

Голові разової спеціалізованої вченої ради ID16721
Інституту хімії високомолекулярних сполук
НАН України, доктору хімічних наук
Олександру СТРЮЦЬКОМУ

Офіційного опонента
д.х.н., проф. Володимира ДОНЧАКА

ВІДГУК

**на дисертаційну роботу Шульженко Діани Михайлівни
«ВПЛИВ АМІНОФУНКЦІОНАЛІЗОВАНИХ ПОЛЕДРАЛЬНИХ ОЛІГОМЕРНИХ
СИЛЕСЕСКВІОКСАНІВ 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 теми

Стрімкий розвиток радіoeлектроніки, автомобілебудування, аерокосмічного комплексу та мембранних технологій потребує створення нових полімерних матеріалів конструкційного та функціонального призначення, здатних тривало працювати в унікально жорстких умовах. Ключовими вимогами до таких матеріалів є поєднання підвищеної термічної та термоокиснювальної стабільності, високої температури склування, механічної міцності, низької діелектричної проникності, стійкості до агресивних середовищ та низького водопоглинання.

Серед термореактивних полімерних матриць особливу увагу привертають ціанатестерні смоли (ЦЕС), під час поліциклотримеризації яких формуються густозшиті гетероциклічні поліціануратні сітки (ПЦС). Поліціанурати володіють унікальним комплексом фізико-хімічних властивостей, однак для них характерний і ряд суттєвих технологічних та експлуатаційних недоліків. Зокрема, процес формування ПЦС потребує високих температур, має тривалий індукційний період, а висока густина зшивання та жорстка просторова структура ПЦС часто зумовлюють потребу в її модифікації з метою досягнення оптимального комплексу фізико-хімічних, термічних і механічних властивостей. Традиційні підходи з використанням металокомплексних каталізаторів ускладнюються їхньою токсичністю та залишковою присутністю в матриці, що погіршує діелектричні показники матеріалів.

Перспективним напрямом вирішення цих проблем є наномолекулярний дизайн ПЦС із застосуванням реакційноздатних органо-неорганічних гібридних наночастинок, зокрема поліедральних олігомерних силсесквіоксанів (POSS), молекули яких містять замкнений неорганічний силоксановий каркас та органічні замісники з різними функціональними групами. Завдяки здатності до ковалентного вбудовування у полімерну сітку безпосередньо в процесі її формування, функціоналізовані POSS забезпечують синергічне покращення комплексу фізико-хімічних і механічних характеристик нанокомпозитів навіть за надмалого вмісту (менше 1 % мас).

Дисертаційна робота Шульженко Д.М. присвячена вирішенню важливої науково-прикладної проблеми – розробленню методів *in situ* синтезу гібридних органо-неорганічних нанокомпозитів на основі диціанатного естеру бісфенолу Е (ДЦБЕ) та амінофункціоналізованих POSS різної будови, з'ясуванню кінетичних закономірностей процесу формування поліціануратної сітки за їхньої присутності, а також встановленню фундаментальних зв'язків між хімічною будовою нанонаповнювачів, способами їх диспергування та термічними, в'язкопружними, морфологічними і газотранспортними властивостями утворюваних нанокомпозитів.

Тому тема дисертаційної роботи є, безумовно, **актуальною**.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами

Дисертаційну роботу виконано у відділі термостійких полімерів і нанокомпозитів Інституту хімії високомолекулярних сполук Національної академії наук України відповідно до планів науково-дослідних робіт інституту:

- «Термостійкі мультифункціональні гетероциклічні полімери та їх нанокомпозити» (2019–2023 рр., № держреєстрації 0119U001234);
- «Наукові засади створення функціональних полімерних систем для сучасних технологій» (з 2022 р., № держреєстрації 0112U000435);
- «Мультифункціональні термореактивні нітрогеномісні полімери, їхні гібридні та взаємопроникні сітки, нано- та мікрокомпозити» (з 2024 р., № держреєстрації 0124U002097);
- Спільного міжнародного французько-українського дослідницького проекту МДП «ПОЛІТЕРМАТ» (з 2022 р.).

Отримані здобувачем результати є вагомим внеском у виконання зазначених державних і міжнародних наукових програм.

Наукова новизна одержаних результатів

Наукова новизна дисертаційної роботи Шульженко Д.М. полягає у встановленні фундаментальних кінетичних закономірностей процесів формування органо-неорганічних нанокомпозитів на основі ДЦБЕ за наднизького вмісту (0,025-

1 % мас) амінофункціоналізованих силсесквіоксанів (аміно-POSS) різної будови та реакційної здатності.

До найбільш важливих наукових результатів праці належать:

Обґрунтування механізму формування гібридних поліціануратних сіток. Вперше доведено, що в процесі формування тривимірних сіток первинні та вторинні аміногрупи аміно-POSS реагують із ціанатними групами ДЦБЕ вже за кімнатної температури з утворенням реакційноздатних ізосечовинних аддуктів. Ці аддукти забезпечують низькоенергетичний шлях поліциклотримеризації диціанатного естеру бісфенолу Е (ДЦБЕ) з утворенням триазинових кілець, що супроводжується скороченням індукційного періоду, зниженням температурного інтервалу реакції та зменшенням ефективної енергії активації.

Показано, що прискорювальна здатність аміно-POSS щодо поліциклотримеризації ДЦБЕ залежить від нуклеофільності, та просторової доступності аміногруп і закономірно зменшується в ряду: POSS з первинною алкіламіногрупою > POSS з первинною та вторинною алкіламіногрупами > POSS з вторинними алкілароматичними аміногрупами.

Вперше проведено порівняльний аналіз реакційноздатного та інертного поліедральних нанонаповнювачів. Зіставлення впливу реакційноздатного амінопропілізобутил поліедрального олігомерного силсесквіоксану (APIB-POSS) та хімічно інертного фулерену C₆₀ (з близькими розмірами поліедральних каркасів) на кінетику синтезу та властивості ППС показало, що фулерен гальмує поліциклотримеризацію ДЦБЕ і підвищує енергію активації процесу через стеричні та дифузійні обмеження, тоді як в системі з APIB-POSS ці обмеження переважаються прискорювальною дією аміногруп у молекулах POSS.

Встановлено вплив способів диспергування нанонаповнювача на властивості нанокомпозитів. Показано, що попередня обробка сумішей ДЦБЕ/аміно-POSS за допомогою ультразвуку або швидкісного механічного змішування за 65 °C забезпечує високу структурну однорідність та максимальний ступінь хімічного вбудовування наночастинок у сітку, що призводить до нетипово високого підвищення температури склування полімеру, навіть за наднизького вмісту наповнювача.

Виявлено значне зростання коефіцієнтів проникності гелію та вуглекислого газу (у 1,8–3,9 раза) за введення 0,1 мас. % аміно-POSS, що пояснюється збільшенням вільного об'єму матеріалу та формуванням додаткових дифузійних шляхів за збереження низького водопоглинання.

Ступінь обґрунтованості наукових положень та висновків

Високий ступінь обґрунтованості наукових положень, висновків і рекомендацій, сформульованих у дисертації, забезпечується залученням фізико-

хімічних методів аналізу, що відповідають новітнім світовим стандартам досліджень у хімії полімерів.

Експериментальні дослідження виконані із застосуванням спектроскопії ФТІЧ, рідкофазної ЯМР-спектроскопії (^1H та ^{13}C), диференційної сканувальної калориметрії (ДСК), динамічного механічного термічного аналізу (ДМТА), термогравіметричного аналізу (ТГА), сканувальної електронної мікроскопії (СЕМ) з енергодисперсійною рентгенівською спектроскопією (ЕДРС), вимірювань газопроникності, динамічної сорбції води (DVS) та гідростатичного визначення густини.

Застосований комплекс методів дозволив здобувачу отримати надійні та відтворювані результати та провести їх коректну математичну обробку. Кінетичні параметри розраховано із залученням класичних моделей Кіссінджера та Озави. Розрахунки в'язкопружних параметрів сіток виконано за теоріями високоеластичності Флорі-Ренера та Тобольського.

Практичне значення одержаних результатів

Практична цінність здобутих результатів полягає у формуванні науково обґрунтованих підходів до створення нового покоління термостійких органо-неорганічних поліціануратних нанокомпозитів із керованим комплексом експлуатаційних характеристик.

Розроблені методи синтезу дозволяють інтенсифікувати процеси затвердіння ціанатестерних смол без додавання важких металів, знизити енерговитрати на їх переробку та розширити температурний інтервал використання готових виробів. Синтезовані гібридні ПЦС/аміно-POSS нанокомпозити рекомендуються для застосування як мультифункціональні термостійкі адгезиви, герметики, високотемпературні компаунди для мікроелектроніки, зв'язуючі для армованих вугле-, скло- та органопластиків, а також як газороздільні мембранні матеріали.

Оцінка змісту дисертаційної роботи, її структури та оформлення

Дисертаційна робота Шульженко Д.М. викладена на 198 сторінках друкованого тексту, складається зі вступу, 7 розділів, загальних висновків, списку використаних джерел (150 найменувань) та 1 додатка, містить 53 рисунків та 19 таблиць.

У Вступі обґрунтовано актуальність обраної теми, сформульовано мету, завдання, об'єкт і предмет дослідження, розкрито наукову новизну, практичне значення та надано відомості про апробацію результатів роботи.

У Розділі 1 (Огляд літератури) висвітлено сучасний стан наукових досліджень у галузі синтезу, модифікації та застосування поліціануратних сіток та нанокомпозитів на їхній основі. Детально проаналізовано нанокомпозити ПЦС, наповнені вуглецевими нанотрубками, кремнеземом, шаруватими силікатами та

різними типами POSS. На основі систематизації літературних даних здобувач переконливо довів відсутність комплексних робіт, присвячених застосуванню в якості активних наповнювачів надмалих кількостей аміно-POSS різної будови, що й визначило напрям експериментальних досліджень.

У Розділі 2 (Об'єкти та методи дослідження) наведено характеристику вихідних речовин (ДЦБЕ, APIB-POSS, AEAPIB-POSS, NPAP-POSS, фулерен), методики синтезу полімерів, а також викладено детальний опис фізико-хімічних методів аналізу.

У Розділі 3 вивчено вплив реакційноздатного APIB-POSS та інертного фулерену на кінетику поліциклотримеризації ДЦБЕ. За допомогою ДСК показано прискорювальну дію APIB-POSS та гальмівний ефект фулерену. Методами ФТІЧ і ЯМР підтверджено утворення ізосечовинних аддуктів при взаємодії аміногруп POSS з ціанатними естерами. Проаналізовано стійкість отриманих матеріалів до термоокиснювальної деструкції.

У Розділі 4 досліджено дію AEAPIB-POSS на формування ПЦС. Знайдено, що введення лише 0,025 % мас. нанонаповнювача призводить до суттєвого зростання модуля пружності та температури склування одержаних полімерів.

У Розділі 5 вивчено кінетичні закономірності синтезу гібридних сіток за присутності NPAP-POSS, що містить вісім вторинних алкілароматичних аміногруп. Знайдено оптимальну концентрацію нанонаповнювача (0,1 % мас), яка забезпечує найвищу швидкість реакції та зниження температури екзотермічного максимуму на кривих динамічної ДСК. Показано відсутність впливу NPAP-POSS на стійкість нанокompозитів до термоокиснювальної деструкції.

У Розділі 6 оцінено вплив способу диспергування NPAP-POSS у ДЦБЕ (механічне змішування за 65 °C і 165 °C, ультразвукове оброблення за 65 °C) на характеристики нанокompозитів. Доведено, що ультразвукове диспергування забезпечує високу щільність зшивання і підвищення температури склування (на 28,5 – 26,5 °C порівняно з ненаповненою ПЦС), що автор пояснює проявом так званого наномасштабного ефекту.

У Розділі 7 проведено узагальнювальний порівняльний аналіз зв'язку між хімічною будовою аміно-POSS та властивостями нанокompозитів за однакового вмісту наповнювача (0,1 % мас.). Показано, що ковалентне вбудовування аміно-POSS у ПЦС забезпечує неадитивне покращення комплексу властивостей отриманих нанокompозитів.

Повнота викладення матеріалів дисертації у наукових працях та апробація результатів

Зміст дисертаційного дослідження викладено у 18 наукових працях, які повністю відображають основні положення роботи. Серед них 6 статей у фахових

виданнях (у тому числі 2 статті у журналі *Polymers* — Q1, та *Express Polymer Letters* — Q2, що входять до наукометричних баз даних Scopus та Web of Science Core Collection, 1 стаття у виданні *Theoretical and Experimental Chemistry* — Q4, та 3 статті у фаховому виданні – *Полімерному журналі*), а також 12 тез доповідей у матеріалах міжнародних та всеукраїнських конференцій.

Дисертацію написано літературною українською мовою, речення побудовані грамотно, текст читається легко. Висновки логічно витікають з результатів експериментальних досліджень.

Зауваження та запитання до матеріалу дисертації

1. У розділі 3 авторка трактує прискорення реакції утворення ПЦС в присутності APIB-POSS автокаталітичним ефектом, зумовленим утворенням реакційноздатних проміжних ізосечовинних структур при хімічній взаємодії аміногруп APIB-POSS із ціанатними групами ДЦБЕ. Натомість, визначення цього процесу як автокаталітичний не є коректним, оскільки APIB-POSS виконує функцію ініціатора, розбиваючи процес формування ПЦС на ряд стадій, кожна з яких має меншу енергію активації, ніж поліциклотримеризація ДЦБЕ, що веде до прискорення процесу в цілому. При цьому молекули APIB-POSS ковалентно вбудовуються у структуру ПЦС.
2. У розділі 3 наведено порівняльний аналіз впливу APIB-POSS та фулерену на кінетику поліциклотримеризації ДЦБЕ. Гальмівну дію C_{60} авторка пояснює появою додаткових стеричних перешкод для хімічної взаємодії ціанатних груп ДЦБЕ, які створюють дисперговані жорсткі сферичні молекули C_{60} , що зумовлює підвищення ефективної енергії активації реакції. Разом з тим, чи розглядалась можливість утворення комплексів із перенесенням заряду або π - π взаємодій між ароматичними кільцями мономеру ДЦБЕ та електронно-дефіцитною поверхнею фулеренового каркаса, що також могло б знижувати реакційну здатність ціанатних груп?
3. У розділі 6 вивчено вплив методів диспергування NPAP-POSS на властивості нанокомпозитів і доведено перевагу ультразвукової обробки за температури 65 °C. Ультразвуковий вплив високої потужності може викликати локальне розігрівання середовища або навіть часткову деструкцію олігомерних ланцюгів. Однак з тексту дисертації не відомо, чи контролювалася температура реакційної суміші безпосередньо в зоні кавітації під час 120-хвилинного озвучування, оскільки температурний фактор суттєво впливає як на швидкість формування ПЦС, так і на їхні властивості.
4. Як використовуючи результати динамічної ДСК (рис.4.1, с.110) можна розрахувати конверсію ціанатних груп? Адже процес формування ПЦС доволі складний і включає декілька окремих реакцій, кожна з яких характеризується

певним тепловим ефектом. Те ж питання стосується визначення ступеня конверсії ціанатних груп за допомогою ФТЧ спектроскопії (табл.6.4, с.152).

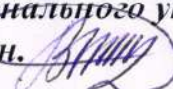
5. У тексті дисертації зустрічаються некоректні терміни: «фізичне або хімічне змішування», «гібридизація полімерів» (с.47), «наномолекули (с.84, 107), «π-π-зв'язки» тощо та поодинокі друкарські помилки, що, однак, не впливає на загальне позитивне враження від роботи.

Загальний висновок

Дисертаційна робота Шульженко Діани Михайлівни «Вплив амінофункціоналізованих поліедральних олігомерних силсесквіоксанів на процес формування, структуру та властивості нанокомпозитів на основі поліціануратів» є завершеною, самостійно виконаною кваліфікаційною науковою роботою, яка розв'язує важливе науково-прикладне завдання хімії високомолекулярних сполук – розроблення наукових засад керування процесами *in situ* формування, морфологією та властивостями гібридних органо-неорганічних поліціануратних нанокомпозитів шляхом наномолекулярного дизайну з використанням реакційноздатних аміно-POSS.

Дисертація за своєю актуальністю, науковою новизною, обґрунтованістю висновків, обсягом виконаних експериментальних досліджень та повнотою викладення їх результатів в опублікованих працях повністю відповідає вимогам пунктів 6, 7, 8 і 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 Кабінету Міністрів України від 12 січня 2022 р. № 44 (зі змінами), а її автор, **Шульженко Діана Михайлівна**, заслуговує на присудження наукового ступеня доктора філософії за спеціальністю **102 «Хімія»**.

Завідувач кафедри органічної хімії Національного університету

“Львівська політехніка”, професор, д. х. н.  **Володимир ДОНЧАК**

Підпис професора, д.х.н. Володимира Дончака

п і д т в е р д ж у ю

Вчений секретар Національного університету

“Львівська політехніка”



 Брилинський Р.Б.