

Голові разової спеціалізованої вченої ради PhD16721
Інституту хімії високомолекулярних сполук НАН України,
доктору хімічних наук
Олександру СТРЮЦЬКОМУ

Рецензента
д.х.н., с.н.с. Козак Н.В.

РЕЦЕНЗІЯ

на дисертаційну роботу Шульженко Діани Михайлівни

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

подану до захисту у разову спеціалізовану вчену раду

в Інституті хімії високомолекулярних сполук НАН України

на здобуття наукового ступеня доктора філософії
у галузі знань 10 – Природничі науки за спеціальністю 102 – Хімія

1. Актуальність теми дослідження. Робота присвячена актуальному напрямку сучасної хімії високомолекулярних сполук – створенню термостійких поліфункціональних полімерних нанокompозитів з регульованими властивостями для використання у високотехнологічних галузях промисловості. А саме розробленню термостійких гібридних органо-неорганічних нанокompозитів із керованими властивостями на основі *in situ* модифікування поліціануратних полімерних сіток (ПЦС) з використанням реакційноздатних амінофункціоналізованих поліедральних олігомерних силсесквіоксанів (POSS) за надмалого вмісту наномодифікатора.

2. Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Дисертаційна робота виконана під керівництвом член-кореспондента НАН України, д. х. н., професора, зав. відділу Файнлейба О.М. у відділі термостійких полімерів і нанокompозитів ІХВС НАН України у відповідності до науково-дослідних тем ІХВС НАН України: 1. «Термостійкі мультифункціональні гетероциклічні полімери та їх нанокompозити» (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 проект МДП «ПОЛІТЕРМАТ» (з 2022 р.).

3. Наукова новизна отриманих результатів. У дисертаційній роботі за результатами проведених досліджень вперше отримано та науково обґрунтовано закономірності формування гібридних органо-неорганічних поліціануратних нанокompозитів, синтезованих на основі диціанатного естеру бісфенолу Е (ДЦБЕ) і надмалого вмісту (0,025 – 1,0 мас.%) амінофункціоналізованих POSS із різною будовою та

функціональністю реакційноздатних органічних замісників: аліфатичний замісник з однією первинною аміногрупою (амінопропілізобутил POSS, APIB-POSS); аліфатичний замісник з первинною та вторинною аміногрупами (аміоетиламінопропілізобутил POSS, AEAPIB-POSS); або вісім аліфатично-ароматичних замісників, кожен з яких містить вторинну аміногрупу (N-феніламінопропіл POSS, NPAP-POSS). Також вперше 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.

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 ДЦБЕ і надмалого вмісту (0,025 - 1,0 мас.%) аміно-POSS з різною будовою та функціональністю реакційноздатних органічних замісників: аліфатичний замісник з однією первинною аміногрупою (амінопропілізобутил POSS, APIB-POSS); аліфатичний замісник з первинною та вторинною аміногрупами (аміоетиламінопропіл-ізобутил POSS, AEAPIB-POSS); та 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 інертного фулерену C₆₀ на кінетичні параметри поліциклотримеризації ДЦБЕ. 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) за 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 наномодифікатора до гібридної поліціануратної сітки, що формується. 4. Визначено, що за присутності надмалого вмісту (0,025 - 1,0 мас.%) досліджених аміно-POSS суттєво зростає швидкість поліциклотримеризації ДЦБЕ та конверсія ціанатних груп, скорочується індукційний період реакції, знижується температура та ефективна енергія активації (E_a) реакції, що зумовлено хімічною взаємодією компонентів системи. Методами ФТІЧ і ДСК було зафіксовано, що хімічна взаємодія ціанатних (ДЦБЕ) та аміногруп (аміно-POSS) починалася вже за 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°C є найбільш ефективними, оскільки забезпечують значне підвищення температури склування (T_{ск}) зразків нанокompозитів порівняно з ПЦС і 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.

Таким чином, **поставлене в роботі наукове завдання «Розроблення ефективних методів синтезу термостійких гібридних органо-неорганічних ПЦС/аміно-POSS нанокompозитів з використанням аміно-POSS різної хімічної будови та реакційної здатності, визначення особливостей впливу наномодифікатора, його типу, вмісту та методів диспергування на кінетичні характеристики синтезу та фізико-хімічні властивості нанокompозитів» виконане повністю, Шульженко Д.М. повною мірою оволоділа методологією наукової діяльності.**

5. Обґрунтованість і достовірність результатів. Достовірність отриманих результатів та висновків забезпечена застосуванням широкого комплексу взаємодоповнюючих сучасних фізико-хімічних методів аналізу: Кінетичні дослідження поліциклотримеризації ДЦБЕ за присутності аміно-POSS різної хімічної будови та визначення теплофізичних характеристик плівкових зразків ПЦС/POSS проводили методом диференційної сканувальної калориметрії (ДСК). Хімічну будову вихідних компонентів, реакційних сумішей і синтезованих нанокompозитів, а також кінетичні закономірності перебігу реакції поліциклотримеризації ДЦБЕ за присутності аміно-POSS або C₆₀ досліджували з використанням Фур'є трансмісійної інфрачервоної (ФТІЧ) спектроскопії. Структурні характеристики для індивідуальних ДЦБЕ, аміно-POSS, зразків реакційних сумішей ДЦБЕ/аміно-POSS та синтезованих преполімерів на їх основі аналізували з використанням рідинної ¹H та ¹³C ядерно-магнітної резонансної (ЯМР) спектроскопії та розрахунку відповідних теоретичних спектрів досліджених зразків. В'язкопружні властивості створених нанокompозитів досліджували методом динамічного механічного термічного аналізу (ДМТА). Стійкість нанокompозитів до термічної та термоокисної деструкції досліджували методом ТГА (в атмосфері аргону та повітря, відповідно). За допомогою сканувальної електронної мікроскопії (СЕМ) з енергодисперсійною рентгенівською (ЕДХ) спектроскопією проводили дослідження морфології та розподілу елементів у нанокompозитах. Дослідження мембранних властивостей ПЦС та ПЦС/аміно-POSS нанокompозитів проводили шляхом визначення їх газопроникності в атмосфері гелію (He) і карбону діоксиду (CO₂).

5. 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 посиленним комплексом фізико-хімічних характеристик. Синтезовані ПЦС/аміно-POSS нанокompозити є перспективними для використання як мультифункціональні адгезиви (для металів, оптоволокна, 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 космічні промисловості.

6. 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 джерело.

7. Зміст та структура дисертації. Дисертація викладена на 198 сторінках, написана українською мовою, складається зі вступу, 7 розділів, загальних висновків, додатку. Список використаних джерел містить 150 посилань, кожен розділ супроводжується висновками, матеріал викладено послідовно та відповідає вимогам щодо оформлення дисертації. *У першому розділі* наведено огляд наукових публікацій, присвячених ПЦС на основі ціанатестерних смол їх синтез, властивості, переваги і недоліки у порівнянні з системами на основі епоксидних смол та бісмалеїмідів та проаналізовано основні стратегії зниження крихкості та покращення міцності матеріалів на основі ПЦС. Особливу увагу приділено синтезу і властивостям органо-неорганічних нанокompозитів на основі ПЦС і POSS, сформульовано актуальну проблему, задачу дослідження та обґрунтовано вибір хімічних об'єктів дослідження. *Другий розділ* містить опис процедур синтезу та використаних обладнання, методів і методик дослідження. *У третьому розділі* проведено порівняння і проаналізовано вплив реакційноздатного АРІВ-POSS та інертного фулерену C₆₀ нанонаповнювачів на кінетичні характеристики синтезу поліціануратної сітки та властивості нанокompозитів. *Четвертий та п'ятий розділи* присвячені детальному опису кінетичних закономірностей формування, хімічній будові та термічним властивостям гібридних нанокompозитів на основі поліціанурату і АЕАРІВ-POSS та NPAP-POSS, відповідно. *В шостому розділі* проаналізовано вплив методів диспергування NPAP-POSS, на хімічну будову, морфологію та властивості гібридних нанокompозитів та виявлено, що спосіб диспергування нанонаповнювача в ДЦБЕ навіть за невеликого його вмісту (0,025 мас.%) істотно і по-різному впливає на в'язкопружні властивості синтезованих ПЦС/NPAP-POSS нанокompозитів. *У сьомому розділі* проведено порівняння та досліджено зв'язок між хімічною будовою аміно-POSS та властивостями гібридних ПЦС/АРІВ-POSS, ПЦС/АЕАРІВ-POSS та ПЦС/NPAP-POSS нанокompозитів за надмалого вмісту наномодифікатора, молекули якого можуть прищеплюватись за наявності однієї аміногрупи (АРІВ-POSS) або вбудовуватися (за наявності двох чи восьми аміногруп, АЕАРІВ-POSS і NPAP-POSS, відповідно) у структуру гібридної сітки, що формується. *У загальних висновках* сформульовані основні наукові результати, одержані в даній роботі

вперше та запропоновані наукові принципи керування процесом синтезу, структурою та властивостями гібридних ПЦС/аміно-POSS наноккомпозитів шляхом цілеспрямованого вибору хімічної будови аміно-POSS, їх концентрації та способу диспергування.

8. Публікації та апробація. Основні результати роботи **відповідають темі дисертації і повною мірою відображені** у 6 статтях у наукових фахових виданнях (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) та 12 тезах доповідей у збірниках матеріалів конференцій. Перелік публікацій за темою дисертації відповідає вимогам МОН щодо здобуття ступеня доктора філософії.

9. До тексту дисертації є такі зауваження та питання:

1. В розділах роботи, присвячених синтезу наноккомпозитів ПЦС/аміно-POSS детально проаналізовано вплив реакційноздатного наномодифікатора на механізм циклотримеризації ДЦБЕ. Водночас у літературному огляді питання механізму циклотримеризації ціанатестерних сполук практично не розглянуте. Винятком є короткий опис в 3 розділі концепції, дослідженої в роботах J. Bauer та M. Bauer. Хотілося б звернути увагу на те, що механізм формування шестичленних симтріазинових циклів та можливі шляхи ізомеризації утвореного циклу широко досліджувався і для ізоціануратних систем. Експериментальними та теоретичними методами також продемонстровано промотуючу (сокаталітичну) дію проміжних продуктів реакції та наявність S-подібної форми кінетичних кривих.
2. Є питання щодо допустимих меж використання кінетичної теорії високоеластичності Флорі-Ренера для сітчастих полімерних систем при обчисленні величин ν та M_c з механічних характеристик, отриманих методом ДМТА, у випадку густо зшитих ПЦС систем (рівняння 2.8 і 2.9) та до інтерпретації отриманих величин.
3. Вплив технологічних параметрів, зокрема способу диспергування наномодифікатора в мономері, на характеристики кінцевого матеріалу досліджено для наноккомпозитів ПЦС/NPAP-POSS із використанням трьох способів диспергування. Водночас доцільно уточнити, яким чином було обґрунтовано вибір досліджених параметрів змішування — швидкості, температури та інших умов. Чи розглядалися альтернативні методи диспергування, а також вплив способу диспергування на властивості систем ПЦС/AEAPIB-POSS та ПЦС/APIB-POSS?
4. Незважаючи на загалом якісне та акуратне оформлення рукопису, він містить окремі друкарські та редакційні помилки: ст. 51 знасилася, ст.54 не наведено системи 1 і 2 на підпису до рис.1.7; ст.113 реакційерздатних; ст.152 наноккомаозиту.

Зроблені зауваження не торкаються основного змісту і не впливають на загальну високу оцінку даної роботи та її наукове і практичне значення. Дисертація виконана і написана на високому науковому рівні, логічно побудована, кожний розділ містить чітко сформульований висновок. Комплекс взаємодоповнюючих фізичних і фізико-хімічних методів дослідження полімерних систем робить одержані результати достовірними.

Вважаю, що дисертаційна робота «Вплив амінофункціоналізованих поліедральних олігомерних силсесквіоксанів на процес формування, структуру та властивості наноккомпозитів на основі поліціануратів» за актуальністю, ступенем наукової новизни, обґрунтованістю, науковою та практичною цінністю здобутих результатів 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 про присудження ступеня доктора філософії, затвердженого постановою Кабінету Міністрів України №44 від 12.01.2022р., а її автор Шульженко Діана Михайлівна заслуговує присвоєння наукового ступеня доктора філософії за спеціальністю 102 - Хімія у галузі знань 10 - Природничі науки.

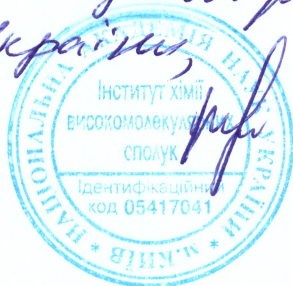
Рецензент

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

 Наталія КОЗАК

Підпис Наталії КОЗАК засвідчує

*Засл. директора з наукової роботи
ІХВС НАН України,
к.х.н.*



Олександр ТОЛСТОУ