

Голові разової спеціалізованої вченої ради PhD16721
Інституту хімії високомолекулярних сполук
НАН України, доктору хімічних наук
Стрюцькому Олександрю Васильовичу

Рецензента
к.х.н., с.н.с. Шанталій Т.А.

РЕЦЕНЗІЯ

на дисертаційну роботу Шульженко Діани Михайлівни

«ВПЛИВ АМІНОФУНКЦІОНАЛІЗОВАНИХ ПОЛІЕДРАЛЬНИХ ОЛІГОМЕРНИХ СИЛСЕСКВІОКСАНІВ НА ПРОЦЕС ФОРМУВАННЯ, СТРУКТУРУ ТА ВЛАСТИВОСТІ НАНОКОМПОЗИТІВ 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

Актуальність тематики дослідження

Необхідність створення нових мультифункціональних термостійких полімерних наноккомпозитів із прогнозованими та покращеними властивостями, придатних до використання у високотехнологічних галузях промисловості, є важливим завданням сучасної полімерної науки. Одними з представників високотермостійких полімерів є поліціанурати, які характеризуються високою температурою склування, термо- та радіаційною стійкістю, низькими діелектричними втратами і водопоглинанням, високою стійкістю до дії агресивних середовищ. Водночас, поліціанурати, які одержують поліциклотримеризацією ціанатестерних смол, характеризуються жорсткою структурою полімерної сітки, що зумовлює необхідність її модифікації, а також удосконалення умов синтезу. Перспективним напрямом вирішення цих проблем є використанням реакційноздатних поліедральних олігомерних силсесквіоксанів (POSS), які у своїй будові мають замкнений неорганічний кремнекисневий каркас та органічні замісники з різними функціональними групами, завдяки яким POSS здатні хімічно вбудовуватися до поліціануратної сітки, що формується за їх присутності (метод *in situ*), рівномірно розподілятися у полімерній матриці, що відображається на їх структурі та властивостях. Але дотепер залишаються недостатньо вивченими закономірності формування таких наноккомпозитів на основі поліціануратів та функціоналізованих POSS синтезованих методом *in situ*. Актуальність обраної тематики не викликає сумнівів, оскільки вона має значення як для теоретичних розробок створення високотермостійких наноккомпозитів, так і для використання отриманих матеріалів в авіакосмічній промисловості, електроніці, мембранних технологіях та інших високотехнологічних галузях.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами

Дисертаційну роботу виконано у відділі термостійких полімерів і нанокompозитів ІХВС НАН України у відповідності до планів науково-дослідних робіт Інституту: «Термостійкі мультифункціональні гетероциклічні полімери та їх нанокompозити» (2019-2023 рр.), № д/р 0119U001234; «Наукові засади створення функціональних полімерних систем для сучасних технологій» (з 2022 р.), № д/р 0112U000435; «Мультифункціональні термореактивні нітрогенвмісні полімери, їхні гібридні та взаємопроникні сітки, нано- та мікрокомпозити» (з 2024 р.), № д/р 0124U002097; спільному міжнародному французько-українському дослідницькому проєкту МДП «ПОЛІТЕРМАТ» (з 2022 р.).

Наукова новизна отриманих у дисертації результатів

Дисертація вирізняється цілісним і послідовним підходом до створення нових гібридних органо-неорганічних поліціануратних нанокompозитів на основі диціанатного естеру бісфенолу Е і надмалого вмісту (0,025 – 1,0 мас.%) амінофункціоналізованих POSS. На їх основі синтезовано три серії нанокompозитів, в яких використовуються 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 (аміноетиламінопропілізобутил POSS, AEAPIB-POSS); вісім аліфатично-ароматичних замісників, кожен з яких містить вторинну аміногрупу (N-феніламінопропіл POSS, NPAP-POSS).

Розроблена методика синтезу нанокompозитів, встановлено що первинні та вторинні аміногрупи аміно-POSS взаємодіють із ціанатними групами ДЦБЕ з утворенням реакційноздатних ізосечовинних аддуктів (інтермедіатів), які проявляючи автокаталіз, забезпечують вбудовування наночастинок аміно-POSS у поліціануратну сітку. Вперше проведені комплексні дослідження щодо визначення основних кінетичних закономірностей формування таких гібридних нанокompозитів. Знайдено, що швидкість поліциклотримеризації ДЦБЕ за присутності аміно-POSS залежить від нуклеофільності та просторової доступності аміногруп. Встановлено зниження температури початку реакції циклотримеризації за присутності аміно-POSS до ≈ 25 °C, що є важливим з точки зору енергоємності синтезу.

Встановлено, що структура, термічні, теплофізичні, в'язкопружні та інші властивості синтезованих гібридних нанокompозитів визначаються не лише хімічною будовою аміно-POSS, а й способом їх попереднього диспергування.

Вперше проведено порівняльний аналіз впливу реакційноздатного APIB-POSS та хімічно інертного фулерену C₆₀, що містять жорсткі замкнені поліедральні каркаси розміром $\approx 0,7$ – $1,0$ нм, на поліциклотримеризацію ДЦБЕ та властивості одержаних нанокompозитів.

Вперше на основі встановлених закономірностей запропоновано наукові принципи керування процесом синтезу, структурою та властивостями гібридних ПЦС/аміно-POSS нанокompозитів.

Практичне значення отриманих результатів

Практична цінність результатів дисертації полягає у розробці нових методів синтезу високотермостійких мультифункціональних поліціануратних нанокомпозитів, закладенні теоретичних основ прогнозування властивостей, що роблять їх придатними до використання у високотехнологічних галузях промисловості в якості композиційних матеріалів, адгезивів, зв'язуючих для вугле-, скло-, органопластиків, компаундів, покриттів тощо.

Структура, зміст та основні результати дисертаційної роботи

Дисертація викладена на 198 сторінках друкованого тексту і складається з анотації українською та англійською мовами, вступу, семи розділів (в тому числі 19 таблиць, 53 рисунки), висновків, переліку використаних джерел (150 найменувань) та 1 додатку, який містить список публікацій здобувача за темою дисертації та відомості про апробацію результатів дисертації.

У вступі обґрунтовано вибір теми дослідження, її актуальність, показаний зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами, сформульована мета дослідження та завдання, визначено об'єкт, предмет та методи дослідження, наукова новизна та практичне значення одержаних результатів, особистий внесок здобувача, зазначено апробацію результатів дослідження та кількість публікацій.

У першому розділі приведено літературні відомості про синтез та властивості ПЦС, показані їх переваги та недоліки, методи їх модифікації шляхом одержання наповнених композитів на основі вуглецевих нанотрубок, кремнезему, монтморилоніту. Детально розглянуті нанокомпозити на основі ПЦС і POSS, з різними функціональними групами (гідрокси-, епокси-, аміно-, ціанатними та іншими), показана їх перспективність як нанонаповнювачів, здатних хімічно вбудовуватися в поліціануратну сітку, що зумовлює суттєве посилення комплексу фізико-хімічних властивостей нанокомпозитів. Обґрунтовано вибір саме амінофункціоналізованих POSS для дослідження з точки зору їх вивчення та перспективності для отримання високоякісних нанокомпозитів.

У другому розділі описано вихідні матеріали, методи синтезу, методи та методики дослідження зразків, принципи розрахунку величин, використаних у роботі.

У третьому розділі приведені дослідження впливу реакційноздатного амінопропілзобутил-POSS (APIB-POSS) та інертного фулерену C₆₀ за їх надмалого вмісту (0,1 мас.%) на кінетичні закономірності формування поліціануратної сітки (методом ДСК), на термічні та теплофізичні властивості одержаних нанокомпозитів ПЦС/APIB-POSS та ПЦС/C₆₀. На модельній реакційній суміші підтвердженна хімічна взаємодія між ціанатними та аміногрупами (методами ФТІЧ, рідинної ¹H та ¹³C ЯМР-спектроскопії).

У четвертому розділі розглянуто результати досліджень щодо впливу аміноетиламінопропілзобутил-POSS (AEAPIB-POSS) на кінетику формування гібридної ПЦС (методом ДСК), хімічну будову (методами ФТІЧ, рідинної ¹H та ¹³C ЯМР-

спектроскопії) та в'язкопружні властивості одержаних ПЦС/AEAPIB-POSS нанокомпозитів.

У п'ятому розділі наведені результати досліджень по визначенню впливу N-феніламінопропіл-POSS (NPAP-POSS) на кінетичні закономірності формування гібридних ПЦС/NPAP-POSS нанокомпозитів (методами ФТІЧ-спектроскопії та ДСК), їх хімічну будову (ФТІЧ та рідинної ^1H , ^{13}C ЯМР-спектроскопії) та термічні властивості.

У шостому розділі досліджено вплив методів диспергування N-феніламінопропіл POSS (NPAP-POSS) на хімічну будову, морфологію, в'язкопружні, теплофізичні та термічні властивості гібридних ПЦС/NPAP-POSS нанокомпозитів.

У сьомому розділі проведено порівняльний аналіз впливу наднизьких концентрацій (0,1 мас.%) аміно-POSS різної реакційної здатності (APIB-POSS, AEAPIB-POSS і NPAP-POSS), на кінетику поліциклотримеризації ДЦБЕ, термічні, теплофізичні, в'язкопружні і газотранспортні властивості синтезованих органо-неорганічних поліціануратних нанокомпозитів.

У висновках дисертації приведено основні результати, які висвітлюють наукову новизну даного дослідження.

Обґрунтованість і достовірність наукових положень і висновків дисертації

Усі наукові положення і висновки, наведені в дисертаційній роботі є цілком обґрунтованими. Достовірність результатів підтверджено експериментальними даними, отриманими з використанням сучасних експериментальних методів дослідження таких як Фур'є трансмісійна інфрачервона спектроскопія (ФТІЧ-спектроскопія), диференціальна сканувальна калориметрія (ДСК), динамічний механічний термічний аналіз (ДМТА), термогравіметричний аналіз (ТГА), рідкофазна ядерно-магнітно-резонансна спектроскопія (^1H та ^{13}C ЯМР спектроскопії), сканувальна електронна мікроскопія (СЕМ) з енергодисперсійною рентгенівською спектроскопією(ЕДРС), визначення газопроникності, водопоглинання. Основні наукові результати дисертаційної роботи опубліковано у фахових наукових виданнях, представлено на міжнародних та всеукраїнських наукових конференціях.

Повнота викладення матеріалу дисертації у наукових публікаціях

Основні результати дисертації опубліковано в 6 статтях у наукових журналах, з яких 2 статті опубліковано у міжнародних рейтингових журналах Q1 і Q2 (індексуються у базах даних Web of Science і Scopus), та 4 статті – у вітчизняних фахових наукових журналах (індексуються в Google Scholar), які включено в перелік фахових видань, затверджених ВАК України, а також у 12 тезах міжнародних і вітчизняних наукових конференцій.

Зауваження та побажання до змісту та оформлення дисертації

1. В розділі 2 (підрозділи 2.2.2 та 2.2.4) методики синтезу ПЦС/NPAP-POSS з застосуванням різних методів диспергування нанонаповнювача у ДЦБЕ відрізняються

тільки вмістом аміно-POSS (10,0 та 0,025 мас.%), так саме як і таблиці 2.2 та 2.3, тому, на мою думку, ці методики та таблиці можна було б об'єднати, з поясненням, що вміст NPAP-POSS 10% відноситься тільки до досліджень хімічної взаємодії компонентів методами ФТІЧ, тим самим уникнути помилки при посилянні на таблицю (с.75).

2. Для підтвердження запропонованої гіпотетичної схеми хімічної взаємодії наночастинок APIB-POSS з ДЦБЕ та утворення гібридної ПЦС/APIB-POSS сітки, на мою думку, було б доцільно навести ФТІЧ-спектри кінцевого продукту (розділ 3).
3. При встановленні хімічної взаємодії ДЦБЕ і AEAPIB-POSS методом ФТІЧ-спектроскопії для модельної реакційної суміші складу ДЦБЕ/AEAPIB-POSS (80/20 мас.%) не вказано мольне співвідношення компонентів (з'являється пізніше при дослідженні методом ^1H та ^{13}C ЯМР спектроскопії). На рис.4.4 вибраний вузький діапазон спектру, який не відображає смуги поглинання первинних та вторинних аміногруп. Хімічна взаємодія вторинних аміногруп в цієї системі на рівні припущення. Не наведено ФТІЧ-спектр кінцевого продукту (розділ 4).
4. В висновках до розділу 4 допущена помилка в значеннях концентрацій AEAPIB-POSS (0,025 – 1,0 мас.%(с.124). Концентрація 0,025 мас.% використовувалася тільки для дослідження в'язкопружних властивостей.
5. Так саме, при встановленні хімічної взаємодії ДЦБЕ і NPAP-POSS, кінетичних дослідженнях методом ФТІЧ-спектроскопії для реакційної суміші не вказано мольне співвідношення компонентів (розділ 5). При обговоренні хімічної взаємодії ціанатних груп з аміногрупами мольне співвідношення є важливим, оскільки використанні аміно-POSS суттєво відрізняються за молярними масами і масове співвідношення в даному випадку не є інформативним.
6. На рис.5.1 запропонована ідеалізована схема вбудовування наночастинок NPAP-POSS у ПЦС, що формується. Чи враховувався стеричний фактор при побудові цієї схеми?
7. На рисунку 5.4 та 6.3 наведені ФТІЧ-спектри реакційної суміш ДЦБЕ/NPAP-POSS (90/10 мас.%) при ізотермічній (за $T \approx 25\text{ }^\circ\text{C}$) *in situ* ФТІЧ-спектроскопії та після диспергування різними методами відповідно, де чітко прослідковується збільшення інтенсивності смуг в області приблизно 3430 cm^{-1} , які відносяться до валентних коливань N-H, але пояснення цьому не було.
8. В дисертації зустрічається ряд граматичних, стилістичних, друкарських помилок. Вважаю, що висловлені зауваження і побажання не стосуються достовірності наукових положень, результатів та висновків, приведених у роботі і не впливають на позитивну оцінку дисертаційної роботи.

Загальний висновок

Перш за все, я хочу відмітити великий об'єм експериментальних даних, який включає дослідження чотирьох серій нанокомпозитів на основі ДЦБЕ та трьох різних реакційноздатних аміно-POSS і інертного фулерену C_{60} з застосуванням багатьох сучасних експериментальних методів, що надає обґрунтованості і достовірності висновкам, зробленим в роботі. Дисертаційна робота Шульженко Діани Михайлівни «Вплив

амінофункціоналізованих поліедральних олігомерних силсесквіоксанів на процес формування, структуру та властивості нанокompозитів на основі поліціануратів» є завершеним науковим дослідженням, спрямованим на встановлення наукових принципів керування процесом синтезу, структурою та властивостями гібридних ПЦС/аміно-POSS нанокompозитів шляхом цілеспрямованого вибору хімічної будови аміно-POSS, їх вмісту та способу попереднього диспергування, виконана на високому рівні, повністю відповідає заявленій тематиці.

Вважаю, що за актуальністю, новизною та обсягом результатів дисертаційна робота «Вплив амінофункціоналізованих поліедральних олігомерних силсесквіоксанів на процес формування, структуру та властивості нанокompозитів на основі поліціануратів» відповідає вимогам Постанови Кабінету Міністрів України від 12 січня 2022 р. № 44 «Про затвердження Порядку присудження ступеня доктора філософії та скасування рішення разової спеціалізованої вченої ради закладу вищої освіти, наукової установи про присудження ступеня доктора філософії» {Із змінами, внесеними згідно з Постановами КМ № 341 від 21.03.2022 № 502 від 19.05.2023 № 507 від 03.05.2024}, а її автор, Шульженко Діана Михайлівна, заслуговує присудження ступеня доктора філософії в галузі знань 10 – Природничі науки за спеціальністю 102 – Хімія.

Рецензент:

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

Тетяна ШАНТАЛІЙ

