

Голові разової спеціалізованої вченої ради PhD 16721
Інституту хімії високомолекулярних сполук
НАН України, доктору хімічних наук
Стрюцькому Олександру Васильовичу

Офіційного опонента
д.ф-м.н., с.н.с. Махно С.М.

ВІДГУК

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

Актуальність теми дисертації. Перспективними мономерами для створення термостійких нанокompозитів є ціанатестерні смоли (ЦЕС), поліциклотримеризація яких приводить до утворення поліціануратних сіток (ПЦС). ПЦС характеризуються високою термічною стабільністю ($T_{\text{д(макс)}} > 400$ °C), високою температурою склування (>210 °C), низьким водопоглинанням (<3 мас.%), низькими діелектричними втратами, а також стійкістю до дії агресивних середовищ і радіації. Завдяки цьому вони є перспективними матеріалами для аерокосмічної техніки, мікроелектроніки, енергетики та інших високотехнологічних галузей. Разом із тим широке застосування ПЦС обмежується високою температурою синтезу, тривалим індукційним періодом поліциклотримеризації ЦЕС, необхідністю використання токсичних каталізаторів, а жорстка структура полімерної сітки зумовлює необхідність її модифікації.

Перспективним підходом до вирішення зазначених проблем є наномолекулярний дизайн поліціануратних систем із використанням реакційноздатних поліедральних олігомерних силсесквіоксанів (polyhedral oligomeric silsesquioxane, POSS), нанорозмірні ($d \approx 1-3$ нм) молекули яких поєднують замкнений неорганічний кремнекисневий каркас з органічними замісниками, що містять різні функціональні групи. Завдяки наявності реакційноздатних функціональних груп функціоналізовані POSS здатні ковалентно включатися до поліціануратної сітки безпосередньо в процесі її *in situ* формування та рівномірно розподілятися в об'ємі ПЦС-матриці. Це забезпечує неадитивне, а в окремих випадках і синергічне покращення комплексу фізико-хімічних і механічних характеристик матеріалу навіть за надмалого вмісту нанонаповнювача ($\ll 1$ мас.%). Таким чином, розроблення термостійких гібридних органо-неорганічних ПЦС/POSS нанокompозитів із керованою структурою та властивостями є актуальним напрямом сучасної хімії високомолекулярних сполук.

Незважаючи на значний інтерес до таких наноструктурованих полімерних систем, закономірності формування ПЦС за присутності високо реакційноздатних амінофункціоналізованих POSS (аміно-POSS) за їх вмісту ≤ 1 мас.% залишаються недостатньо дослідженими. Саме тому в роботі використано аміно-POSS різної хімічної будови та функціональності як реакційноздатні наномодифікатори, здатні впливати на перебіг поліциклотримеризації ЦЕС і ковалентно вбудовуватися до поліціануратної сітки в процесі її формування. Це дає змогу цілеспрямовано модифікувати структуру ПЦС та створювати термостійкі органо-неорганічні ПЦС/аміно-POSS нанокompозити з покращеним комплексом фізико-хімічних, термічних і механічних та інших властивостей.

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.).

Загальні дані про структуру дисертаційної роботи та аналіз її змісту. Дисертаційна робота викладена на 198 сторінках і складається зі вступу, літературного огляду (розділ 1), експериментального розділу (розділ 2), 5 основних розділів, висновку та переліку опрацьованих джерел літератури (посилань). Робота містить 53 рисунки, 19 таблиць та 1 додаток. Мета та завдання дослідження сформульовані чітко, матеріали розділів відповідають темі дисертації.

У **вступі** обґрунтовано актуальність теми, сформульовано мету й завдання, визначено об'єкт, предмет і методи дослідження, наукову новизну та практичне значення роботи, висвітлено особистий внесок здобувача, апробацію, публікації, обсяг і структуру дисертації.

У **першому розділі** проаналізовано сучасні дослідження термостійких органо-неорганічних нанокомпозитів на основі поліціануратів (ПЦС), сучасні нанонаповнювачі та перспективи практичного застосування таких матеріалів.

У **другому розділі** наведено характеристики вихідних речовин, методики синтезу ПЦС-нанокомпозитів, використане обладнання та методи дослідження їх структури й властивостей.

У **третьому розділі** досліджено вплив APIB-POSS та C₆₀ (0,1 мас.%) на формування, структуру та властивості ПЦС-нанокомпозитів. Встановлено, що APIB-POSS прискорює поліциклотримеризацію ДЦБЕ завдяки утворенню реакційноздатних ізосечовинних аддуктів і ковалентно вбудовується в поліціануратну сітку, тоді як C₆₀ гальмує реакцію через стеричні ефекти. Нанокомпозити характеризуються високими температурами склування (250–277 °C) і початку деструкції (>440 °C), а обидва нанонаповнювачі підвищують термічну та термоокиснювальну стабільність.

У **четвертому розділі** встановлено синергічний неадитивний вплив AEAPIB-POSS (0,025–1,0 мас.%) на поліциклотримеризацію ДЦБЕ, що проявляється у прискоренні реакції, її зміщенні в область нижчих температур і підвищенні конверсії ціанатних груп. ФТІЧ- та ЯМР-спектроскопією підтверджено утворення ізосечовинних аддуктів, які забезпечують низькоенергетичний шлях формування триазинових циклів і ковалентне вбудовування нанонаповнювача. За 0,025 мас.% AEAPIB-POSS виявлено синергічне підвищення модуля пружності та температури склування.

У **п'ятому розділі** досліджено вплив NPAP-POSS (0,05–1,0 мас.%) на кінетику формування та властивості ПЦС-нанокомпозитів. Встановлено його автокаталітичний ефект, зумовлений утворенням ізосечовинних аддуктів при взаємодії аміногруп із ціанатами ДЦБЕ, що прискорює формування триазинових циклів і забезпечує ковалентне вбудовування наночастинок у сітку. Наноккомпозити характеризуються високою термоокиснювальною стабільністю, практично незалежною від концентрації NPAP-POSS.

У **шостому розділі** визначено вплив способу диспергування NPAP-POSS (0,025 мас.%) у ДЦБЕ. Показано, що ультразвукове та високошвидкісне механічне змішування за 65 °C забезпечують одноріднішу гібридну сітку, підвищення щільності зшивання та температури склування на 26,5–28,5 °C. ФТІЧ- та ЯМР-спектроскопією підтверджено утворення ізосечовинних фрагментів і триазинових циклів.

У **сьомому розділі** проведено порівняльний аналіз впливу будови аміно-POSS на властивості ПЦС/APIB-POSS, ПЦС/AEAPIB-POSS та ПЦС/NPAP-POSS. Встановлено прискорення поліциклотримеризації, підвищення конверсії ціанатних груп і неадитивне покращення властивостей наноккомпозитів. За вмісту 0,1 мас.% температура склування зростає відповідно на 12, 47 і 42 °C, а температура початку деструкції ПЦС/APIB-POSS і ПЦС/AEAPIB-POSS — на 25 і 36 °C. Ефект пов'язано з ковалентним вбудовуванням аміно-POSS та формуванням додаткових нанорозмірних вузлів у поліціануратній сітці. Для

ПЦС/NPAP-POSS і ПЦС/AEAPIB-POSS також встановлено підвищення проникності He та CO₂ приблизно у 2 та 3,5–4 рази відповідно.

Висновки дисертації ґрунтуються на результатах експериментальних досліджень, відповідають поставленим завданням і відображають основні результати роботи.

Обґрунтованість і достовірність наукових положень, висновків і рекомендацій дисертаційного дослідження. Достовірність отриманих результатів не викликає жодних сумнівів. Отримані дані підтверджені сучасними фізико-хімічними методами, зокрема: Фур'є трансмісійна інфрачервона спектроскопія (ФТІЧ-спектроскопія), диференційна сканувальна калориметрія (ДСК), динамічний механічний термічний аналіз (ДМТА), термогравіметричний аналіз (ТГА), рідкофазна ядерно-магнітно-резонансна спектроскопія (¹H та ¹³C ЯМР-спектроскопії), сканувальна електронна мікроскопія (СЕМ) з енергодисперсійною рентгенівською спектроскопією (ЕДРС), визначення газопроникності, водопоглинання та густини. Результати дослідження, наукові положення та висновки опубліковані в наукових статтях, які пройшли незалежне рецензування.

Практичне значення отриманих результатів. Отримані наукові результати створюють підґрунтя для розроблення термостійких гібридних органо-неорганічних ПЦС/аміно-POSS нанокompозитів із прогнозованим і покращеним комплексом фізико-хімічних характеристик. Синтезовані ПЦС/аміно-POSS нанокompозити є перспективними для застосування як багатофункціональні адгезиви для металів, оптичних волокон і полімерних матеріалів, компаунди, функціональні покриття, а також зв'язуючі для вугле-, скло- та органопластиків і виробів спеціального призначення. Поєднання високої термічної стабільності та комплексу експлуатаційних характеристик визначає перспективність їх використання в умовах підвищених температур і вологості, агресивних середовищ та вакууму, зокрема в таких високотехнологічних галузях, як мікроелектроніка, автомобілебудування та аерокосмічна промисловість.

Повнота викладу основних результатів дисертації в опублікованих працях. За матеріалами дисертаційного дослідження опубліковано 18 наукових праць, в яких повністю відображено основні результати виконаної науково-дослідної роботи. Серед них 6 статей у фахових наукових виданнях: 2 статті опубліковано в іноземних журналах “*Polymers*” (Q1) та “*Express Polymer Letters*” (Q2), що індексуються у наукометричних базах даних Scopus та Web of Science Core Collection; 1 стаття у журналі “*Theoretical and Experimental Chemistry*” (Q4), який також індексується у Scopus та Web of Science Core Collection (SCIE); та 3 статті у фаховому журналі “*Полімерний журнал*”, який індексується Google Scholar та Scilit. Результати досліджень оприлюднено також у 12 тезах доповідей у матеріалах міжнародних та всеукраїнських наукових конференцій. Результати, наведені у дисертаційній роботі, відповідають змісту опублікованих статей.

Дискусійні положення та зауваження щодо змісту дисертації. Загалом високо оцінюючи дисертаційну роботу Шульженко Д. М. варто зазначити окремі побажання та дискусійні питання (наведено нижче), які виникли під час аналізу даної роботи.

1. Для підтвердження механізму взаємодії APIB-POSS з ДЦБЕ використана модельна реакційна суміш ДЦБЕ/APIB-POSS = 50/50 мас.%, тоді як кінетичні та фізико-хімічні властивості створених ПЦС/APIB-POSS нанокompозитів досліджували за вмісту 0,1 мас.% APIB-POSS. Наскільки коректно переносити механізм, встановлений для модельної висококонцентрованої реакційної суміші, на реальний нанокompозит із надмалим вмістом APIB-POSS?

2. У дисертації встановлено, що AEAPIB-POSS містить одночасно первинну та вторинну аміногрупи, які потенційно можуть взаємодіяти з ціанатними групами ДЦБЕ. Чи вдалося експериментально розділити внесок первинної та вторинної аміногруп у формування ізосечовинних інтермедіатів і подальше прискорення поліциклотримеризації ДЦБЕ? Яка з цих груп відіграє визначальну роль?

3. У роботі показано, що в системі ДЦБЕ/*NPAP*-POSS реакція відбувається вже за 25 °C, причому через 85 хв конверсія ціанатних груп досягає 17,6 %. Чи не створює така висока реакційна здатність *NPAP*-POSS проблему передчасного структурування композиції під час її зберігання та технологічної переробки?

4. Як можна одночасно пояснити суттєве підвищення температури склування ПЦС/*AEAPIB*-POSS та ПЦС/*NPAP*-POSS нанокompозитів і значне збільшення їх газопроникності? На перший погляд, більш жорстка та щільно зшита сітка повинна мати менший вільний об'єм і нижчу газопроникність.

5. Автор робить висновок, що всі ПЦС/*NPAP*-POSS нанокompозити характеризуються практично однаковою високою термостійкістю, однак показники другої стадії термоокиснювальної деструкції змінюються досить помітно. Тому цей висновок доцільно було б сформулювати більш диференційовано для різних стадій термодеструкції зразків.

6. Як пояснити, що *APIB*-POSS найбільше прискорює поліциклотримеризацію ДЦБЕ, але *AEAPIB*-POSS забезпечує найбільше підвищення температури склування кінцевого нанокompозиту? Чому ряд кінетичної активності аміно-POSS не збігається з рядом ефективності покращення властивостей?

7. У тексті зазначено, що рівномірний розподіл аміно-POSS без агрегації було забезпечено завдяки низькій концентрації та швидкісному механічному диспергуванню за $T = 65$ °C. Однак пряме морфологічне підтвердження відсутності агрегації для всіх трьох типів аміно-POSS у цьому порівняльному дослідженні не наведено. Також бажано було б порівнювати властивості композитів після диспергування при більш широкому концентраційному ряді і при тих же температурах з механічною сумішшю компонентів, а не з чистим ПЦС. А також було б цікаво показати зміну механічних властивостей композитів при низьких температурах (чі не відбувається розтріскування зразків при охолодженні).

Зазначені зауваження не торкаються суті дисертаційного дослідження та не впливають на високу позитивну оцінку дисертаційної роботи.

Загальний висновок та оцінка дисертації.

Актуальність обраної теми досліджень, обґрунтованість наукових положень та запропонованих автором висновків, сформульованих у дисертації, достовірність та наукова новизна одержаних результатів, повнота їх викладу в опублікованих працях свідчать про наукову самостійність автора, високий рівень підготовленості дослідження.

Дисертаційна робота Шульженко Д. М. «Вплив амінофункціоналізованих поліедральних олігомерних силсесквіоксанів на процес формування, структуру та властивості нанокомпозитів на основі поліціануратів» відповідає спеціальності 102 - Хімія та вимогам Порядку підготовки здобувачів вищої освіти ступеня доктора філософії та доктора наук у вищих навчальних закладах (наукових установах) затвердженого постановою Кабінету Міністрів України від 23 березня 2016 року №261 (зі змінами і доповненнями від 03 квітня 2019 року № 283), пунктам 6-9 "Порядку присудження ступеня доктора філософії та скасування рішення разової спеціалізованої вченої ради закладу вищої освіти, наукової установи про присудження ступеня доктора філософії" затвердженого постановою КМУ від 12 січня 2022 р. № 44, а її автор, Шульженко Діана Михайлівна, заслуговує на присудження наукового ступеня доктора філософії за спеціальністю 102 - Хімія.

Офіційний опонент:

доктор фізико-математичних наук,
старший науковий співробітник,
завідувач лабораторії електрофізики наноматеріалів
Інституту хімії поверхні ім. О.О. Чуйка
НАН України

31.08.2026

Станіслав МАХНО

Підпис д.ф.-м.н., с.н.с. С. Махна засвідчує.

Засі. директора з науково-організаційної роботи к.х.-н., с.р.



А.М. Данилюк