., & Grande, D. (2022). Effect of inorganic nano(micro)fillers on kinetics of cyanate ester resin polymerization and thermal properties of polymer networks thereof. *Матеріали XI Міжнародної науково-технічної конференції «Поступ в нафтогазопереробній та нафтохімічній промисловості»* (с. 199–201). Львів, Україна.

ПОСТАНОВИЛИ:

1. Затвердити висновок про наукову новизну, теоретичне та практичне значення результатів дисертації **Шульженко Діани Михайлівни** на тему «Вплив амінофункціоналізованих поліедральних олігомерних силсесквіоксанів на процес формування, структуру та властивості нанокомпозитів на основі поліціануратів».
2. Констатувати, що за актуальністю, ступенем наукової новизни,

обґрунтованістю, науковою та практичною цінністю здобутих результатів дисертація Шульженко Діани Михайлівни відповідає спеціальності 102 – Хімія та вимогам Порядку підготовки здобувачів вищої освіти ступеня доктора філософії та доктора наук у закладах вищої освіти (наукових установах), затвердженого постановою Кабінету Міністрів України від 23 березня 2016 р. № 261, пп. 6, 7, 8 Порядку присудження ступеня доктора філософії та скасування рішення разової спеціалізованої вченої ради закладу вищої освіти, наукової установи проприсудження ступеня доктора філософії», затвердженого постановою Кабінету Міністрів України №44 від 12.01.2022 р.

3. Рекомендувати дисертацію **Шульженко Діани Михайлівни** на тему «Вплив амінофункціоналізованих поліедральних олігомерних силсесквіоксанів на процес формування, структуру та властивості наноккомпозитів на основі поліціануратів» до захисту на здобуття ступеня доктора філософії у разовій спеціалізованій вченій раді за спеціальністю 102 – Хімія.

4. Рекомендувати вченій раді Інституту затвердити склад разової спеціалізованої вченої ради:

Голова ради:

Стрюцький Олександр Васильович, доктор хімічних наук, старший науковий співробітник, виконуючий обов'язки завідувача відділу хімії олігомерів і сітчастих полімерів Інституту хімії високомолекулярних сполук НАН України.

Рецензенти:

Козак Наталія Віталіївна, доктор хімічних наук, старший науковий співробітник, провідний науковий співробітник відділу фізики полімерів Інституту хімії високомолекулярних сполук НАН України.

Шанталій Тетяна Андріївна, кандидат хімічних наук, старший науковий співробітник, старший науковий співробітник відділу фізики полімерів Інституту хімії високомолекулярних сполук НАН України.

Офіційні опоненти:

Дончак Володимир Андрійович, доктор хімічних наук, професор, завідувач кафедри органічної хімії Інституту хімії та хімічних технологій Національного університету «Львівська політехніка».

Махно Станіслав Миколайович, доктор фізико-математичних наук, старший науковий співробітник, завідувач лабораторії електрофізики нанооб'єктів Інституту хімії поверхні ім. О.О. Чуйка НАН України.

Головуючий на засіданні семінару
відділу термостійких полімерів і наноккомпозитів,
член-кореспондент НАН України, д.х.н., професор



Валерій ШЕВЧЕНКО

Підпис член-кореспондента НАН України, д.х.н.,
професора В.В. Шевченка засвідчую
Вчений секретар ІХВС НАН України



Віра БУДЗІНСЬКА