

ВІДГУК

офіційного опонента

на дисертаційну роботу Бойка Віталія Петровича

«Роль розчинника в ініціюванні радикальної полімеризації дієнів під дією пероксиду водню», яка представлена на здобуття наукового ступеня доктора хімічних наук за спеціальністю 02.00.06 – хімія високомолекулярних сполук

1 Загальна характеристика та актуальність роботи

Рідкі олігомерні каучуки (олігодієни) тривалий час застосовують під час одержання різноманітних композиційних матеріалів, завдяки можливості використовувати як наявність подвійних зв'язків у ланцюзі макромолекули, так й здійснювати різноманітні реакції за участю функціональних груп, розташованих на кінцях макромолекул. Завдяки рідкій консистенції олігодієнів дуже полегшуються звичайні технологічні процеси, що передбачають змішування складників під час одержання реакційноздатних та/або наповнених систем. Внаслідок видатної еластичності та морозостійкості композитів на основі олігодієнів, вони застосовуються в складі різноманітних герметиків, ґрунтовок, покриттів, модифікаторів епоксидних смол, під час одержання поліуретанів та інших полімерів. Окремим напрямом застосування рідких функціоналізованих каучуків є одержання твердих ракетних палив, відомих у закордонній практиці за назвами «буталіти», «бутаміти» та «буталани» («*butalites*», «*butamites*», «*butalanes*»).

Основним методом одержання олігодієнів є радикальна полімеризація, ініціювання якої може бути здійснено в різній спосіб, одним з яких є застосування пероксиду водню з проведенням синтезу в присутності органічних розчинників, які забезпечують сумісність ініціатора з мономером. Цей спосіб вважається найбільш економічним внаслідок уникнення застосування коштовних органічних пероксидів, а також можливості одержання олігодієнів із кінцевими гідроксильними групами.

Незважаючи на відоме майже 50 років промислове застосування цього способу одержання гідроксилвмісних каучуків, декілька принципів питань щодо механізму ініціювання в системі «пероксид водню – спирт» залишалися невизначеними. Це було прийнято за основу під час формування задач запропонованої роботи з головною метою – встановленням особливостей генерування первинних радикалів та пояснення особливостей розподілу за функціональністю олігодієнів у вищезгаданій полімеризаційній системі, що відноситься до актуальних задач хімії реакційноздатних олігомерів полімеризаційного типу.

Дисертаційна робота виконувалася в інституті хімії високомолекулярних сполук НАН України в рамках планів науково-дослідних робіт за темами: «Полімерні композиційні матеріали на основі вторинних полімерів і рідких каучуків з реакційноздатними функціональними групами (ОН-, аміно-, епоксидними та ін.)» (2004-2006 рр., номер держреєстрації РК 0104U000073); «Розробка та дослідження полімер-олігомерних систем на основі реакційноздатних каучуків, функціоналізованих поліетиленів та наповнювачів (2008-2009 рр., номер держреєстрації РК 0106U10374); «Розробка та дослідження нових ініціюючих систем, функціоналізованих олігомерів, блоккополімерів та композиційних полімерних матеріалів на їх основі» (2013-2016 рр., номер держреєстрації РК 0112U007748), а також тем, пов'язаних з розробкою технології отримання рідких дієнових каучуків «Розробка технологічного процесу отримання рідких дієнових каучуків з кінцевими функціональними групами» (2015-2016 рр., ТзОВ Науково-іноваційна компанія «ЕЛКО»); «Уточнення параметрів за стадіями технологічного процесу отримання олігодієна з кінцевими гідроксильними групами (2019 р., ТзОВ Науково-іноваційна компанія «ЕЛКО»).

2 Найсуттєвіші наукові результати та новизна роботи

2.1 Вперше проведено комплексне дослідження кінетики радикальної полімеризації дієнів із застосуванням пероксиду водню та розчинників

різних класів, що дозволило використати метод багатопараметричного кореляційного аналізу для встановлення домінуючих властивостей розчинників щодо впливу на початкову швидкість полімеризації та на конверсію мономера за встановленого часу тривалості процесу.

2.2 Вперше встановлено, що незалежно від застосовуваного спирту, молекулярної маси та загальної функціональності олігомеру, гідроксилвмісні фрагменти вихідних спиртів завжди входять до складу олігодієнів із середньою функціональністю 0,5, що свідчить про надходження до олігомерної структури спиртових фрагментів ще на стадії ініціювання.

2.3 Завдяки ретельному дослідженню особливостей реакцій ацетилювання та уретаноутворення одержаних олігомерів встановлені відмінності реакційної здатності гідроксильних груп, як результат різної структури кінцевих ланок олігомерів.

2.4 Вперше доведено, що обрив ланцюга відбувається шляхом передачі ланцюга макрорадикалом на пероксид водню з утворенням кінцевої гідроксильної групи в олігомері.

2.5 На підставі термохімічних та квантово-хімічних розрахунків встановлено, що генерування первинних радикалів у розглянутій системі відбувається за рахунок узгодженого розкладу комплексу [мономер...ініціатор...розчинник] із утворенням двох гідроксилвмісних радикалів і молекули води.

2.6 На основі комплексного аналізу одержаних результатів переглянуто відомі механізми полімеризації та запропонована нова схема полімеризації дієнів у розчинах спиртів під дією пероксиду водню, що передбачає нову інтерпретацію механізму на стадії генерування радикалів та ініціювання полімеризації, а також на стадії обриву макрорадикалів, що пояснює особливості функціональності та хімічних властивостей гідроксильних груп олігодієнів.

3 Оцінка достовірності роботи

Формулювання мети та задач дослідження було здійснено на підставі ретельного огляду літератури, що налічує більш 160 джерел інформації, які охоплюють інформацію за цим напрямом досліджень від його початку до сучасних публікацій останніх років. Ще біля 200 посилань (загальна кількість посилань дисертації налічує 359 джерел) застосовані автором під час опису методик випробувань та обговорення результатів. Текст наведеного матеріалу не викликає сумніву відносно високої ерудиції та досвіду автора в представленому напрямі хімії високомолекулярних сполук.

Достовірність результатів підтверджується застосуванням різноманітних експериментальних методів, а саме: методу дилатометрії для дослідження кінетики полімеризації з ретельним аналізом потенційних похибок та відхилень; методу мічених атомів для визначення функціональності синтезованих олігомерів; методів інфрачервоної спектроскопії та ядерного магнітного резонансу, та методів хімічного аналізу для вивчення реакційної здатності кінцевих груп; рідинної адсорбційної хроматографії для визначення розподілу за типами функціональності. Також у роботі були зроблені термохімічні та квантово-хімічні розрахунки щодо встановлення механізму комплексоутворення в системі мономер-ініціатор-розчинник із застосуванням сучасних програмних комплексів та програмного забезпечення.

Результати роботи опубліковані в одному розділі книги та 42 статтях у фахових вітчизняних та закордонних журналах.

4 Практична значимість роботи

Практична значимість роботи полягає в тому, що одержані результати та запропонований на їх основі підхід щодо встановлення багато-параметричної кореляційної залежності початкової швидкості полімеризації дієнів залежно від властивостей розчинників, можуть бути застосовані для дослідження інших мономерних систем, що полімеризуються за схожою схемою. Виявлені особливості механізму дії пероксиду водню як ініціатора,

розширюють уявлення щодо можливостей його застосування, у тому числі як ініціатора полімеризації інших мономерів.

Практичні результати щодо одержання різноманітних композиційних матеріалів із застосуванням функціоналізованих олігодієнів, розгорнуте представлення яких зроблено у розділі 7 дисертаційної роботи, були захищені 5 авторськими свідоцтвами СРСР та 7 патентами України на корисну модель.

На основі одержаних в роботі результатів створено лабораторний регламент синтезу олігобутадієну, покладений ТОВ НІК «ЕЛКО» за основу розробки технології виробництва олігобутадієну з кінцевими гідроксильними групами, як компонента зв'язувальної речовини композицій для отримання твердих ракетних палив.

5 Питання та зауваження до змісту дисертаційної роботи

5.1 Дослідження кінетики полімеризації в роботі було проведено із застосуванням 25 розчинників. Якими міркуваннями керувався автор під час вибору розчинників?

5.2 У роботі встановлено, що процес полімеризації в аліфатичних спиртах відбувається з найвищою швидкістю під час застосування бутилового та ізобутилового спирту (табл. 1 автореферату, табл. 2 дисертації). Як можна пояснити, що саме ізопропанол як розчинник був у більшій мірі досліджений в роботі та застосовується під час промислового одержання гідроксилвмісного полібутадієну, в тому в американській технології?

5.3 Автором була запропонована структура потрібного комплексу (с. 24 автореферату, с.223 дисертації). Чи існують відомості щодо аналогічних комплексів у літературі та можливості щодо прямого експериментального встановлення будови подібних структур?

5.4 Автор неодноразово згадує про підвищення безпечності виробництва під час застосування пероксиду водню як ініціатору. Однак застосування цієї сполуки як сильного окисника супроводжувалася аваріями, добре відомими в історії. Тому виникає питання, за рахунок чого запропонована технологія

розглядається як більш безпечна порівняно з іншими варіантами ініціювання?

5.5 Під час дослідження особливостей реакції уретаноутворення (с.20-22 автореферату, розділ 4.3 дисертації) автором спостерігалася наявність декількох зламів на анаморфозах кінетичних залежностей в координатах рівняння другого порядку, що пояснювалося явищем кластероутворення гідроксильних груп у структурі неполярного олігодієну. Чи розглядався при цьому ефект автоприскорення, наприклад, за рахунок додаткового каталітичного впливу продуктів реакції, що є досить відомим для подібних систем?

5.6 На с.206 дисертації наведені пояснення щодо залежностей, наведених на рис.4.23 виглядають зайвими, оскільки для ньютонівських рідин у вибраних координатах представлення, вони взагалі не можуть бути іншими.

5.7 Дані, представлені на рис.3 автореферату та на рис.3.7 дисертації невірно розглядати як залежності, та краще було б навести у вигляді діаграми або в чисельному вигляді.

5.8 У переліку скорочень до дисертації відсутні деякі позначення, визначення яких потрібно шукати за текстом у вигляді першого згадування, наприклад: «МЕГ» (монометилакриловий ефір етиленгліколю); «БНК» (бутадієн-нітрильні каучуки); «НФ», «БФ», «ТФ», «ОА», ФЦ.

5.9 Також були виявлені декілька невдалих виразів та помилок, а саме: «маслостійкі каучуки» замість «мастилостійкі каучуки (с.117 дисертації); «чистий МЕГ» замість «індивідуальний МЕГ» (с.120 дисертації); табл.1 замість табл.4.11 (с.205 дисертації); помилкове позначення марки рефрактометра (с.207 дисертації); помилкове позначення кінцевого фрагменту зразка №3 (табл.4.13, с. 208 дисертації).

Висновок

Зроблені зауваження мають другорядне значення та не торкаються основного змісту та положень дисертаційної роботи. Вважаю, що дисертаційна робота Бойка Віталія Петровича є широким завершеним

дослідженням, яке виконано на високому теоретичному та експериментальному рівні та вносить значний внесок у хімію одержання реакційноздатних олігодієнів, як окремого класу високомолекулярних сполук, що мають важливе прикладне значення та перспективи застосування результатів під час одержання нових полімерних систем вітчизняного виробництва.

Враховуючи вищевикладене, вважаю, що представлена дисертаційна робота «Роль розчинника в ініціюванні радикальної полімеризації дієнів під дією пероксиду водню» відповідає вимогам п. 9, 10, 12 та 13 «Порядку присудження наукових ступенів», затвердженого Постановою Кабінету Міністрів України від 24 липня 2013 року № 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, Бойко Віталій Петрович заслуговує присудження наукового ступеня доктора хімічних наук за спеціальністю 02.00.06 – хімія високомолекулярних сполук.

Доцент кафедри органічної хімії, біохімії, лакофарбових матеріалів та покриттів НТУ – «Харківський політехнічний інститут», д.х.н.

 Віктор КРАМАРЕНКО

Підпис доц. Крамаренка В.Ю.
засвідчую.

Вчений секретар Ради НТУ – «ХПІ»



 Олександр ЗАКОВОРОТНИЙ