

ВІДЗИВ

офіційного опонента на дисертаційну роботу
Шевченко Ольги Володимирівни «Модифікація вінілових полімерів
ненасиченими β -дикетонатами металів», представлена на здобуття
наукового ступеня доктора хімічних наук за спеціальністю
02.00.06 -хімія високомолекулярних сполук

Модифікація полімерів була і залишається одним із пріоритетних напрямків хімії високомолекулярних сполук. Вже досить давно визначений перелік полімерів, які виробляються промисловістю у багатотонажних кількостях. Їх модифікація відбувається різними методами, переважно шляхом створення різноманітних композицій з іншими компонентами. При цьому є суттєві недоліки, що пов'язані з гетерогенністю системи. На основі відомих мономерів отримують також блок-кополімери. Можливе також модифікування за рахунок зміни молекулярної та надмолекулярної структури.

В представленій дисертаційній роботі Шевченко О.В. запропоновано ненасичені β -дикетонати різної будови з низкою металів як модифікатори вінілових полімерів. Такий підхід дозволяє отримувати розгалужені гомо- та блок-кополімери радикальною полімеризацією в одну або дві стадії вже в процесі синтезу і він є технологічно простим. Наявність металів у макромолекулах надає їм особливих корисних властивостей. Ненасичені β -дикетонати в процесі полімеризації одночасно виконують функції комономерів, ініціаторів та інгібіторів. Тому важливо було дослідити деталі перебігу полімеризації у таких складних системах, вивчити умови, які дозволяють керувати кінетичними параметрами, кількістю металу, структурою макромолекул, можливістю структурування продуктів. Потрібно було визначити роль, яку відіграє комплексоутворення металоорганічних сполук в процесі радикальної полімеризації. Всі ці завдання були вирішені в представленій роботі.

Актуальність роботи Шевченко О.В підтверджується її місцем серед сучасних досліджень по створенню металоорганічних полімерів з розгалуженою будовою та в процесах радикальної полімеризації з можливістю контролю над молекулярною масою продуктів. Роботи в цьому напрямку у значній кількості публікуються останнім часом у провідних хімічних виданнях світу. Автор зробила свій особистий внесок у цей напрямок. Дослідження проводилися у рамках декількох держбюджетних тем. Численні публікації та виступи автора на конференціях різного рівня також підтверджують актуальність представленої роботи.

Наукова новизна одержаних автором результатів базується на значній кількості експериментальних даних з синтезу металовмісних полімерів та їх дослідження за допомогою низки хімічних та фізико-хімічних методів, а також розрахунку деяких характеристик. А саме:

- автором проведено широке дослідження процесів полімеризації стиролу та метилметакрилату у присутності низки ненасичених β -дикетонатів з різною будовою ліганду та природою металу і показано, що в цих

- процесах металоорганічні сполуки є одночасно ініціаторами, інгібіторами та мономерами, тобто проявляють поліфункціональну дію;
- встановлено можливість певною мірою керувати цими функціями – підвищувати ініціюючу активність шляхом пригнічення інгібуючої дії,
 - для отримання металовмісних полімерів з β -дикетонатними групами автором запропоновано метод комплексоутворення та встановлено фактори, які впливають на вміст металу в полімерах, модифікованих цим способом;
 - автором встановлено зв'язок між способом синтезу β -дикетонатвмісних полімерів, їх будовою та властивостями як макроініціаторів прищепленої полімеризації та стійкістю до термоокиснювальної деструкції;
 - синтезовано біметалічні металополімери на основі ненасичених β -дикетонатів двох різних металів та полістиролу за допомогою кількох методів іммобілізації, один з яких є новим, спеціально розробленим автором;
 - авором вперше доведено антимікробну та антигрибкову дію полістиролу та поліметилметакрилату, модифікованих ненасиченими β -дикетонатами перехідних металів.

Практична цінність роботи полягає в тому, що використання ненасичених β -дикетонатів перехідних металів в радикальній полімеризації дає можливість отримувати металовмісні полімери з розгалуженою будовою в одну стадію без додаткового ініціатора. Іммобілізація ненасичених β -дикетонатів на ПС та ПММА матрицях надає їм більшої термічної стійкості, що дозволяє розширити температурний діапазон експлуатації виробів з вищевказаних полімерів. Окрім того, такі полімери самі можуть слугувати макроініціаторами і прищеплювати блоки мономерів іншої природи, що дозволяє модифікувати макромолекули, при цьому не утворюються домішки гомополімеру. Кількість та довжину прищеплених ланцюгів можна регулювати за допомогою контролю за вмістом β -дикетонатних груп, які є осередками утворення радикальних центрів у макромолекулі. Такі макроініціатори є термічно стійкими за кімнатних температур, вибухобезпечними і не потребують спеціальних умов зберігання, як наприклад, їх аналогі на основі поліпероксидів.

Наявність в модифікованих полімерах β -дикетонатних фрагментів з перехідними металами забезпечує їм бактерицидну та фунгіцидну дію і надає можливість використати їх для отримання медичних або інших виробів широкого вжитку.

ПС та ПММА, що містять ненасичені β -дикетонати деяких лантанідів проявляють люмінесцентні властивості з високою інтенсивністю. Цей факт дозволяє стверджувати, що на їх основі можливе створення полімерних люмінесцентних матеріалів спеціального призначення та розробка за їх участю нових ексклюзивних аналітичних методів визначення малих кількостей іонів Європію та Тербію.

Модифіковані ПС та ПММА з хімічно іммобілізованими β -дикетонами можуть бути використані для виготовлення відновлювальних селективних сорбентів окремих іонів перехідних металів з їх суміші.

Структура дисертації є класичною: вона складається зі вступу, шести розділів, висновків, списку використаної літератури (292 посилання), а також додатків, що містять первинні експериментальні дані фізико-хімічних досліджень, які аналізуються в основній частині дисертації, що викладена на 284 сторінках друкованого тексту.

У **вступі** автором представлено обґрунтування актуальності теми дисертації, сформульовано мету та завдання та методи досліджень, а також наукову та практичну цінність отриманих результатів.

У **першому розділі: СПОСОБИ ОТРИМАННЯ ПОЛІМЕРІВ, ЯКІ МІСТЯТЬ β -ДИКЕТОНАТНІ ГРУПИ, ЇХ ВЛАСТИВОСТІ ТА НАПРЯМКИ ЗАСТОСУВАННЯ** (47 стор) автором здійснено гарний за змістом огляд літературних джерел. Він включає аналіз відомих на даний момент робіт вітчизняних та закордонних дослідників з синтезу полімерних матеріалів, що містять β -дикетонати металів, та можливостей їх практичного використання. При цьому відмічається, що більшість робіт з модифікації здійснюється шляхом механічного введення β -дикетонатів у готовий полімер, а дослідження полімеризації за участю ненасичених β -дикетонатів взагалі представлені поодинокими публікаціями, у тому числі і роботами автора більш раннього періоду. Аналізуючи літературні джерела, дисертантка акцентує увагу на прогалинах в дослідженнях та відсутності систематизації даних, тим самим обґрунтовуючи мету, цілі та завдання, які ставить перед собою.

Слід зауважити, що 38% посилань (110 посилань з 292) є менш ніж 20 річної давнини, коли автор почала роботу над дисертаційною роботою. Однак, через 10 років інтерес до β -дикетонатів зменшився (57 посилань менш ніж 10 річної давнини - 20%).

В розділі присутні невадлі вирази:

Стор. 60 «в термічних умовах», «МОС здатна до ініціювання стиrolу», Стор. 61 «квантово-хімічних підрахунків», Стор. 73 «в ДМФА розчиннику», Стор. 81 «металохелати мають біологічні властивості».

Другий розділ (найкоротший - займає лише 13 стор) – **ОБ'ЄКТИ І МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ**. В розділі описано вихідні реагенти, наведено методики синтезу ненасичених β -дикетонів різної будови, їх металокомплексів та полімерів на їх основі. Наведено формули за якими проведено розрахунки кінетичних параметрів, деяких характеристик прищеплених кополімерів, вміст металу в макромолекулах, а також опис приладів та методик здійснення фізико-хімічних досліджень будови полімерів та їх термічних, тепло-фізичних, бактерицидних і люмінесцентних властивостей.

Зауваження до розділу :

1) Стор. 88 Не зрозуміло, як було розраховано «Середньочисловий ступінь полімеризації виходячи з середньомасової молекулярної маси?»

2) Стор. 88 Не зрозуміло, як було розраховано «Середній ступінь полімеризації розраховували за рівнянням [188] без відомої швидкості ініціювання?»

3) Стор. 95 Не зрозуміло, навіщо вказано, що «Значення часів життя збудженого стану іона $Lp(III)$ обчислювали з використанням саме програми OriginPro 8»?

1) **Хімічні помилки:**

* Стор. 84 «очищали перекристалізацією з охолодженого хлороформу в етанол».

* Стор. 86 «Макрохелати фільтрували через фільтр Шотта».

* Стор. 88 «середньовагової» (замість: середньомасової).

* Стор.88 «Початкову швидкість полімеризації V_0 » має бути «Початкову стаціонарну швидкість полімеризації V_0 ».

* Стор.88 «час полімеризації, за який досягнута конверсія S_d » Має бути «час полімеризації, за який досягнута конверсія S_d 10%».

* Стор.88 «Спектри збудження» Має бути «Спектри збудження флуоресценції»

Третій розділ: МОДИФІКАЦІЯ ВІНІЛОВИХ ПОЛІМЕРІВ НЕНАСИЧЕНИМИ β -ДИКЕТОНАТАМИ МЕТАЛІВ МЕТОДОМ КОПОЛІМЕРИЗАЦІЇ (50 стор) містить інформацію щодо дослідження кополімеризації стиролу та метилметакрилату з ненасиченими β -дикетонатами різної будови та металами. Детально вивчено поліфункціональну дію ненасичених β -дикетонатів (ініціюючу, інгібуючу та комономерну). Показано, що співвідношення цих функцій залежить від природи основного мономера, типу хелату та металу. При цьому суттєву роль відіграє кон'югація подвійного зв'язку хелату з металоцентром. Такі структури мають збільшену мономерну функцію, що приводить до збагачення полімеру металохелатними групами. Одночасно з цим підвищується і інгібуюча дія, внаслідок утворення стійкого кон'югованого радикала ліганду. У випадку реакції з MMA інгібування такими хелатами є сильнішим, ніж для стиролу і приводить до утворення нерозчинних продуктів. Доведено, що після досягнення певної концентраційної межі, яка залежить від природи металу, інгібуюча дія металокомплексів починає переважати над ініціюючою.

На підставі теоретичних уявлень про енергетику процесів ініціювання та інгібування автором запропоновано практичні способи зменшення вкладу процесу інгібування: проводити радикальну полімеризацію за підвищених температур з використанням донорних розчинників та додаванням в систему додаткового ініціатора – пероксиду бензоїлу. Ці способи дають можливість отримувати металовмісні полімери з високою швидкістю та достатнім вмістом металу.

Для отримання металополімерів, які містять в макромолекулі β -дикетонати двох металів проведено терполімеризацію за участю двох металомономерів. З'ясувалося, що в такій системі інгібуюча функція є

більшою за ініціюючу. Встановлено, що обидві функції добре корелюють з електронегативністю металів, що входять до складу хелатів.

Дослідження, викладені в цьому розділі безперечно мають наукову новизну і вносять значний внесок у в галузь комплексно-радикальної полімеризації, а вивчені ненасичені β-дикетонати мають практичний інтерес, як поліфункціональні компоненти для здійснення радикальної полімеризації.

Зауваження до розділу:

Стор. 100 Рис. 3.2. Вплив електронних ефектів замісників на значення δ^+ на атомі кобальту в молекулах ненасичених β-дикетонатів різної будови. На підставі цього рисунку автор робить наступний висновок про ряд наростання позитивного заряду на атомі Кобальту: МГД-Со < ФГД-Со < АПД-Со < ОД-Со. Однак, на рисунку індуктивні та мезомерні ефекти нанесено не зовсім вірно, тому ряд наростання позитивного заряду на атомі Кобальту має бути наступним: АПД-Со < ОД-Со < МГД-Со < ФГД-Со

Хімічні помилки:

- * Стор.101 «призводить до збільшення хелату в кополімері» замість: «призводить до збільшення кількості хелату в кополімері».
- * Стор.104 Рис. 3.4. «Графічна залежність швидкості полімеризації стиролу під дією хелатів купруму(II)». Має бути: «від концентрації...»
- * Стор.106 Рис. 3.5. По осі X мають бути години а не часи.

У четвертому розділі: ВІНІЛ β-ДИКЕТОНАТИ МЕТАЛІВ У МАКРОМОЛЕКУЛЯРНОМУ ДИЗАЙНІ: УТВОРЕННЯ РОЗГАЛУЖЕНИХ ГОМО- ТА ПРИЩЕПЛЕНИХ БЛОК-КОПОЛІМЕРІВ (36 стор.) автором продемонстровано можливість застосування отриманих у третьому розділі металополімерів як макроініціаторів для синтезу гомо- та блок-кополімерів з розгалуженою будовою. Для цього застосовували ПС та ПММА з іммобілізованими на ланцюгах β-дикетонатами кобальту, які виступали у ролі ініціюючих центрів. Кількість та довжина прищеплень залежить від кількості β-дикетонатних груп у макроініціаторі. Це відкриває можливість для макромолекулярного дизайну, тобто конструювання макромолекул з різною кількістю та довжиною блоків іншої природи, що приведе до можливості керувати певними властивостями, які притаманні полімеру, що прищеплюється. Як відомо, хімічне сполучення блоків різних за природою макромолекул сприяє їх сумісності та запобігає фазовій неоднорідності матеріалу. Принципово важливим є що такі прищеплені полімери на основі використання макроініціаторів β-дикетонатного типу не містять домішок гомополімеру, що прищеплюється, оскільки зростання ланцюга відбувається лише на хелатних групах, які не розкладаються з утворенням «малих» радикалів.

Також показано, що отримувати розгалужені гомополімери можна одностадійним синтезом, здійснюючи радикальну полімеризацію за присутності β-дикетонатів до глибоких конверсій. При цьому групи входять до ланцюга вже за невеликих конверсій (15 %), внаслідок різної активності вінілового мономеру та металомономеру, і починають прищеплювати бічні

ланцюги того ж самого матричного мономеру. Це підтверджує той факт, що зі збільшенням конверсії починає зростати молекулярна маса продукту, що відкриває перспективи до контролю за цим параметром, який є одним з найважливіших для високомолекулярних сполук.

В цьому розділі автором показано, що змінюючи природу матриці макроініціатору та бокових ланцюгів можна синтезувати різноманітні прищеплені блоккополімери з розгалуженою будовою, регулюючи кількість та довжину того чи іншого блоку в широкому діапазоні. Молекулярна маса ПММА, отриманого за допомогою β -дикетонатних макроініціаторів, може сягати мільйонних значень.

Хімічні помилки:

* Стор.147 «розгалужені полімерні матеріали» замість: «розгалужені полімери» .

* Стор.150 «Групи, які не зреагували» замість: «прореагували».

* Стор.150 «порівняти обидва з цих способів» замість: «обидва ці способи»

* Стор.156 «фракціонування» замість: «фракціювання».

Інших зауважень до розділу немає.

У п'ятому розділі: СИНТЕЗ МАКРОМОЛЕКУЛЯРНИХ ХЕЛАТІВ β -ДИКЕТОНАТНОГО ТИПУ МЕТОДОМ КОМПЛЕКСООУТВОРЕННЯ ТА ДОСЛІДЖЕННЯ ЇХ ЯК МАКРОІНІЦІАТОРІВ (87 стор) показано, що отримувати МІ на основі полімерних β -дикетонатів перехідних металів можна методом комплексоутворення β -дикетонів іммобілізованих на полівінілових матрицях з солями відповідних металів. Слід підкреслити, що такі системи дуже мало описані в літературі. Тому отримані автором результати можуть бути корисними для інших науковців, що працюють у напрямку комплексоутворення полімерними лігандами. Синтез полімерних β -дикетонатів в подібних системах ускладнюється конкурентними реакціями нехелатного зв'язування солей з полімерною матрицею або групами, що знаходяться в дикетонній формі. Окрім того, утворення хелатних структур може відбуватися шляхом внутрішньомолекулярної або міжмолекулярної реакції. Тому перед автором повстало завдання розібратися в такому складному процесі, запропонувати оптимальні умови синтезу полімерних β -дикетонатів і дослідити їх будову в залежності від низки факторів. Вважаю, що авторка з цим завданням успішно впоралася, при цьому вона проявила свою фаховість і в області координаційної хімії.

Найвагомішими результатами цього розділу є розробка оптимальних умов реакції для збільшення частки комплексів хелатного типу, оскільки авторкою показано, що лише вони здатні бути МІ прищепленої полімеризації. Автором встановлено, що на кількість β -дикетонатних фрагментів впливає природа солі, розчинника, матриці та іммобілізованого β -дикетону, а також кількість та густина розташування хелатоутворюючих груп. Як оптимальну, для синтезу полімерних комплексів хелатного типу запропоновано систему 1,4-діоксан+ацетат металу і, у випадку кон'югованих

β -дикетонів, слід вводити до 10% дикетонатного мономеру, причому вводити його в реакцію краще компенсаційним способом.

В цьому розділі автором також досліджено будову β -дикетонатвмісних полімерів в залежності від способу синтезу, вивченням реологічних характеристик та дослідженнями малокутового розсіяння рентгенівських промінів. Проведено кореляцію отриманих результатів з даними методу ДСК. На основі цих експериментів переконливо показано, що будова макромолекул в таких металовмісних полімерах дійсно є різною і вона залежить від методу, яким отримано полімер.

Синтез біметалічних полімерів β -дикетонатного типу методом комплексоутворення виявив, що вміст металів залежить лише від стійкості утворених комплексів, яка знаходиться у відповідності до ряду Вільямса-Ірвінга, а отже отримати продукт з великим вмістом менш стійкого металокомплексу за цим методом неможливо. Тому автором розроблено принципово новий неочікуваний і цікавий підхід до синтезу біметалічних полімерних хелатів, який полягає у застосуванні обох методів синтезу одночасно і дозволяє вирішити цю проблему.

Зауваження до розділу:

* Стор. 184,185,186 і далі до кінця розділу: Переплутано всі умовні позначення, «ПС:МГД (1:5)» замість: «МГД:ПС (1:5)» 186, «ПММА:МГД (1:5)» замість: «МГД:ПММА (1:5)».

* Стор. 185, 206, 214. В ПМР-спектрах «сигналів ... груп» замість «сигналів протонів ...груп».

* Стор. 345 Додаток Б Рис.1. Розчинник має бути $(CD_3)_2SO$! Не точно зроблено віднесення аліфатичних протонів, сигналу ДМСО (при 3.32 м.ч. – сигнал води!) і не точно проведено інтегрування (за інтегралом аліфатичних протонів не можна визначити склад кополімеру).

* Стор. 346 (рис. 4, додаток Б) «Рис. 4. 1H ЯМР кополімеру ПММА-МГД (1:5). Ініціатор – ПБ. $C_{PB} = 1 \times 10^{-2}$ моль/л, $T = 80^\circ C$ ». Багато зайвих даних. Не розраховано склад кополімеру! Реальний склад МГД-ПММА- (1:4.3).

* Стор. 189, 211 та 212 Рис.5.2 та Рис. 5.11, Рис. 5.13. Невідомо, що відкладено по осі Y?

* Стор. 206 «в сильні поля» замість: «в сильне поле».

* Стор. 214 Рис.5.15. «Розчинник – DMSO» має бути: «Розчинник – DMSO- d_6 ».

* Стор. 214 «склад кополімеру...дорівнює 1:10». Реальне співвідношення МГД:ПС (1:4,6).

* Стор. 228 Таблиця 5.23 « $T_{скл}, ^\circ C = 108,2$ і т.д.» Звідки така точність вимірювання? За останнім (другим) виданням міжнародного стандарту (ISO 11357-1:1997), точність вимірювання температури методом ДСК складає $\pm 0,3$ К.

* Стор. 235 Таблиця 5.27 Склад кополімерів на основі стиролу та МГД, синтезованих в різних умовах: **O-1:30** - 1:13 Має бути 1:6; **K-1:30** - 1:14 Має бути 1:11(12,5); **K-1:10** - 1:3 Має бути 1:2.5 Нажаль автором не наведено спектрів ПМР знятих для блочних продуктів...

* Стор. 258 потрійну кополімеризацію краще називати «терполімеризацією».

У шостому розділі: **ДОСЛІДЖЕННЯ ДЕЯКИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ β -ДИКЕТОНАТВМІСНИХ ПОЛІМЕРІВ, ЩО МАЮТЬ ПРИКЛАДНІ АСПЕКТИ** (38 стор) представлені результати вивчення автором β -дикетонатних макрохелатів в процесах люмінесценції, оцінена термічна стійкість полімерів з β -дикетонатними групами та досліджені бактерицидні і фунгіцидні властивості модифікованих вивчення β -дикетонатами матеріалів.

У підрозділі: **6.1. Люмінесцентні властивості кополімерних β -дикетонатів лантанідів** досліджено люмінесценцію деяких іонів лантаноїдів з β -дикетонами, які іммобілізовані на ПС та ПММА матрицях. Встановлено, що найбільша інтенсивність люмінесценції спостерігається для іонів Європію (Eu^{3+}) та Тербію (Tb^{3+}), на прикладі цих лантаноїдів детально вивчався вплив природи матриці, будови та кількості β -дикетону на люмінесцентні властивості. Враховуючи хімічну іммобілізацію β -дикетонатів лантаноїдів, яка сприяє надійному закріпленню модифікаторів – люмінофорів, можна стверджувати, що подібні матеріали можуть бути перспективними при виготовленні елементів люмінесцентних приладів, а, завдяки полімерній основі, відносно недорогими.

У підрозділі: **6.2. Бактерицидна та фунгіцидна активність плівок кополімерних β -дикетонатів перехідних металів** вивчено бактерицидні та фунгіцидні властивості моно- та біметальних полімерних плівок ПС та ПММА, модифікованих β -дикетонатами деяких перехідних металів різними методами. Показано вибірковість дії різних типів мікроорганізмів на полімерні плівки, яка залежить не лише від природи металу, а і способу його іммобілізації на полімері. Для гетерометалічних зразків встановлено адитивну фунгіцидну дію обох металів.

Підрозділ: **6.3. Дослідження стійкості до термоокиснювальної деструкції β -дикетонатвмісних полімерів.** Термогравіметричні дослідження полімерних матеріалів з β -дикетонатними групами показали їх підвищену стійкість до термоокиснювальної деструкції у порівнянні зі зразками отриманими на пероксидних ініціаторах В роботі обґрунтовано причини такої термостабілізації.

Зауваження до розділу:

1) Стор. 356 Таблица 1. Як було розраховано енергії триплетних рівнів для кополімерів ненасичених β -дикетонів з ММА (перший рядок має бути $T_1 = 24680 \text{ см}^{-1}$ не 26520 см^{-1}) і навіщо, якщо далі мова про них не йде?

2) Автор пише, що «ненасичені β -дикетонати перехідних металів, які ковалентно закріплюються на полімерних матрицях, можуть мати перспективи для застосування їх для медичних і побутових цілей, а також у виробках, що контактують з продуктами харчування».

Чи можливе використання таких модифікованих полімерів для медичних і побутових цілей, адже *Кобальт* генотоксичний, він індукє окиснювальний

стрес, апоптоз і імітує в клітці стан гіпоксії, отруєння *Міддю* призводить до анемії, захворювання печінки, хвороби Вільсона, *Манган* погано впливає на роботу легенів, серцево-судинної системи, *Цинк* викликає - дратівливість, стомлюваність, втрату пам'яті, депресивні стани, зниження гостроти зору, та зниження рівня інсуліну?

3) Чому автором не порівняно температури втрати маси до 10%, наприклад, - $T_{10\%}$ які є важливими для практичної термостабілізації полімерів та їх переробки? Стор. 294. Для наочності, аналізу та порівняння слід було навести окремо ДТГ-криві, ТГ-криві та ДТА-криві для різних зразків кожного полімеру.

Хімічні помилки:

* Стор. 298 «Деструкція ініціюється розщепленням аномальних послідовностей ланок, побудованих за принципом «голова до голови», які утворюються внаслідок обриванні ланцюгів диспропорціонуванням» Має бути: «рекомбінацією».

* Стор. 360 Назви рисунків Рис. 6-19. в додатку В: «Графічне зображення ДТГ, ТГ та ДТА зразку ...» Має бути: «ДТГ-крива, ТГ-крива та ДТА-крива термодеструкції в атмосфері повітря зразку ...»

Загальні зауваження до дисертації:

1) Оскільки представлена дисертація базується на кінетичних даних слід було більше уваги приділити точності виміру кінетики шляхом збільшення експериментальних точок, особливо на стаціонарній ділянці процесу полімеризації. Для цього слід було користуватись катетометром, що різко зменшує похибки виміру контракції.

2) Стор. 98 Автор стверджує: «При полімеризації стиролу за присутності ненасичених *b*-дикетонатів кобальту (II) наявність значної різниці між початковою та середньою швидкостями (ΔV) прямо вказує на наявність ефекту інгібування».

Не згоден з автором, оскільки для доведення цієї тези, спочатку слід було визначити порядок реакції за ініціатором в кожному конкретному випадку побудував залежності $\text{Log}V$ від $\text{Log}C$ і визначити тангенс нахилу кривих (з урахуванням похибки визначення швидкості $\approx 10\%$). Якщо їх побудувати, то виявиться, що порядок за ініціатором 0,5 зберігається для дикетонатів Мангану в діапазоні концентрацій $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л, ОД-Со та $\text{Fe}(\text{Acac})_3$ в діапазоні концентрацій $1 \cdot 2,5 \cdot 10^{-3}$ моль/л, Со(Асас)₂ в діапазоні концентрацій $5 \cdot 10^{-3}$ моль/л, МГД-Fe в діапазоні концентрацій $0,25 \cdot 2,5 \cdot 10^{-3}$ моль/л, Су(Асас)₂ в діапазоні концентрацій $0,1 \cdot 0,9 \cdot 10^{-3}$ моль/л, АПД-Су в діапазоні концентрацій $0,5 \cdot 10^{-3}$ моль/л, ОД-Су в діапазоні концентрацій $2,5 \cdot 5 \cdot 10^{-3}$ моль/л. В інших випадках порядок за ініціатором дійсно менший за 0,5, що свідчить про можливий обрив на первинних радикалах, наприклад при занадто великих концентраціях ініціатора.

3) Також, попередньо слід було визначити порядок реакції за мономером в кожному конкретному випадку побудував залежності $\text{Log}V$ від $\text{Log}[M]$ і визначити тангенс нахилу кривих (з урахуванням похибки

визначення швидкості $\approx 10\%$) для доведення можливості утворення комплексу мономер-ініціатор при значеннях порядку за мономером більше за одиницю.

4) Для наочності та полегшення аналізу експериментальних даних автору слід було представити більше графічного матеріалу, оскільки аналіз величезного об'єму експериментального матеріалу є складним і потребує багато часу...

Неузгоджені речення: «визначається за основним піку на кривій ДТГ» Стор. 93, «на початковому ділянці» стор. 93 «має відбитися на зменшенні «дефектних» ланок» Стор. 299, «сприяти термічної стійкості ПММА» Стор. 299, «збільшення термогравіметричні параметрів» Стор. 300.

Мовні помилки: Очищували (замість: очищали) Стор. 84, діоксана (замість: діоксану) Стор. 85, в в'язкозиметрі (замість: у віскозиметрі) Стор. 91, наведеної в'язкості (замість: приведеної в'язкості) Стор. 92, на приборі (замість: на приладі) Стор. 94, оптичну щільність (замість: оптичну густину) Стор. 95, дрожжеподібних (замість: дріжджоподібних) Стор. 96, розбавляли (замість: розводили) Стор. 95,96, світо діодів (замість: світлодіодів) Стор. 270, інгібіруючим, інгібірує (замість: інгібуючим, інгібує) Стор. 279, 288, найбільш оптимальним (замість: оптимальним) Стор. 284, за радикально-цепним (замість: радикально-ланцюговим) механізмом Стор. 298, доля (замість: частка) продуктів диспропорціонування Стор. 301, згідно методу (замість: згідно з методом) Стор. 303, за присутності ферроцена (замість: ферроцену) Стор. 304, молекулярно-вагові (замість: молекулярно-масові) Стор. 305. в якості мономера (замість: як мономера) Стор. 97, зреагувала (замість: прореагувала) Стор. 211, полоси (замість: смуги) Стор. 211, толуена (замість: толуену) Стор. 354,355.

Неуважність: Стор. 356 «додатку 5.» має бути «додатку В»

Оцінюючи дисертаційну роботу в цілому Шевченко О.В слід сказати, що автором проведено величезну експериментальну роботу, яка принесла свої корисні плоди як для для полімерної науки так і для практичного використання.

Достовірність отриманих результатів та обґрунтованість висновків.

Достовірність отриманих результатів підтверджується численними експериментальними даними отриманими на основі розрахунків кінетичних параметрів та застосування фізико-хімічних методів дослідження: гель-проникаючої хроматографії, віскозиметрії; атомно-абсорбційної спектроскопії; ІЧ- та ^1H ЯМР-спектроскопії, методу малокутового розсіяння рентгенівських променів, диференційної сканувальної калориметрії; термогравіметричного аналізу, спектрофлуориметрії. Висновки експериментально обґрунтовані, відповідають поставленим завданням та відображують наукову новизну досліджень. Мету роботи досягнуто.

Зміст автореферату та основні положення дисертації ідентичні.


Повнота викладення результатів в опублікованих працях.

Основні результати дисертації відображені достатньо повно у 32 публікаціях, 11 з яких входять до видань, що представлені в міжнародній наукометричній базі Scopus; захищені 2 патентами України та опубліковані у вигляді 55 тез українських та міжнародних конференцій. Таким чином, кількість публікацій відповідає існуючим кваліфікаційним вимогам до докторських дисертацій.

Зроблені зауваження не змінюють основного змісту та загальної високої оцінки дисертаційної роботи Шевченко О.В., яка є цілісним, логічно побудованим та закінченим дослідженням, виконаним на високому науковому та експериментальному рівні, робить значний внесок у хімію високомолекулярних сполук, зокрема в область металополімерної хімії. Підходи до модифікації відомих полімерів, які запропоновані Шевченко О. В. в цій роботі, можуть бути використані дослідниками для хімічної іммобілізації ненасичених металовмісних органічних сполук іншої природи.

На підставі вищевикладеного можна зробити висновок, що дисертаційна робота Шевченко Ольги Володимирівни «Модифікація вінілових полімерів ненасиченими β -дикетонатами металів» за актуальністю, теоретичною і практичною значимістю, науковою новизною, кількістю публікацій у фахових виданнях відповідає вимогам п.п. 9, 10, 12 та 13 «Порядку присудження наукових ступенів», затвердженого постановою Кабінету Міністрів України від 24 липня 2013 р. №567 (зі змінами, внесеними згідно з Постановою Кабінету Міністрів № 656 від 19.08.2015, № 1159 від 30.12.2015 та № 567 від 27.07.2016), щодо докторських дисертацій, а її автор Шевченко Ольга Володимирівна, заслуговує на присудження наукового ступеня доктора хімічних наук за спеціальністю 02.00.06 – хімія високомолекулярних сполук.

Офіційний опонент:
доктор хімічних наук, професор,
професор кафедри хімії високомолекулярних
сполук Київського національного
університету імені Тараса Шевченка

 О.Ю. Колендо

Планк засідань
вченої секції
наказ № 11. В.
45.11.2020



