ВІДГУК

офіційного опонента професора кафедри органічної хімії
Національного університету "Львівська політехніка", д. х. н. Токарева В. С. на
дисертацію **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

Актуальність теми дисертації

Дієнові олігомери з кінцевими функційними групами вже сьогодні находять практичне застосування і мають широкі перспективи використання в сучасних полімерних матеріалах. Вони приваблюють тим, що, з одного боку, за рахунок взаємодії з бі- та поліфункційними сполуками здатні до реакцій подовження макромолекулярних ланцюгів і структурування, а з іншого, завдяки еластомерній природі, можуть слугувати внутрішньомолекулярними пластифікаторами в результаті чого утворюються термопластичні або термореактивні полімерні матеріали з високими фізико-механічними властивостями. Більше того, підбором відповідної будови дієнового функціоналізованого олігомеру (ДФО) та іншої бі- чи поліфункційної сполуки відкриваються широкі можливості одержання полімерних матеріалів з певними корисними властивостями, зокрема, бензомаслостійкістю, бар'єрними властивостями, газопроникністю, адгезійними властивостями, біосумісністю тощо. З технологічної точки зору важливим є те, що ДФО та композиції на їх основі можуть мати низьку в'язкість, високу текучість, а їх перетворення в твердий або еластичний матеріал не вимагає застосування високих температур і високих тисків; вони навіть можуть використовуватись як заливальні компаунди, а сам процес тверднення такої композиції відбувається без істотного зменшення об'єму – низькою контракцією. Особливу увагу ДФО, особливо з кінцевими гідроксильними групами, прогортають як зв'язуюче для одержання твердих ракетних палив.

Це зумовлює розвиток та удосконалення відомих і пошук нових методів синтезу ДФО. Найбільше застосовуваня одержали методи радикальної полімеризації в присутності біфункційних ініціаторів або передавачів ланцюга,

аніонна полімеризація, контрольована деградація високомолекулярного натурального каучуку в реакція окиснення або метатезису.

Незважаючи на суттєві переваги застосування ДФО для одержання різноманітних полімерних матеріалів, висока вартість стримує їх широке використання у промислових масштабах. Тому розробка технічно доступної технології синтезу недорогих ДФО є актуальною задачею і викликом для дослідників.

Саме на вирішення цієї проблеми було спрямовано і доволі успішно реалізовано дослідження, викладене в дисертаційній роботі Бойка Віталія Петровича. Тому, з огляду на вищевикладене, актуальність теми даної дисертації присвяченої ґрунтовному вивченню механізму радикальної полімеризації дієнів, ініційованій пероксидом водню, і виявленню ролі розчинника в цьому процесі з метою розробки ефективного методу синтезу ДФО, не викликає жодних сумнівів.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.

Дисертаційна робота виконувалася у відділах олігомерів та хімії олігомерів і сітчастих полімерів ІХВС НАН України у відповідності до планів науково-дослідних робіт ІХВС НАН України, що виконувались у 2004-2019 рр. і фінансувались за рахунок державного бюджету, а також на замовлення ТзОВ Науково-іноваційна компанія "ЕЛКО"; їх перелік наведено в тексті дисертації і авторефераті.

Достовірність результатів наукових досліджень

В роботі використано широкий спектр методів і методик дослідження будови синтезованих ДФО із залученням ІЧ- і ЯМР-спектроскопії, методу мічених атомів, хімічного аналізу у сполученні з аналізом кінетики реакцій ацетилювання та уретаноутворення для встановлення типів гідроксильних груп, рідинної адсорбційної хроматографії, що не залишає сумнівів у достовірності отриманих результатів. Більшість гіпотез і висновків стосовно механізмів окремих стадій і процесу в цілому підтверджено термохімічними та квантово-хімічними розрахунками. В багатьох випадках результати, отримані

в даному дослідженні, узгоджуються з результатами, опублікованими іншими дослідниками, на які в роботі подано відповідні посилання.

Апробація результатів дисертації та повнота викладення в опублікованих працях.

Основні теоретичні положення, трактування результатів і висновки, щодо віддзеркалюють проведені дослідження апробовано на чисельних вітчизняних і міжнародних наукових конференціях. Основний зміст роботи опубліковано в одному розділі книги, 44 статтях у фахових журналах, 5 авторських свідоцтвах СРСР, 6 патентах України на корисну модель. Зміст автореферату відповідає змісту дисертаційної роботи.

Структура та зміст дисертації

Дисертаційна робота має класичну структуру і складається із вступу, сімох розділів, висновків, списку використаних джерел літератури з 359 найменувань та додатків, містить 372 сторінки , 174 рисунки та 38 таблиць.

Перший розділ присвячено аналітичному огляду зарубіжних та вітчизняних публікацій в області синтезу і дослідження властивостей реакційноздатних олігомерів. Тут автор розглядаю і дискутує стосовно ґрунтовних понять науки про олігомери, їх відмінності від високомолекулярних полімерів, особливості будови, властивостей і перспективи практичного використання. Проведено глибокий аналіз сучасних уявлень про процеси радикальної полімеризації, як методу одержання реакційноздатних олігомерів, зокрема, на основі дієнових мономерів. Певний акцент робиться на одержанні олігомерів з кінцевими гідроксильними групами і використання для цього пероксиду водню, як біфункційного ініціатора. Проведений ґрунтовний аналіз дозволив сформулювати мету і завдання дослідження.

У другому розділі наведено характеристики вихідних і допоміжних матеріалів, їхньої очистки, подано детальні методики синтезу ДФО, описано експериментальні та розрахункові методи, що застосовувались у роботі при дослідженні радикальної полімеризації дієнів, вивченні кінетики реакцій

гідроксильних груп при ацетилюванні та уретаноутворенні, а також про методи аналізу функціональних груп та характеристики олігомерів.

Третій розділ присвячений дослідженню особливостей кінетики радикальної полімеризації дієнів у різних розчинниках. Для опису процесу було використано багатопараметрову кореляцію, що дозволила отримати аналітичний вираз залежності між основними характеристиками розчинника та кінетичними даними характеристиками процесу. На мій погляд, це дуже вдалий підхід для опису таких складних систем і процесі. Детальний аналіз отриманої кореляційної залежності показав, що найбільш значущим параметром, який впливає на швидкість полімеризації, є електрофільна сольватація E_T по Райхардту. Разом з тим, неспецифічні взаємодії в системі можуть суттєво вплинути на кінетику процесу, функційність і властивості отриманих олігомерів. В результаті проведеного аналізу встановлено, що найкращими з точки зору ефективності і водночас зручними розчинниками є нижчі аліфатичні спирти C_1-C_4, особливо н-бутиловий спирт.

Особливу увагу було приділено вивченню функційності за типом і розподілом отриманих реакційноздатних олігомерів. Для цього, зокрема, було вивчено полімеризацію ізопрену в мічених по вуглецю ^{14}C спиртах і ацетоні та співставлено значення функційності олігомерів, визначених хімічним аналізом і по мітці. Це дозволило ґрунтовно проаналізувати механізм ініціювання за участю пероксиду водню і виявити певні особливості цієї реакції.

На відміну від полімеризації ізопрену та інших мономерів ініційованих пероксидом бензоїлу і гіперізом в ІПС і ряді інших розчинників, яка є близькою до ідеальної, полімеризація ізопрену ініційована ПВ не підпорядковується закономірностям ідеальної радикальної полімеризації. Порядки реакції полімеризації по ізопрену і по ПВ виявилися істотно завищеними, що пояснюється особливостями дії ПВ як ініціатора. Аналізуючи отримані результати вивчення кінетики процесу, автор цілком обґрунтовано висловив гіпотезу про комплексоутворення в дослідженій полімеризаційній системі між мономером та ініціатором, а також про перебіг реакцій передачі ланцюга на ініціатор.

У четвертому розділі надано результати вивчення будови і реакційної здатності гідроксильних груп в олігодієнах. Для цього було залучено спектроскопічні методи та дослідження реакційної здатності у реакціях ацетилювання та уретаноутворення гідроксильних груп в олігомерах, отриманих у різних розчинниках. В результаті було підтверджено нерівнозначність реакційної здатності гідроксильних груп, що введені первинними радикалами різних спиртів та як залишки ПВ. Було виявлено, що константи швидкості другого порядку на початкових ділянках кривих другого порядку можна умовно поділити на дві групи. При цьому в олігомерах, отриманих у первинних спиртах (метиловому, етиловому, пропіловому і н-бутиловому), константи початкової швидкості у 2-3 рази перевищують значення константи, характерних для олігомерів, триманих у вторинному ізопропіловому і третинному трет-бутиловому спиртах. Більше того, встановлено, що прямолінійних ділянок на графіках в координатах рівняння другого порядку може бути декілька і для кожної з них було розраховано константи швидкості реакції другого порядку та їхні початкові швидкості. Основним і важливим висновком, отриманим з цих досліджень, є те, що по суті, олігомери, отримані в різних спиртах, є продуктами з різними властивостями, і тому можуть по різному впливати на характеристики отверджених матеріалів.

П'ятий розділ, на мій погляд, є з теоретичної точки зору найбільш вагомим, а розвинуті в ньому підходи вносять суттєвий внесок в теорію радикальної полімеризації.

В цьому розділі наведено результати термохімічних розрахунків ентальпій реакцій розкладу комплексів за участю ПВ, проведено квантово-хімічне моделювання неемпіричним методом Хартрі-Фока комплексоутворення між компонентами системи, що свідчать на користь висунутої автором гіпотези про існування потрійного комплексу [мономер···ПВ···спирт] і його переважаючу роль в реакції ініціюванні процесу полімеризації дієнів у спиртах. Достатньо переконливо доведено, що первинні ініціювальні радикали генеруються через узгоджений розклад такого комплексу по двох зв’язках, в результаті якого утворений гідроксильного радикалу приєднується до молекули дієну (власне

ініціювання) і відбувається відрив атому гідрогену від молекули спирту, а утворений алкоксильний радикал, який після ізомерізації у спиртовий радикал також ініціює полімеризацію дієну.

Автором проведено також великий об'єм термохімічних розрахунків ентальпій і ретельний аналіз реакцій всіх стадій процесу полімеризацію: росту ланцюга, включаючи всі варіанти приєднання мономерних ланок; обриву і передачі ланцюга на різні компоненти системи. Утворення термодинамічно вигідних структур полімерного ланцюга підтверджене розрахунками добре корелюють з результатами спектроскопічних досліджень хімічної будови синтезованих олігомерів.

Узагальнюючи отримані результати та висновки з їх аналізу, автором було запропоновано кінетичні схеми олігомеризації дієнів під дією пероксиду водню в розчинах ізопропілового спирту й ацетону.

У шостому розділі автор, ґрунтуючись на розроблених ним теоретичних моделях і кореляціях, запропонував низку способів інтенсифікації процесу полімеризації дієнів під дією водного розчину ПВ через свідомий вибір розчинника, використання сумішей розчинників та ініціаторів, добавок активаторів. Поряд з індивідуальними високоочищеними речовинами, розглянуто використання технічних продуктів і відходів виробництв, зокрема, сивушного масла чи ефіро-альдегідній фракції, які виявилися ефективними замінниками чи добавками до більш коштовних органічних розчинників, до того ж їх застосування дозволяє прискорити процес і підвищити виходи функціоналізованих дієнових олігомерів.

У сьомому розділі розглянуто можливі отримання інших реакційноздатних олігомерів дієнів під дією ПВ через кополімеризацію з іншими мономерами та/або полімераналогічні перетворення гідроксильних груп олігодієнів в інші функціональні групи. Розглянуто перспективи практичного використання отриманих функціоналізованих олігодієнів. Обговорено технологічні підходи до виробництва олігобутадієну з кінцевими гідроксильними групами з метою використання як зв'язуючого для високоенергетичних полімерних композицій.

Наукова новизна одержаних результатів.

1. Вперше висунуто і доведено гіпотезу про активацію молекул пероксиду водню при радикальній полімеризації в органічних розчинниках через утворення потрійного комплексу [мономер···ПВ···розчинник], встановлено механізм генерування первинних радикалів при його розпаді.

2. За допомогою методу багатопараметрової кореляції проведено всебічний аналіз впливу на радикальну полімеризацію дієнів природи розчинників різних класів (більше 25), що дозволило виявити властивості розчинників, які мають визначальний ефект на параметри процесу, і прогнозувати цей ефект.

3. Вперше доведено нерівноцінність реакційної здатності гідроксильних груп олігодієнів, синтезованих у різних спиртах. Встановлено механізми входження гідроксилвмісних фрагментів спиртів у макромолекули олігодієнів, що визначають функційність, тип і розподіл за функційністю олігодієнів.

4. Вперше встановлено, що обрив матеріальних ланцюгів відбувається значною мірою в результаті передачі ланцюга макрорадикалом на молекули ПВ.

5. На основі комплексного аналізу отриманих результатів запропоновано механізм полімеризації дієнів, ініційованої ПВ у розчинах спиртів.

Практичне значення одержаних результатів.

Кореляційна залежність початкової швидкості полімеризації дієнів виявила обумовленість цієї величини, тобто ефективності процесу, властивостями розчинників. Це дозволяє обґрунтувати вибір ефективних розчинників для синтезу олігодієнів під дією ПВ.

Нова схема радикальної полімеризації дієнів у розчинах спиртів під дією ПВ пояснює механізм полімеризації в цьому процесі і розподіл за типами функціональності, що дозволяє цілеспрямовано підходити до отримання олігодієнів із заданими властивостями.

Виявлені механізми дії ПВ як ініціатора відкривають можливості застосування ПВ в радикальній полімеризації інших мономерів замість загальноприйнятих ініціаторів типу (гідро)пероксидів.

Розроблено метод термохімічного розрахунку процесу полімеризації, який може бути використаний для аналізу полімеризації мономерів різної будови.

Вивчення реакцій ацетилювання гідроксильних груп та уретаноутворення гідроксилвмісних олігодієнів в масі виявило індивідуальність кінетичної поведінки олігомерів, отриманих у різних розчинниках.

На основі запропонованої в роботі нової схеми полімеризації дієнів створено лабораторний регламент синтезу олігобутадієну з кінцевими гідроксильними групами. Цей регламент покладений ТОВ НДК «ЕЛКО» в основу розробки технології виробництва олігобутадієну з кінцевими гідроксильними групами під дією ПВ, як компонента зв'язуючого для отримання високоенергетичних полімерних композицій, у тому числі для твердих ракетних палив.

Акти про впровадження наукових положень і висновків автора знаходяться у додатках до рукопису дисертації. Наукову новизну і практичне значення роботи підтверджено шістьма патентами України на корисну модель.

При аналізі дисертаційної роботи виникло ряд зауважень:

1. Ні в дисертації, ні в авторефераті не відмічено наскільки досліджені системи є гомогенними, адже класична схема радикальної полімеризації, на якій гуртуються всі розрахунки в даній роботі, розглядаються за умов гомогенності. У випадку оклюзійної полімеризації процес підпорядковується іншим закономірностям. Це питання виникає з причини того, що, як відомо, низькомолекулярні спирти (метанол, етанол та інші) є осаджувачами для полідієнів. Чи не спостерігалось помутніння системи в процесі полімеризації?

Зокрема, чи не може бути пов'язана висока ефективність н-бутилового спирту (стор. 102) з тим, що він є кращим розчинником для олігоізопрену, ніж інші спирти.

2. На мій погляд кислотність спиртової групи мала би відігравати важливу роль в утворення комплексів [мономер···ПВ···спирт]. Так, для первинних спиртів ряд зниження кислотності виглядає наступним чином:

2-хлоретанол-1 > бензиловий > аліловий > метиловий > етиловий > пропіловий;

для вторинних:

1,3-дихлор-2-пропанол >> 2-пропанол;

для ізомерних спиртів:

пропіловий > ізопропіловий;

н-бутиловий > ізобутиловий > втор-бутиловий > трет-бутиловий;

н-аміловий > ізоаміловий > трет-аміловий.

Симбатно змінюється і швидкості процесу полімеризації.

Питання кислотності спиртової групи як одного з чинників, що має вплив на утворення і розклад комплексу [мономер···ПВ···спирт] не розглядалось в роботі, а на мій погляд це було би корисно.

3. На стор. 118 при вивченні кополімеризації ізопрену з акрилонітрилом автор пише: "У цих дослідах конверсія не визначалася, тому що відомо, що контракції мономерів у суміші не адитивні". В принципі, коефіцієнти контракції можна легко обчислити, визначивши конверсію за сухим залишком і густину кополімеру. Разом з тим, нижче в Таблиця 3.10 наведено відносну початкову швидкість $V_o \cdot 10^5$, моль $л^{-1}$ $с^{-1}$. Не зрозуміло, як можна порахувати швидкість реакції не визначивши конверсії. Ще одне зауваження до цієї таблиці. Приведена швидкість повинна мати розмірність $с^{-1}$.

4. Питання щодо визначення конверсії відноситься також і до рис. 3.19, адже в цьому випадку відбувається кополімеризація ізопрену з аліловим спиртом.

5. Зауваження стосовно розділу 3.6. Розрахунок кінетичних параметрів (константи розкладу ініціатора, ефективності ініціювання) і граничної конверсії мономера. Для розрахунків було використане рівняння швидкості полімеризації в інтегральній формі (рівняння 3.5). Але воно справедливе для класичного випадку: порядок реакції по мономеру – 1 і по ініціатору – 0,5. Як було встановлено автором, системи, що вивчались, мають відхилення від класичної схеми, обидва порядки реакції є більшими. Я розумію, що це ускладнює виведення аналітичного рівняння, придатного для обрахунків, і в таких випадках допускаються деякі спрощення, але автор це питання не обговорює.

6. Особливу увагу хотілось би приділити обговоренню розділу 5, що включає термохімічне дослідження елементарних стадій полімери та кінетичні дослідження і аналіз кінетичної схеми реакцій полімеризації дієнів, ініційованої пероксидом водню в ізопропіловому спирті.

При розгляді радикальної полімеризації необхідно окремо розглядати реакції, що зумовлюють ріст і обрив матеріальних і кінетичних ланцюгів.

Під матеріальним ланцюгом розуміється ріст макрорадикалу, збільшення довжини полімерного ланцюга.

Реакції рекокомбінації і диспропорціонування макрорадикалу при взаємодії з любим іншим радикалом призводить до обриву матеріального ланцюга. Реакція передачі ланцюга макрорадикалом на любий субстрат (мономер, полімер, розчинник, ініціатор, інгібітор тощо) також призводить до обриву матеріального ланцюга.

Під кінетичним ланцюгом розуміється реакція перетворення одного радикалу в інший. Наприклад:

$M^{\bullet}_{n} + M \rightarrow M^{\bullet}_{n+1}$; $M^{\bullet}_{n} + X–Y \rightarrow M_n–X + Y^{\bullet}$

При взаємодії любих двох радикалів відбувається обрив кінетичного ланцюга в результаті реакції рекокомбінації або диспропорціонування. При передачі ланцюга радикалом на молекулу субстрату можливі два варіанти. Перший, якщо в результаті реакції передачі ланцюга радикалом на молекулу субстрату утворюється інший активний радикал, обриву кінетичного ланцюга не відбувається, оскільки останній може перетворюватись в інший радикал при взаємодії із молекулою субстрату, зокрема, реініціювати полімеризацію. Другий, якщо в результаті реакції передачі ланцюга радикалом на молекулу субстрату утворюється неактивний радикал, нездатний взаємодіяти з молекулами субстрату з утворенням іншого радикалу, відбувається обрив кінетичного ланцюга (інгібування).

Реакції росту і обриву матеріальних ланцюгів визначають молекулярну масу отримуваних полімерів.

Реакції росту і обриву кінетичного ланцюга (поряд з реакцією ініціювання) визначають швидкість процесу полімеризації (кінетику).

При розгляді кінетичної схеми автор помилково включив реакцію передачі ланцюга в стадію обриву ланцюга. Це було б вірно, якби при цьому утворювались неактивні радикали, але при передачі ланцюга на молекули ПВ утворюються активні $^{\bullet}OH$ радикали, здатні реініціювати процес полімеризації.

Тобто рівняння на стор. 243:

$$w_i = V_t + V_{tr} = k_t[P\bullet]^2 + k_{tr}[P\bullet][I].$$

з кінетичної точки зору некоректне, це рівняння справедливе тільки за умов утворення неактивного радикалу, нездатного до реініцювання.

Це призводить до некоректної оцінки концентрація макрорадикалів *[P•]* замість $2{,}02\cdot10^{-8}$ моль $л^{-1}$ повинно бути $6{,}0\cdot10^{-8}$ моль $л^{-1}$., що автиматично збільшує частку обриву матеріальних ланцюгів за рахунок реакції рекокомбінації:

$$V_t = 1{,}33\cdot10^{8} \times (6{,}0\cdot10^{-8})^2 = 4{,}80\cdot10^{-7}\ моль^1\ л^{-1}\ с^{-1}.$$

Що є співрозмірним з обривом ланцюгів передачею на ПВ:

$$V_{tr} = 35{,}4\times 2{,}02\cdot10^{-8} \times 0{,}6 = 4{,}28\cdot10^{-7}\ моль^1\ л^{-1}\ с^{-1}$$

і саме для цього випадку ми маємо більше 25%, але менше 50% кінцевих груп у виді залишків ІПС. Це співпадає з результатами наведеними на стор. 176 в Таблиці 4.5 Вміст гідроксильних груп в олігоізопренах та їхня мікроструктура. А також це може бути причиною уширення ММР.

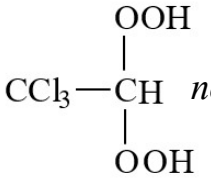
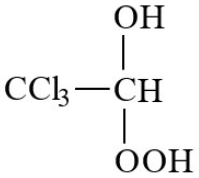
7. Є також низка більш дрібних зауважень, які переважно стосуються назв сполук. Назви бажано вказувати згідно правил, рекомендованих ІЮПАК, і номенклатури хімічних речовин, прийнятою в Україні:
замість хлорвмісний – хлоровмісний; *замість* бензол і толуол – бензен і толуен; *замість* діетиловий ефір – діетиловий етер; *замість* монометакриловий ефір – монометакриловий естер; *замість* складний ефір – естер.

Крім того є похибки в посиланнях на літературні джерела:

Стор. 114: *замість* [197] *повинно бути* [198]; *замість* [198] *повинно бути* [199]. Стор. 162: "…Оудіан зазначає [47, с. 239]… ", *повинно бути* "…Оудіан зазначає [47, с. 214]…"

Стор. 95: в таблиці 3.2, другий стовпчик, останній рядок *замість* -0,4050 *повинно бути* -4,050.

Формула α-оксигідропероксиду (2), наведена на стор. 271, – невірна:

замість  *повинно бути* 

Вказані зауваження не впливають на загальну позитивну оцінку виконаної роботи, мають переважно рекомендаційний характер, не знижуючи наукову цінність роботи в цілому, яка виконана на високому експериментальному і теоретичному рівні.

Загальний висновок

Таким чином дисертаційна робота Бойка Віталія Петровича за актуальністю тематики, науковим рівнем, новизною, достовірністю, практичною цінністю та обґрунтованістю отриманих результатів і зроблених висновків, повнотою її опублікування відповідає вимогам до докторських дисертацій згідно: п. 9, 10 «Порядку присудження наукових ступенів», затвердженого постановою Кабінету Міністрів України від 24 липня 2013 р. № 567, а її автор – Бойко Віталій Петрович заслуговує присвоєння наукового ступеня доктора хімічних наук за спеціальністю 02.00.06 – хімія високомолекулярних сполук.

Професор кафедри органічної хімії
Національного університету
"Львівська політехніка", д. х. н., ст. н. с. Токарев В. С.

Підпис д. х. н. , с. н. с. Токарева В. С. завіряю
Вчений секретар університету к. т. н., доцент Брилинський Р. Б.