

ВІДГУК 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

Однією з характерних рис полімерної науки ХХІ століття є інтенсивний пошук все більш зручних і керованих методів формування нових полімерних матеріалів з добре прогнозованими властивостями. Серед них значне місце посідають металовмісні полімери, одержані за участю β -дикетонатів металів, які знаходять широке використання як каталізатори хімічних реакцій, макроініціатори та регулятори різноманітних полімеризаційних процесів, як сорбенти, підсилювачі адгезивів та біоцидні матеріали, нарешті, як зручні матриці для створення нових цікавих сітчастих та люмінесцентних матеріалів. На сьогодні добре окреслені, однак недостатньо вивчені два напрямки створення таких перспективних полімерних матеріалів: пряма кополімеризація ненасичених β -дикетонатів металів з іншими мономерами або утворення комплексів між заздалегідь введеними у той чи інший полімерний ланцюг β -дикетонних фрагментів та іонами різних металів. В цьому контексті дисертаційна робота Шевченко О.В., головна мета якої полягала у встановленні основних закономірностей синтезу і властивостей металовмісних полімерів на основі ненасичених β -дикетонатів металів та їх подальшого використання як макроініціаторів для вирішення багатьох завдань макромолекулярного дизайну, а також як перспективних функціональних матеріалів, є безумовно **актуальною**. Вона є успішним продовженням і розвитком новаторських досліджень професора І.С. Волошановського в області створення металовмісних полімерних матеріалів.

Головні ідеї, мета і завдання роботи сформульовані на базі змістового і багатопланового огляду літератури, представленого у **Розділі 1** дисертації. Тут автор з гарним знанням літератури навів детальний аналіз всіх відомих шляхів отримання полімерів з β -дикетонатними групами та показав можливі

напрямки їх практичного використання як перспективних функціональних матеріалів. Зокрема, послідовно розглянуто процеси гомо- та кополімеризації за участю β -дикетонатів як особливих металовмісних мономерів в залежності від їх будови та природи металу. Показано можливість альтернативного шляху утворення металовмісних полімерів за рахунок комплексоутворення металів з β -дикетонними групами, попередньо введеними до полімерних ланцюгів. Проведено систематизацію сучасних даних про механізм ініціювання вільнорадикальної полімеризації за допомогою β -дикетонатів, а також про їх реальні можливості виступати в ролі агентів оберненого обриву та передачі ланцюгів в процесах “псевдожої” радикальної полімеризації. На цій основі розглянуто деякі аспекти створення за участю β -дикетонатів розгалужених полімерів і кополімерів блочного типу та напрямки використання всього різноманіття таких металовмісних (ко)полімерів. Літературний огляд логічно викладений і гарно ілюстрований численними хімічними формулами та схемами, тому він легко сприймається. В кінці автором дається оцінка тим “білим плямам”, які ще існують в цій перспективній області полімерної хімії, і обґрунтуються власні завдання досліджень.

Основні характеристики об'єктів дослідження, численні методики синтезу насычених і ненасичених β -дикетонатів, їх кополімерів з мономерами стиролу (СТ) і метилметакрилату (ММА), розгалужених гомо- та блок-кополімерів, а також опис використаних фізико-хімічних методів дослідження наведені у Розділі 2 дисертаційної роботи. Цей розділ гарно (професійно) написаний, без зайвої “води”, і містить всю необхідну інформацію про особливості синтезу, формування та дослідження всіх компонентів і систем.

Суто результативну частину дисертації (Розділ 3) відкривають фундаментальні дослідження реакцій радикальної кополімеризації СТ і MMA з цілим рядом ненасичених β -дикетонатів (β d) різної хімічної структури,

таких як АТПД, АФБД, ФГД, ОД, ТОД, АПД і МГД, які містили іони Ni^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , Mn^{2+} та Fe^{3+} . Ретельно охарактеризовано кінетичні закономірності кожного процесу, хімічну будову та ММ одержаних кополімерів. Показано вплив хімічної будови лігандів, наявності в них кон'югованої системи зв'язків та природи металу на ініціючі, мономерні та інгібуючі властивості βd . Безумовною окрасою цього розділу є дослідження кополімеризації СТ з сумішами різнометальних βd , які доказали можливість закріplення обох типів ланок на ланцюгу ПСТ.

Вивченню закономірностей процесів радикальної полімеризації за участю функціоналізованих βd ланцюгів ПСТ і ПММА як макроініціаторів присвячена наступна частина роботи (Розділ 4). Тут автор демонструє поєднання ретельно виконаних експериментальних досліджень з близкучим аналізом їх результатів, що дозволяє визначити такі важливі структурні параметри одержаних макромолекул, як фактори розгалуженості у разі розгалужених полімерів та кількість і довжину щеплень у випадку прищеплених кополімерів. В цьому розділі розглядаються також важливі аспекти зміни активності макроініціаторів з β -дикетонатними фрагментами зі збільшенням конверсії мономерів та наводиться обґрунтування багатьох переваг використання макроініціаторів даного типу порівняно з тими, що містять пероксидні ланки на полімерних ланцюгах. Цей розділ можна вважати одним із найбільш вагомих досягнень даної дисертаційної роботи.

В не менш цікавому Розділі 5 дисертації автор розвиває іншій підхід до створення макромолекулярних ініціаторів полімеризації за участю βd , який базується на комплексоутворенні β -дикетонних фрагментів, введених в ланцюги ПСТ і ПММА з солями перехідних металів – Co, Mn, Cu, Zn та Ni. В ході досліджень з'ясувалось, що процес комплексоутворення в ДМФА серйозно ускладнювався висаджуванням (фракціонуванням) частини одержаних макромолекулярних хелатів (ММХ) завдяки сильній сольватації енольних груп молекулами розчинника. Але тут автор виявив неабияку

наполегливість та зацікавленість і успішно розібралася в цьому явищі. Було показано, що високомолекулярна фракція, яка осаджувалась, містила хелатні вузли з тетраедричною будовою, в той час як низькомолекулярна фракція – хелатні вузли з октаедричною будовою. При цьому перша з них була здатна в подальшому виступати як макроініціатор, а друга – ні. На базі цих досліджень був вибраний найкращий розчинник для комплексоутворення – 1,4-діоксан і визначено оптимальний β -дикетонат (ацетат двовалентного металу) для успішної реалізації цього процесу. Більш того, було вдосконалено синтез самого макромолекулярного ліганду, щоб забезпечити високу активність створюваного у такий спосіб макроініціатору в подальших реакціях полімеризації. Ретельна, кропітка і цілеспрямована робота над удосконаленням цього способу одержання макроініціаторів, в тому числі за участю β -дикетонатів різних металів, привела автора к розробці нового багатообіцяючого способу отримання гетерометалевих βd -вмісних полімерів, який поєднує методи кополімеризації та комплексоутворення і дозволяє ефективно регулювати вміст β -дикетонату того чи іншого металу.

Практично важливим властивостям одержаних β -дикетонатвмісних полімерів присвячено **Розділ 6** дисертації. Серед них значний інтерес викликають дослідження комплексоутворення β -дикетонів, включених в матричні ланцюги ПСТ і ПММА, з іонами лантанідів, таких як Eu^{3+} , Tb^{3+} , Dy^{3+} і Tm^{3+} . Шляхом визначення інтенсивності люмінесценції цих комплексів за різних концентрацій та у різних органічних розчинниках було виявлено найбільш ефективні серед них – іони Eu^{3+} та Tb^{3+} . Було встановлено також значний вплив природи і будови базової полімерної матриці на ефект люмінесценції. Зокрема, розгалужена ПММА матриця забезпечувала кращі люмінесцентні властивості порівняно з ПСТ. Ще один цікавий практичний напрямок показали вперше виявлені автором біоцидні властивості ПСТ і ПММА, модифіковані β -дикетонатами перехідних металів. Було показано, що біоцидна дія модифікованих полімерів по відношенню до бактерій

Pseudomonas aeruginosa, *Escherichia coli*, *Micrococcus luteus*, *Staphylococcus aureus* та дріжджових грибів *Candida albicans* є значно вищою, ніж немодифікованих ПСТ і ПММА. Це створило гарні перспективи одержання полімерних виробів або плівкових матеріалів з антибактеріальними і антигрибковими властивостями. На завершення автор представив і обговорив результати досліджень стійкості модифікованих і не модифікованих зразків ПСТ і ПММА до термоокиснюальної деструкції. Було розглянуто вплив способу модифікації, кількості та природи металу, а також розгалуженої структури базового полімеру на параметри деструкції і показано, що в цілому наявність невеликої кількості βd -фрагментів на цих полімерних ланцюгах сприяє збільшенню їх термічної стійкості.

Окремо слід зупинитися на одержаних в роботі **нових** результатах, які мають найбільше **наукове значення**.

- На основі проведених вперше систематичних досліджень процесів радикальної кополімеризації мономерів СТ та ММА з ненасиченими β -дикетонатами перехідних металів встановлено, що хімічна природа базового мономеру, природа металу, будова і концентрація βd , а також наявність кон'югації подвійного зв'язку з хелатним циклом є головними факторами, що визначають функціональну поведінку βd як ініціаторів, комономерів та інгібіторів в цих процесах.
- Доведена можливість одержання ланцюгів ПСТ і ПМАА з біметалічними фрагментами βd шляхом радикальної кополімеризації відповідного мономеру із сумішшю різнометалевих βd . При цьому встановлено ефекти пригнічення ініціюючої функції обох βd у суміші та зростання мономерної/інгібуючої функцій зі збільшенням електронегативності металу.
- Шляхом проведення багатопланових досліджень одержаних кополімерів СТ і ММА з різними βd як макроініціаторів подальших радикальних процесів розкрито значні перспективи їх використання у

макромолекулярному дизайні для створення розгалужених полімерів ПСТ- β d та ПММА- β d в одну стадію, а також прищеплених кополімерів ПСТ- β d-g-ПММА і ПММА- β d-g-ПСТ з керованою кількістю і довжиною щеплень.

- Показано, що макроініціатори на основі ПСТ- β d і ПММА- β d, одержані за рахунок комплексоутворення включених у полімерні ланцюги β -дикетонних фрагментів з відповідними солями металів, демонструють особливу і менш регламентовану поведінку в процесах подальшої прищепленої кополімеризації у порівнянні з тими, що одержані шляхом радикальної кополімеризації. Це обумовлено утворенням комплексів цих металів також з матричними ланками СТ і ММА.
- На основі фундаментальних досліджень синтезу гетерометалевих β d-вмісних кополімерів СТ та ММА методом комплексоутворення в умовах конкуренції іонів двох металів розроблено принципово новий підхід до створення таких полімерних сполук, який успішно поєднує метод кополімеризації та комплексоутворення і дозволяє керувати вмістом β -дикетонатів певних металів.
- Показано, що включення β -дикетонатів Eu³⁺ та Tb³⁺ в макромолекули ПСТ і, особливо, розгалуженого ПММА шляхом їх кополімеризації з відповідними базовими мономерами є надійним шляхом значного підвищення їх люмінесцентних властивостей.

В результаті проведених досліджень та їх аналізу автор не тільки довів продуктивність своїх ідей, розкрив багатофункціональність досліджених β -дикетонатів перехідних металів в процесах радикальної (ко)полімеризації, визначив шляхи її керування, але й реально одержав за їх участю ряд нових перспективних металомісних полімерних матеріалів: макроініціаторів, розгалужених і сітчастих полімерів та кополімерів блочного типу. В цьому полягає важливе **практичне** значення дисертаційної роботи.

Робота містить також ряд **недоліків**, серед яких слід відзначити наступні:

- Формула, яка наведена в Розділі 2 для розрахунку конверсії мономеру дилатометричним методом, прийнятна лише для гомополімеризації. Тому незрозуміло, як автор розраховував реальну конверсію мономеру (і якого?), а потім і початкову швидкість процесу із залежності конверсії від часу, у разі полімеризації двох чи трьох різних мономерів, тобто вінілового мономеру та ненасичених βd з різними металами?
- На жаль, в дисертації відсутні дані про константи кополімеризації вінілових мономерів з різними ненасиченими βd , тому важко уявити розподіл цих мономерів у кінцевих кополімерах, а це важливо при використанні їх як макроініціаторів.
- З дисертації не зовсім зрозуміло, чому автор проводив значну кількість процесів кополімеризації вінілових мономерів з βd до конверсії 10-15 % і чи відносяться визначені і представлені в багатьох таблицях Розділу 3 значення ММ та коефіцієнтів полідисперсності саме до одержаних таким чином продуктів? Цікаво також, які продукти можна отримати в різних конкретних випадках, якщо продовжити кополімеризацію до високих значень конверсії?
- Було б доцільно, якби автор навів визначені їм особисто або з літературних джерел константи комплексутворення вибраних металів з використаними в роботі β -дикетонами. Це дозволило б більш чітко зрозуміти особливості процесів одержання, а потім і використання полімерних макроініціаторів за участю βd -фрагментів з різними металами.
- Метод ДТГА і ті криві ТГ і ДТГ, які представив автор в Додатку за його використання, дозволяють отримати значно більшу інформацію щодо перебігу процесів і параметрів термоокиснюальної деструкції відповідних полімерних продуктів, ніж наведена в дисертації. Зокрема, можна було б показати температурні області кожної стадії деструкції і визначити відсоток втрати маси зразком на кожній стадії. Крім того, разом з третіми кривими зміни теплових потоків в процесі деструкції (чомусь ці криві ДТА

взагалі відсутні!) можна було б вказати характер теплового ефекту на кожній стадії (endo чи echo) і розібрати хімічні процеси, що ідуть спочатку без участі кисню, а при більших температурах – за активною участю кисню. Це дозволило б зробити більш чіткий аналіз впливу присутності β d-фрагментів на термостійкість одержаних полімерних продуктів.

- Робота містить також деякі недоліки, пов’язані з оформленням дисертації. Зокрема, це – відсутність нумерації формул в Розділі 2 і розміщення багатьох цікавих даних фізико-хімічних досліджень у додатках. Крім того, відсутні фотографії експериментів з культурами тест-мікроорганізмів, що засвідчують антибактеріальну та антигрибкову дію досліджених металовмісних полімерів, хоча це є традиційним в цій області. Можна відзначити також окремі невдалі вирази у тексті, наприклад “молекулярна маса металу” на стор. 91, “наведена в’язкість” та “характеристична густина” на стор. 92.

Оцінюючи докторську дисертацію Шевченко О.В. в цілому, слід підкреслити її цілісність і систематичність, продуктивність ідей і підходів автора та їх успішну реалізацію за допомогою сучасних фізико-хімічних методів дослідження, що робить одержані результати і висновки повністю достовірними. Дисертація виконана й написана на високому науковому рівні. Кожний її розділ містить гарний вступ та чітко сформульоване заключення. Таким чином, дана дисертаційна робота є важливим внеском в розвиток хімії та фізико-хімії полімерів. Зроблені вище зауваження і побажання стосуються переважно трактовки результатів, мають рекомендаційний характер і тому не знижують загальну позитивну оцінку роботи.

Головні результати, положення і висновки дисертації представлені у 89 наукових публікаціях. Серед них: 32 статті, з яких 11 опубліковані у виданнях, що цитуються у наукометричній базі Скопус, 2 патенти України та 55 тез доповідей на вітчизняних та міжнародних наукових конференціях. Публікації і гарно оформленій автореферат повністю відображають зміст

дисертаційної роботи.

Вважаю, що представлена дисертаційна робота “Модифікація вінілових полімерів ненасиченими β -дикетонатами металів” є завершеною науковою працею і за актуальністю та об’ємом виконаних досліджень, новизною і достовірністю одержаних результатів, їх науковим, теоретичним та практичним значенням, обґрунтованістю розроблених наукових положень і висновків повністю відповідає вимогам до докторських дисертацій, визначених п.п. 9, 10, 12, 13 «Порядку присудження наукових ступенів», затвердженого постановою Кабінету Міністрів України № 567 від 24.07.2013 р. (зі змінами, внесеними згідно з Постановами КМУ № 656 від 19.08.2015 р., № 1159 від 30.12.2015 р. та № 567 від 27.07.2016 р.), а її автор, Шевченко Ольга Володимирівна, заслуговує присвоєння наукового ступеня доктора хімічних наук за спеціальністю 02.00.06 – хімія високомолекулярних сполук.

Офіційний опонент –
 старший науковий співробітник
 відділу фізики полімерів
 Інституту хімії високомолекулярних сполук
 доктор хімічних наук, професор,
 заслужений діяч науки і техніки України

Желтоножська Т.Б.

