

**ВІДГУК**  
**офіційного опонента про дисертаційну роботу**  
**Шевченко Ольги Володимирівни**  
**«Модифікація вінілових полімерів ненасиченими  $\beta$ -дикетонатами металів»,**  
**яка подана на здобуття наукового ступеня доктора хімічних наук**  
**за спеціальністю 02.00.06 -хімія високомолекулярних сполук**

Актуальність теми дисертації Шевченко Ольги Володимирівни зумовлена декількома чинниками. Головний з них – створення нових функціональних матеріалів на основі вже відомих полімерів широкого вжитку додаванням до них відносно недорогих модифікаторів, які поліпшують їх властивості та надають нових перспектив їх практичного використання. Як відомо, це є однією з основних проблем, які намагаються вирішувати більшість дослідників, які працюють у галузі хімії високомолекулярних сполук. У представлений дисертаційній роботі такими модифікаторами є ненасичені  $\beta$ -дикетонати металів. При цьому такі об'єкти вводяться за допомогою хімічної іммобілізації на етапі синтезу полімерів вінілового ряду (полістиролу (ПС) та поліметилметакрилату (ПММА)), що дає змогу вирішити практичну проблему композиційної неоднорідності та втрати модифікатора під час експлуатації подібних матеріалів.

Фундаментальна складова представленої роботи є теж не менш важовою та актуальною, оскільки пов'язана з проблематикою контролю за здійсненням радикальної полімеризації за допомогою металоорганічних сполук (*Organometallic Mediated Radical Polymerization*). Ця тема є однією з сучасних трендів щодо досліджень радикальної полімеризації. Вона відкриває перспективи для регулювання активності вільних радикалів за допомогою їх зворотного комплексоутворення з металовмісними компонентами системи. Така особливість забезпечує широкі можливості для архітектурного дизайну макромолекул, що синтезуються в умовах радикальних реакцій. Автором вперше показана така можливість для полімерних матеріалів на основі ненасичених  $\beta$ -дикетонатів перехідних металів.

Актуальність результатів дисертаційних досліджень підтверджується також тим, що вони виконувались у рамках багатьох держбюджетних тем, в яких дисерантка приймала безпосередню участі як відповідальний виконавець або керівник: «Дослідження механізму ініціювання радикальної полімерізації  $\beta$ -дикетонатів металів на основі застосування нових макроЯніціаторів» (№ 0103U003798); «Теоретичне обґрунтування створення полімерних металокомплексів з  $\beta$ -дикетонатними

фрагментами та розробка технологічних основ одержання сучасних матеріалів» (№ 0106U001709); «Вивчення взаємозв'язку в послідовності "синтез-будова-властивості" у полімерах з  $\beta$ -дикетонатними фрагментами» (№ 0109U000498); «Нові рішення у створенні синтетичних аналогів природних біологічно активних речовин на основі координаційних сполук металів» (№ 0112U001745); «Створення теоретичних та практичних основ синтезу полімерів  $\beta$ -дикетонатного типу та їх використання для модифікації полімерних матеріалів» (№ 0117U004381).

**Ступінь обґрунтованості наукових положень, висновків і рекомендацій, їхня достовірність і новизна.** У дисертаційній роботі здобувачем отримані нові науково обґрунтовані теоретичні і експериментальні результати в галузі хімії високомолекулярних сполук, які в сукупності вирішують важливу наукову і прикладну проблему, зокрема, розроблено наукові засади синтезу металовмісних полімерних матеріалів на основі стиролу або метилметакрилату як матричних мономерів, та ненасичених  $\beta$ -дикетонатів металів як модифікуючих компонентів, що базуються на теоретичному узагальненні і аналізі великого масиву експериментальних даних про зв'язок між методом синтезу, будовою та властивостями отриманих металовмісних полімерів.

Розвинuto та узагальнено уявлення про ненасичені  $\beta$ -дикетонати переходних металів як поліфункціональні компоненти радикальної полімеризації, які можуть використовуватися для синтезу розгалужених вінілових полімерів з поліпшеними властивостями. Запропоновано новий клас макроініціаторів  $\beta$ -дикетонатного типу, які дають змогу здійснювати модифікацію полімерних матеріалів, реалізуючи прийоми макромолекулярного дизайну за допомогою прищеплення блоків полімерів іншої природи.

Автором вперше здійснений системний аналіз двох методів синтезу металовмісних полімерів на основі ненасичених  $\beta$ -дикетонатів, які обумовлюють хімічну іммобілізацію металоорганічних модифікаторів у макромолекулах. Знайдені переваги та недоліки кожного методу, та запропоновані шляхи зменшення останніх.

На підставі уявлень про закономірності одержання монометалічних  $\beta$ -дикетонатвмісних полімерів ( $\beta$ d-ВП) був вперше реалізований синтез їх гетерометалічних аналогів як загальними способами введення металоорганічних сполук у макромолекулу, так і новим методом, розробленим для ефективнішого керування співвідношення металів.

Вперше здійснений аналіз будови вінілових полімерів, що містять ковалентно іммобілізовані  $\beta$ -дикетонати металів, та встановлено взаємозв'язок між методом синтезу, властивостями та особливостями будови  $\beta$ -дикетонатвмісних полімерів.

Встановлений вплив основних факторів на комплексоутворення кополімерних  $\beta$ -дикетонів різної будови з іонами  $\text{Eu}^{3+}$  та  $\text{Tb}^{3+}$ , що впливає на інтенсивність люмінесценції, а також виявлені особливості бактерицидного та фунгіцидного прояву ПС та ПММА-плівок, модифікованих одним або декількома  $\beta$ -дикетонатами перехідних металів.

Наукові результати, положення і висновки, викладені в дисертації Шевченко О.В., є новими та експериментально обґрунтованими, оскільки базуються на аналізі великого масиву даних, отриманих експериментально з використанням сучасних фізико-хімічних методів досліджень. Достовірність і обґрунтованість результатів підтверджується узгодженістю даних, отриманих з використанням взаємодоповнюючих методів дослідження, достатнім рівнем і обсягом наукових публікацій, багаточисельною апробацією матеріалів на міжнародних та вітчизняних наукових конференціях.

**Практичне значення одержаних результатів** підтверджено системними дослідженнями можливостей застосування ненасичених  $\beta$ -дикетонатів перехідних металів як поліфункціональних компонентів радикальної полімеризації, що дало змогу синтезувати гомополімери ПС та ПММА з розгалуженою будовою і контрольованою молекулярною масою в одну стадію без внесення суттєвих змін в технологічні режими одержання цих полімерів під дією традиційних промислових ініціаторів.

Попередньо відокремивши  $\beta$ d-ВП за певних конверсій, їх можна застосовувати як макроініціатори для одержання прищеплених кополімерів. Варіюючи кількість  $\beta$ -дикетонатних груп та природу матричного полімеру можна здійснювати керування структурою макромолекулярних систем, що утворюються, та реалізовувати різноманітні прийоми макромолекулярного дизайну: від синтезу гребенеподібних структур до утворення полімерів з довжиною розгалужень, що дорівнює або перевищує матричний ланцюг. При цьому можна отримувати полімери з надвисокою ( $10^6$ ) молекулярною масою. Відсутність низькомолекулярних домішок під час синтезу кополімерів є перевагою макроініціаторів  $\beta$ -дикетонатного типу, які є стійкими та не потребують спеціальних умов зберігання.

Розроблені матеріали захищені двома патентами України на корисну модель, що підтверджує їх практичну значимість та новизну.

Здатність ненасичених  $\beta$ -дикетонів, іммобілізованих на ПС та ПММА матрицях, до селективного зв'язування іонів як перехідних металів, так і лантанідів може бути використана для створення на основі таких об'єктів ефективних відновлювальних сорбентів для потреб видалення іонів металів з водно-органічних середовищ, а також

створення аналітичних методів їх визначення. У роботі показано, що такі матеріали можуть використовуватися в умовах вищих температур, ніж звичайні немодифіковані полімерні матриці.

Модифікація ПС та ПММА ненасиченими  $\beta$ -дикетонатами перехідних металів незалежно від методу їх синтезу сприяє появі бактерицидної та фунгіцидної дії, що може бути використано для створення на їх основі різноманітних полімерних виробів медичного або іншого призначення, що потребують фунгібактерицидних властивостей.

**Повнота викладу основних положень дисертації в опублікованих працях.** За темою дисертації Шевченко О.В. опублікувала 32 статті, з них 11 статей у виданнях, що входять до міжнародної наукометричної бази SCOPUS; 2 патенти України на корисну модель та 55 тез доповідей на конференціях різних рівнів.

Результати досліджень з кожного розділу експериментальної частини достатньо повно висвітлені у фахових наукових виданнях. Публікації та автореферат відображають основний зміст роботи.

**Структура дисертації** є класичною: робота складається зі вступу, шести розділів, висновків, списку використаних джерел. Матеріал викладений на 378 сторінках, з них – основного тексту – 284 стор., у тому числі 69 рисунків, 108 таблиць, чотири додатки.

**Основний зміст роботи** викладений логічно і послідовно. У *першому розділі* зроблений аналіз літературних даних стосовно способів іммобілізації ненасичених  $\beta$ -дикетонатів на полімерних матрицях, використання подібних металовмісних полімерів для синтезу блок-кополімерів з використанням прийомів контролюваної радикальної полімеризації, а також впливу  $\beta$ -дикетонатів металів на різноманітні властивості полімерних матеріалів. Особливу увагу приділено тим методам синтезу та властивостям, які автор використовує у своїй роботі. Огляд літератури підsumовується висновками, на основі яких автор обґруntовує доцільність проведеного нею дослідження.

*Другий розділ* присвячений опису вихідних сполук, методик синтезу ненасичених  $\beta$ -дикетонів, металокомплексів та полімерів на їхній основі. Описані також інструментальні методи дослідження, методики визначення та розрахунку основних характеристик полімерних металовмісних матеріалів.

*У третьому розділі* розглядаються особливості радикальної полімеризації стиролу та метилметакрилату під дією ненасичених  $\beta$ -дикетонатів різної природи. Встановлено закономірності процесу залежно від природи основного вінілового мономеру, металу та будови ліганду у металокомплексах. Знайдена цікава

особливість ненасичених  $\beta$ -дикетонатів перехідних металів до поліфункціональної дії - в процесах радикальної полімеризації вони одночасно є ініціаторами, мономерами та інгібіторами. Така особливість призводить до їх входження у полімерний ланцюг та обумовлює кінетичні особливості, які суттєво відрізняються від тих, що є характерними для класичних радикальних ініціаторів. Інгібуюча дія металохелатів обмежує їх використання як металомономерів, що дає змогу отримувати матеріали з вмістом металу не більше 1 %. Визначені оптимальні умови для здійснення синтезу  $\beta$ -дикетонатвмісних вінілових полімерів ( $\beta$ d-ВП) радикальною (ко)полімеризацією з метою збільшення ініціюальної та мономерної функцій. Представлені результати синтезу біметалічних  $\beta$ d-ВП вищевказаним способом, визначені закономірності теркополімеризації із застосуванням стиролу та ненасичених  $\beta$ -дикетонатів двох металів (Mn-Co, Mn-Cu Mn-Zn, Cu-Co, Co-Zn). На основі даних аналізу виведені кореляційні залежності мономерної та інгібуючої функцій хелатів від природи металу.

*Четвертий розділ* присвячений дослідженню  $\beta$ d-ВП на основі ненасичених  $\beta$ -дикетонатів кобальту як макроініціаторів (MI) прищепленої полімеризації. Показано, що хелатні групи, які потрапляють до ланцюга внаслідок радикальної (ко)полімеризації, приймають участь в процесі прищеплення основного вінілового мономеру, завдяки чому  $\beta$ d-ВП мають розгалужену будову. Якщо такі полімери відокремити за невеликих конверсій і розчинити в мономері іншої природи, то можна одержати прищеплені кополімери. Показана можливість синтезу таких матеріалів з блоками полістиролу (ПС) та поліметилметакрилату (ПММА). Доведено, що прищеплення відбувається за допомогою  $\beta$ -дикетонатних груп, які входять до структури основного ланцюга, тому кількістю та довжиною прищеплених блоків можна керувати, регулюючи вміст хелатних груп під час синтезу MI.

У *п'ятому розділі* подано результати досліджень іншого способу синтезу полімерних моно- та гетерометалічних  $\beta$ d-ВП: за допомогою утворення комплексів між іонами перехідних металів та  $\beta$ -дикетонами, які попередньо іммобілізували на ПС або ПММА матриці. Знайдені основні особливості цього методу синтезу, які полягають у можливості збільшення ( $> 1\%$ ) вмісту металу в полімерах та утворенні, окрім хелатних, інших комплексів як з дикетонами, так і з самою матрицею. Показано, що макроініціюючі властивості притаманні лише комплексам  $\beta$ -дикетонатного типу та запропоновані умови оптимізації цього способу синтезу з метою збільшення частки таких металохелатних вузлів.

Показано, що комплексоутворення за участю декількох металів призводить до утворення біметалічних  $\beta$ d-ВП, в яких співвідношення вмісту металів визначається константами стійкості полімерних хелатів, що підкоряються ряду Вільямса-Ірвінга, і не залежить від порядку додавання іонів металів у систему. Тому, на відміну від методу кополімеризації, керувати вмістом того чи іншого металу в цьому методі складніше. Цей факт спонукав дисерантку до розроблення принципово нового способу синтезу гетерометальних полімерних матеріалів: а саме - комбінації обох підходів - одночасного використання кополімеризації та комплексоутворення. Такий шлях дає змогу досить ефективно контролювати вміст того чи іншого металу, з огляду на те, на якій стадії його додають у систему: метал, що вводиться на стадії комплексоутворення, знаходиться у полімері в більшій кількості незалежно від його природи.

На прикладі полімерних  $\beta$ -дикетонатів кобальту за допомогою визначення характеристичної в'язкості, а також за даними методу малокутового розсіювання рентгенівських промінів визначена структура  $\beta$ d-ВП залежно від способу введення металокомплексу у полімерний ланцюг. Показано, що метод кополімеризації призводить до утворення розгалужених псевдосітчастих структур, які можна зруйнувати, видаливши з полімеру метал. Подібну будову мають металополімери, отримані комплексоутворенням з іонами тривалентних металів: вони утворюються внаслідок координації декількох ланцюгів. Якісно синтез комплексів відбувається з іонами двовалентних металів у разі сприятливих стеричних умов, будова обумовлена внутрішньоланцюговою взаємодією двох хелатних груп. Тоді в макромолекулі присутні невеликі петлі, які наближають будову до лінійної, але суттєво обмежують рухливість її окремих сегментів, що було встановлено за даними методу ДСК.

Результати досліджень, які подано в шостому розділі, є важливими з огляду на їх практичну значимість. Детально досліжені люмінесцентні властивості ПС та ПММА матриць, що містять у ланцюгу іммобілізовані  $\beta$ -дикетони, під час утворення ними хелатних комплексів з іонами деяких лантанідів ( $Tb^{3+}$ ,  $Dy^{3+}$ ,  $Tm^{3+}$ ,  $Eu^{3+}$ ). Визначені оптимальні умови для максимальної люмінесценції залежно від pH, природи матриці,  $\beta$ -дикетону та іону металу. Показаний вплив розчинників та деяких добавок на інтенсивність люмінесценції. Отримані результати вказують на можливість використання  $\beta$ d-ВП з вищевказаними лантанідами як люмінофорів. Також в цьому розділі наведені результати досліджень стійкості вінілових полімерів, до складу яких входять ненасичені  $\beta$ -дикетонати перехідних металів, до термоокиснювальної деструкції. Показано, що подібна модифікація як ПС, так і ПММА приводить до

підвищення термостійкості, і температурний інтервал використання цих матеріалів може бути відчутно розширений, а здатність до антибактеріальної та антигрибкової дії відкриває перспективи для виготовлення полімерних виробів або плівкоутворюючих покриттів з бактерицидними та фунгіцидними властивостями.

Висновки дисертації грамотно сформульовані, випливають з результатів роботи та об'єктивно відображують її зміст та наукову новизну.

Особливістю представленої роботи є те, що в ній має місце дуже великий обсяг досліджень стосовно здійснення радикальної полімеризації з відповідним аналізом кінетичних даних, а також процесів комплексоутворення. При цьому проведення досліджень та трактування отриманих результатів потребують теоретичних знань та практичних навичок не лише в галузі хімії високомолекулярних сполук, що в даному випадку є очевидним, а й у суміжних областях: металоорганічна, координаційна та аналітична хімія. А отже обсяг і рівень опрацьованого масиву експериментальних даних свідчить про високий рівень здобувача як хіміка загалом і про вільне володіння методами фізико-хімічного аналізу.

Отримані наукові результати і їх теоретичне оброблення дали змогу зробити обґрунтовані висновки узагальнюючого характеру, що містять всі ознаки наукової новизни та мають суттєве фундаментальне та практичне значення.

Хочу окремо відзначити високий граматичний і стилістичний рівень написання дисертації, яку легко і приємно читати. З усього об'єму роботи є лише декілька зауважень щодо граматичних помилок та невдалого використання термінів та висловів («підвищена мономерна дія» (с.3), «петлі невеликих розмірів» (с.5), «макроініціюючі властивості» (с.31), «убуток» (с.47), «радикали... не перехвачуються інгібіторами» (с.56), «противообростаючими властивостями» (с.71), «найгірші мономерні властивості» (с.101) та ін.).

Водночас до роботи є декілька запитань і зауважень по суті.

1. Мету досліджень і основний висновок потрібно формулювати коректніше відповідно до назви дисертації. Наприклад, у меті жодним словом не згадуються вінілові полімери, які фігурують у назві.
2. Отримані результати, безперечно, відзначаються науковою новизною, однак окремі пункти наукової новизни (с.3 автореферату та с.33 дисертації) загалом мають констатуючий характер без розкриття їхньої суті.
3. Назва дисертації «Модифікація вінілових полімерів...», але для досліджень автором використано лише два – полістирол та поліметилметакрилат. Чому автор вибрала для досліджень саме ці полімери і чи можна на підставі

одержаних результатів прогнозувати поведінку інших полімерів під час їх модифікації  $\beta$ -дикетонатами?

4. Автор часто використовує термін «прищеплені гомокополімери» (с.31,87 та ін. у тексті). На мою думку, правильніше називати їх традиційно «розгалуженими полімерами», бо в чому тоді між ними відмінність?
5. Початкову швидкість полімеризації у роботі «визначали за тангенсом кута нахилу дотичної до кривої.... на стаціонарній ділянці» (с.89). Але ж на цій ділянці за малих конверсій кінетична залежність – це пряма лінія. Для яких значень конверсії розраховували середню швидкість полімеризації і в чому відмінність її від початкової?
6. У методиках досліджень середній ступінь полімеризації за одним з методів розраховується за кінетичними параметрами реакції (с.89). Однак у роботі не наведено значень елементарних констант реакції ініціювання, росту і обриву ланцюга.
7. Для визначення молекулярної маси полімерів (с.92) автор використовує відомі значення констант К і  $\alpha$  з рівняння Марка-Куна (до речі, це константи для полімерів, а не мономерів). Чи коректне таке використання, чи не вплине на значення цих констант зміна структури (ко)полімера, а також наявність у макроланцюзі  $\beta$ -дикетонатів металів?
8. Хотілось би почути детальніше пояснення впливу концентрації дикетонатів металів на швидкість полімеризації і на молекулярну масу полімерів. Бо якщо нелінійну зміну швидкості полімеризації можна пояснювати одночасною ініціюальною і інгібувальною дією, то у випадку молекулярної маси згідно класичних канонів збільшення кількості як ініціатора, так і інгібітора повинно спричинити зменшення молекулярної маси полімерів. У дисертаційні роботі таке не спостерігається (с.99, 103 та ін.).
9. Чому за однакових значень конверсії мономера швидкість полімеризації відрізняється (табл.3.3;3.5;3.7)?
10. Розділ 3.1.3 називається «Способи оптимізації...», однак у ньому переважно досліжується кінетика полімеризації, а власне про оптимізацію не говориться.
11. Дискусійним є твердження автора, що «розгалужені полімери мають ліпші фізико-хімічні та фізико-механічні властивості» (с.147). Зазвичай, покращення одних властивостей супроводжується погрішеннем інших, тому потрібно це питання розглядати в кожному конкретному випадку.

12. У табл.4.9, 4.15 та 4.21 подано необроблені результати, що ускладнює їх аналіз та інтерпретацію.
13. У багатьох випадках на кінетичних кривих спостерігається зупинка або суттєве зменшення швидкості полімеризації за відносно невисоких конверсій мономера. Чи є в автора рекомендації щодо практичного здійснення синтезу розроблених ним полімерів з задовільною продуктивністю процесу і які потенційні замовники?

Виявлені зауваження не знижують загального високого рівня дисертації.

Загалом, на підставі викладеного вище 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 авторка Шевченко Ольга Володимирівна, заслуговує на присудження наукового ступеня доктора хімічних наук за спеціальністю 02.00.06 – хімія високомолекулярних сполук.

Офіційний опонент,  
доктор технічних наук, професор, директор  
Інституту хімії та хімічних технологій  
Національного університету  
«Львівська політехніка»  
«30 » листопада 2020 р.



В.Й. Скорохода

Підпис проф. В.Й. Скороходи засвідчує

Учений секретар Національного університету  
„Львівська політехніка”





Брилинський Р.Б.