

ВІДГУК

**офіційного опонента на дисертаційну роботу *Бойка Віталія Петровича*
«Роль розчинника в ініціюванні радикальної полімеризації дієнів під дією пероксиду водню», представлену на здобуття наукового ступеня
доктора хімічних наук
за спеціальністю 02.00.06 – хімія високомолекулярних сполук**

Дієнові полімери низької молекулярної маси (олігодієни, рідкі каучуки) мають широке застосування завдяки їхній гідрофобності та морозостійкості, високим електроізоляційним властивостям. Рідка консистенція дозволяє ефективно змішувати їх з наповнювачами різної природи при приготуванні полімерних композицій різного призначення. Ця властивість рідких каучуків дає можливість використовувати їх, зокрема, як зв'язуюче при виготовленні твердих ракетних палив. Для тверднення композицій при одержанні еластичних матеріалів до складу олігодієнів вводяться кінцеві функціональні групи. Отримання олігодієнів радикальною полімеризацією, яка залишається основним способом синтезу, потребує значної кількості ініціаторів біс-структури з потрібними функціональними групами, які зазвичай досить високовартісні. Тому як ініціатор при синтезі олігодієнів найчастіше використовується недорогий і доступний пероксид водню (ПВ), який дає можливість отримувати олігодієни з кінцевими гідроксильними групами.

Незважаючи на тривале використання ПВ як ініціатора, залишається невирішеною низка принципів питань його дії в процесі ініціювання полімеризації, у тому числі дієнів. Головна проблема полягає в тому, що механізм термічного розпаду молекули ПВ на два гідроксильні радикали, як це описано в літературі, в умовах полімеризації не реалізується. При нагріванні до температур 80–150°C, при яких проводиться полімеризація дієнів, розпад ПВ неможливий через високу енергію зв'язку НО–ОН. Тому постає потреба в поясненні механізму генерування гідроксильних радикалів з ПВ, що потребує створення нової схеми радикальної полімеризації, в якій було б обґрунтовано механізм виникнення первинних ініціювальних радикалів і подальшої полімеризації мономерів. Зважаючи на це, **актуальність і практична значимість дисертаційної роботи Бойка Віталія Петровича не викликає сумніву.**

Актуальність роботи визначається її виконанням у рамках планів науково-дослідних робіт ІХВС НАН України, зокрема: «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-інноваційна компанія «ЕЛКО»); «Уточнення параметрів за стадіями технологічного процесу отримання олігодієна з кінцевими гідроксильними групами (2019 р., ТзОВ Науково-інноваційна компанія «ЕЛКО»)). Автор брав безпосередню участь у виконанні цих робіт.

Наукова новизна одержаних результатів полягає в тому, що в дисертаційній роботі:

- Уперше проведено дослідження кінетики радикальної полімеризації дієнів у 25 розчинниках різних класів під дією ПВ, що дозволило використати метод множинної кореляції для визначення властивостей розчинників, які детермінують характер впливу на параметри процесу полімеризації (початкова швидкість, конверсія мономера).
- Уперше встановлено факт входження гідроксилумісних фрагментів спиртів до складу олігодієнів. Функціональність за спиртовими гідроксильними групами становить 0,5 (тобто одна група на дві молекули біфункціонального олігомера), незалежно від узятого спирту та молекулярної маси і загальної функціональності олігомера. Це свідчить про те, що спиртові фрагменти входять в олігомер на стадії ініціювання.
- Показано нерівноцінність гідроксильних груп у реакції ацетилювання та уретаноутворення в масі як результат різної природи кінцевих ланок олігомерів, отриманих у різних спиртах.
- Уперше доведено, що обривання ланцюга відбувається шляхом передавання ланцюга макрорадикалом на ініціатор ПВ з утворенням кінцевої гідроксильної групи в олігомері.
- Установлено, що генерування первинних радикалів відбувається за рахунок узгодженого розкладу комплексу [мономер·ініціатор·розчинник] на два гідроксилвмісні радикали і молекулу води. Утворення комплексу та механізм його розкладу підтверджено даними щодо порядків реакції полімеризації з мономера та з ініціатора, термохімічними та квантово-хімічними розрахунками.

- На основі комплексного аналізу отриманих результатів переглянуто прийняті раніше механізми полімеризації і розроблено нову схему полімеризації дієнів у розчинах спиртів під дією ПВ. Схема передбачає нову інтерпретацію стадій генерування радикалів та ініціювання полімеризації, а також стадії обривання макрорадикалів. Нова схема полімеризації узгоджується з відомими й отриманими в роботі експериментальними результатами і пояснює нез'ясовані раніше механізми генерування первинних радикалів і низку питань щодо функціональності олігодієнів.

Практична цінність роботи полягає в тому, що в результаті виконаної роботи внесено ясність у механізм ініціювання полімеризації, який дозволяє пояснити і регулювати функціональність олігодієнів за гідроксильними групами і їхню різну реакційну здатність в реакціях ацетилювання й уретаноутворення. Доведено, що вибором розчинника можна регулювати функціональність олігодієнів і реакційну здатність гідроксильних груп і отримувати таким чином низку олігомерів без зміни технології процесу. Запропонована схема полімеризації лягла в основу технологічного регламенту, який було використано при проектуванні цеху виробництва олігобутадієну з кінцевими гідроксильними групами. Запропоновано і реалізовано використання олігодієнів з функціональними групами в ряді інших технологічних процесів (виробництво надтвердих сплавів, абразивна паста тощо).

Дисертаційна робота складається зі вступу, семи розділів, висновків та списку використаної літератури (359 посилань) і додатків, що викладено на 369 сторінках комп'ютерного тексту.

У вступі сформульовано мету і завдання дослідження, обґрунтовано актуальність теми дисертації.

У першому розділі узагальнено і систематизовано дані щодо способів отримання рідких каучуків з функціональними групами. Розглянуто способи визначення функціональності та розподілу за типами функціональності (РТФ). Представлено дані про реакційну здатність гідроксильних груп та їхню диференціацію. На основі аналізу літературних джерел обґрунтовано мету і завдання власних досліджень.

У другому розділі описано використані реагенти, умови виконання синтезів, методи і методики експериментальних досліджень.

У третьому розділі представлено кінетичні закономірності синтезу олігоізопрену з кінцевими гідроксильними групами шляхом радикальної полімеризації під дією ПВ у різних розчинниках з акцентом на спирти і кетони. Результати оброблено методом багатопараметрової кореляційної

залежності між початковою швидкістю полімеризації дієнів і властивостями розчинників, що дозволило виявити вплив властивостей розчинників на швидкість полімеризації ізопрену та конверсію мономера і вибрати оптимальні розчинники. Визначено порядки реакції полімеризації з мономера та з ініціатора в деяких розчинниках, що дало інформацію про комплексоутворення між компонентами досліджуваної системи. Використання як розчинників мічених за вуглецем ^{14}C спиртів і подальший аналіз олігомерів методом адсорбційної рідинної хроматографії дозволило однозначно встановити факт входження гідроксилумісних фрагментів спиртів у молекули олігомерів і пояснити знижену функціональність олігомерів, отриманих у вторинному ізопропіловому спирті. Методом мічених атомів встановлено, що ініціювання полімеризації відбувається за рахунок гідроксильних і спиртових гідроксилумісних радикалів у відношенні 1:1.

У четвертому розділі подано результати дослідження природи гідроксильних груп та їхньої реакційної здатності в реакціях ацетилювання та уретаноутворення. Наведені спектри ІЧ- та ЯМР-спектроскопії, які підтверджують запропонований автором розподіл гідроксильних груп в олігомерах. Оригінальні дані щодо уретаноутворення в даних системах в умовах виключення впливу факторів, які утруднюють інтерпретацію результатів, підтвердили наявність в олігомерах гідроксильних груп з різною реакційною здатністю.

У п'ятому розділі подані термохімічні розрахунки реакцій у полімеризаційній системі з метою виявлення найбільш імовірних реакцій на окремих стадіях полімеризації. Показано, що запропоновані раніше схеми генерування первинних радикалів за участю ПВ і спиртів в даній системі не можливі термохімічно. Тільки участь розчинника (спирту) робить можливим утворення первинних ініціювальних радикалів. Досліджено механізми комплексоутворення та елементарних стадій у полімеризаційній системі з залученням термохімічних і квантово-хімічних розрахунків.

На основі всіх наведених експериментальних і розрахункових результатів представлена нова схема радикальної полімеризації дієнів у розчинах спиртів під дією ПВ, яка пояснює як механізм ініціювання радикалами, які утворюються при розкладі потрійного комплексу, так і дані щодо функціональності олігомерів і її розподілу.

У шостому розділі представлені способи інтенсифікації процесу синтезу олігоізопрену з кінцевими гідроксильними групами, в яких використані отримані результати щодо механізму полімеризації. Запропоновані дисертантом підходи розкривають великий потенціал ПВ як

ініціатора, який активується різними методами (вибором розчинника, сумішами розчинників та ініціаторів, добавками різної хімічної природи).

У сьомому розділі описано синтез олігодієнів з карбоксильними та іншими функціональними групами модифікацією гідроксилумісних попередників та кополімеризацією їх з функціональними мономерами. Представлено інформацію про деякі практичні застосування гідроксилумісних олігодієнів, отриманих під час виконання роботи. Зокрема, використання синтезованих у роботі та інших олігодієнів з функціональними групами в технологіях виробництва надтвердих сплавів та в абразивній пасті. Важливе практичне значення має участь дисертанта у створенні лабораторного регламенту синтезу олігобутадієну з кінцевими гідроксильними групами в розчині ізопропілового спирту, на базі якого розроблено технологію виробництва олігобутадієну з кінцевими функціональними групами як компонента зв'язуючого високоенергетичних полімерних композицій ракетного палива.

У висновках сформульовано основні результати дисертаційної роботи.

Обґрунтованість і достовірність наукових положень і висновків дисертації базується на докладному аналізі наукових даних і використанні власних, отриманих за допомогою сучасних методів дослідження. Низку методів дисертант суттєво модифікував. Так, кінетичні дані отримано дилатометричним методом на установці власної конструкції.

Наукові публікації й автореферат повно відображають зміст дисертації, основні результати якої опубліковано у фахових міжнародних та вітчизняних журналах (43), розділі в монографії (1), захищено 11 патентами й авторськими свідоцтвами, оприлюднено на вітчизняних та міжнародних конференціях (17).

Разом з тим до змісту дисертації є зауваження:

1. У роботі досліджено тільки ізопрен, у той час як схема полімеризації запропоновано для бутадієну. Слід було б докладніше обґрунтувати, наскільки правомірно в цьому випадку спиратися на експериментальні результати, одержані для ізопрену.

2. Ізопропіловий спирт як розчинник показує не найвищу швидкість полімеризації і конверсію мономера. Так, бутиловий та ізобутиловий спирти у цьому відношенні переважають ізопропанол. Варто було б дослідити ці спирти в якості розчинників більш детально.

3. Не зовсім зрозуміло, яку конкретно практично значиму інформацію отримано з результатів використання багатопараметрової кореляції між початковою швидкістю полімеризації та властивостями розчинників.

4. Будову потрійного комплексу дієн-спирт-ПВ не доведено прямими

фізико-хімічними методами. Твердження автора базуються на непрямих доводах.

5. Не представлено баланс процесу з ПВ. Тому незрозуміло, яка частина кожного з компонентів бере участь у комплексоутворенні.

6. Відомо, що азонітрильний ініціатор азо-біс(ізобутиронітрил) дає олігомери з високим ступенем біфункціональності, близьким до 2. Чому автор не використовував його для синтезу олігодієнів з кінцевими гідроксильними групами?

7. Які висновки з дисертації використано при проєктуванні цеху з виробництва олігобутадієну з кінцевими гідроксильними групами? Чим запропонований процес відрізняється від відомих промислових процесів? У чому його переваги?

9. Відомо, що ПВ є сильним окисником. У роботі цей факт виявився поза увагою дисертанта. Не зрозуміло, на яких параметрах процесу і властивостях олігомерів позначається окислювальна дія пероксиду водню.

10. Не зовсім ясно, якими міркуваннями керувався автор при виборі розчинників для кінетичних досліджень полімеризації.

11. Оскільки зміна розчинника в радикальній полімеризації від неполярного до сильно полярного змінює швидкість процесу полімеризації максимум на один порядок, а ініціювання пероксидом водню визначається розкладом його комплексу з мономером, то роль розчинника в радикальній полімеризації дієнів має бути, апріорі, незначною.

12. Автор недостатньо враховував здатність ізопропілового спирту до передавання ланцюга і подальшого ініціювання спиртовим радикалом полімеризації.

13. Не висвітлено питання про виділення кисню в цьому процесі. Зокрема, як це впливає на безпеку процесу.

14. Чи є в літературі посилання на Ваші роботи, зокрема, на нову схему радикальної полімеризації дієнів?

15. Дисертант навів критерії вибору мономера, ініціатора, розчинника для використання в промисловому процесі синтезу олігобутадієну з кінцевими функціональними групами. Проте низка питань щодо забезпечення ефективного проведення процесу лишилася поза увагою автора.

Зроблені зауваження мають лише частковий характер, не стосуються основного змісту і загальної високої оцінки дисертаційної роботи, що є широким та глибоким завершеним дослідженням, яке виконано на високому науковому й експериментальному рівні, є значним внеском у хімію високомолекулярних сполук та представляє собою новий

напряма з використання пероксиду водню як ініціатора в полімерній хімії. Отримані автором результати відкривають можливість застосування пероксиду водню як ініціатора радикальної полімеризації широкого кола мономерів та заміни високовартісних і небезпечних ініціаторів радикальної полімеризації (гідро)пероксидного типу.

Ураховуючи вищевикладене, вважаю, що дисертаційна робота Бойко Віталія Петровича «Роль розчинника в ініціюванні радикальної полімеризації дієнів під дією пероксиду водню» 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 Бойко Віталій Петрович, заслуговує на присудження наукового ступеня доктора хімічних наук за спеціальністю 02.00.06 – хімія високомолекулярних сполук.

Доктор технічних наук, професор
ДВНЗ «Український державний
хіміко-технологічний університет»
професор кафедри технологій
палив, полімерних та
поліграфічних матеріалів, декан
факультету харчових та хімічних
технологій

В. І. Овчаров В. І. Овчаров

*Підпис завідувача:
всесвітнього секретаря*



Л. П. Рудова