67-72.103/11
30.08.16

ВІДЗИВ ОФІЦІЙНОГО ОПОНЕНТА

на дисертаційну роботу Івашківа Остапа Петровича
"Хімічне модифікування епоксидних смол (оліго)діолами",
представлену на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук
за спеціальністю 02.00.06 – хімія високомолекулярних сполук

Дисертаційна робота Івашківа Остапа Петровича присвячена розробці методів хімічного модифікування епоксидних смол та їх похідних діолами, дослідженню їх структури і властивостей та шляхів використання.

Актуальність обраної дисертантом теми не викликає жодних сумнівів - створення різноманітних полімерних матеріалів, які в своїй структурі містять різні за природою функціональні групи, на основі епоксидних смол, які відносяться до найуживаніших олігомерів, вироби на основі яких характеризуються дешевизною та задовільними експлуатаційними характеристиками, є нагальною та важливою.

Ця робота є частиною фундаментальних досліджень, які проводяться на кафедрі хімічної технології переробки нафти і газу Національного університету "Львівська політехніка", зокрема, "Розроблення методів одержання нових функційних олігомерів на основі поліконденсаційних смол та пошук шляхів їх використання" (№ державної реєстрації 0113U001375) та "Розроблення основ технології одержання дорожніх бітумів та бітумних емульсій, модифікованих полімеризаційними та конденсаційними смолами" (номер державної реєстрації 0115U000425).

Наукова новизна дисертації О.П. Івашківа полягає в тому, що ним започатковано напрямок синтезу функціоналізованих похідних на основі епоксидних діанових смол, які містять цілий ряд нових, різних за природою функціональних груп. В його рамках на основі епоксидних смол синтезовані олігомери, які містять первинну гідроксильну та іншу

функціональну групу, зокрема, епоксидну, пероксидну, карбоксильну чи акрилатний фрагмент.

В роботі детально, із застосуванням сучасних методів, досліджено структуру функціоналізованих олігомерів вперше, з використанням оберненофазової високоефективної рідинної хроматографії з мас-спектрометричним детектуванням, встановлено склад синтезованих олігомерів.

Автором запропонований механізм процесу формування структури полімерних плівок на основі епоксидної смоли ЕД-20, 4,4'-дифенілметандіізоціанату та синтезованих олігомерів із первинною гідроксильною та іншою функціональною групою, зокрема, епоксидною, пероксидною, карбоксильною чи акрилатним фрагментом в присутності амінного затвердника.

Практичним доробком дисертаційної роботи можна вважати її вклад у розвиток сучасних технологій виробництва захисних покриттів з покращеними фізико-механічними властивостями для металів, На основі синтезованих олігомерів розроблено бітум-полімерні суміші, які, у порівнянні з вихідним нафтовим бітумом, характеризуються підвищеною твердістю, температурою розм'якшення, термічною стійкістю та практично вдвічі вищим показником адгезії.

Дисертація має традиційну структуру, складається із «Вступу», 5 розділів (глав), має висновки, додатки і список цитованої літератури.

У «Вступі» досить чітко сформульовано мету роботи, читачеві зрозуміла її важливість та відповідність поставлених завдань рівню кандидатських дисертацій в галузі хімічних наук, зокрема в хімії високомолекулярних сполук.

Достовірність і **обґрунтованість** наукових результатів представленої роботи забезпечені використанням комплекса сучасних методів і методик

досліджень: ІЧ- та ПМР- спектроскопії; кріоскопії, дериватографічних досліджень, оберненофазової високоефективної рідинної хроматографії з мас-спектрометричним детектуванням і т.п.

Достовірність наукових результатів також забезпечена ретельним обговоренням і аналізом одержаних експериментальних даних та їх співставленням з даними, відомими в сучасній науковій літературі.

Перший розділ дисертації є, звичайно, літературним оглядом, присвяченим методам одержання олігомерів з кінцевими гідроксильними групами.

Автор в ньому проаналізував 156 літературних першоджерел. Огляд має аналітичний характер, дозволяє автору обгрунтувати мету роботи та вибір методів дослідження.

В наступному, 2-му розділі, автор описав методики експериментальних досліджень.

Третій розділ присвячений стратегії синтезу багатофункційних олігомерів на основі епоксидних сполук, які містять у своїй структурі різні за природою групи – первинну й вторинну гідроксильні та іншу функціональну групу, зокрема, епоксидну, пероксидну, карбоксильну чи акрилатний фрагмент.

Четвертий розділ містить результати досліджень з підтвердження структури синтезованих олігомерів ІЧ- та ЯМР- спектроскопічними дослідженнями та складу за допомогою оберненофазової високоефективної рідинної хроматографії з мас-спектрометричним детектуванням. Наведені результати з вивчення термічної стабільності та визначення вмісту гідроксильних груп у синтезованих олігомерах.

У п'ятому розділі вивчені структуруючі властивості синтезованих олігомерів в епокси-олігомерних сумішах, встановлений хімізм формування зшитих структур та застосування функційних олігомерів.

Дисертацію оформлено охайно, із застосуванням сучасних технічних засобів.

Є деякі зауваження і запитання до дисертаційної роботи:

1. Виникають запитання щодо уживаності терміну „олігомер" відносно таких сполук: олігомери I, V, VII не є олігомерами за визначенням, оскільки n=0, m=0. Це низькомолекулярні органічні сполуки. Якщо виходити із представленої формули, то олігомер I і дигліцидиловий етердіоксидифеніл пропану ДГЕДФП (с.57) ідентичні.
2. При характеристиці акрилатних груп олігомерів VIII і IX (с.92, табл.4.2, с.93) в ПМР спектрах невірно віднесені сигнали протонів акрилатного фрагменту - вони спостерігаються при 5.8, 6.1, 6.3.
3. З таблиці 4.1 не зрозуміло, що означає перший (другий) етап втрати маси (початок - кінець), які це відсотки втрати маси?
4. На с.22 у схемі реакції одержання полісилоксандіолу є помилка.
5. На рис.5.15 (с. 156) не дана розшифровка позначень 1-10 або посилання на відповідну таблицю.
6. В табл.5.21 (с.157) наведені деякі показники (зношуваність, густина, твердість, розтяг) вулканізатів на основі бутадієн-акрилонітрилового каучуку з добавками синтезованих олігомерів і не проаналізовані результати - всі показники майже однакові в порівнянні з немодифікованим каучуком. Чи можна стверджувати (с.128), що функційні олігомери підвищують твердість і зношуваність гумових виробів?
7. В дисертаційній роботі трапляються „цікаві" терміни - екерні зв'язки (с.149), температура силування (с.150), короткі зв'язки (с.20), інтермедіант (с.68).

8. На с.128 наведений невдалий вираз: смуга поглинання валентних гідроксильних груп, мабуть мається на увазі смуга поглинання, що відповідає валентним коливанням гідроксильних груп.
9. В авторефераті також трапляються невдалі вирази „отримані захисні покриття … мають вищі фізико-механічні властивості»".

З деяких недоліків даної дисертаційної роботи слід також відмітити: Є описки і помилки, наприклад в роботі зустрічаються: пенентрація – пенетрація (с.145), етерифікація – естерифікація (с.28, с.29), ізопропанол – жаргонізм, за систематичною номенклатурою або пропанол-2, або ізопропіловий спирт.

В цілому, оцінюючи дисертацію Івашківа Остапа Петровича, слід визнати, що вона має закінчений характер, достовірність наведених даних визначається ретельністю виконання і використанням сучасних фізичних методів дослідження, а також теоретичних підходів. Розроблені автором наукові положення обгрунтовано. Це ж можна сказати і про висновки дисертації та зроблені рекомендації. Зауваження, які було зроблено по ходу розгляду дисертації, не мають кваліфікаційного характеру і не впливають на загальну позитивну оцінку роботи.

Дисертація логічно побудована та добре викладена.

Сформульовані у дисертації наукові положення, висновки і рекомендації викладені в 21 наукових працях (з них 8 статей, 7 - у фахових журналах, 4 з яких - у міжнародній науковометричній базі даних Scopus, що підтверджує серйозність проведених досліджень, та тези доповідей 13 наукових конференцій). Публікації і автореферат об'єктивно і в достатній мірі відображають зміст дисертаційної роботи.

Вважаю, що дисертаційна робота Івашківа Остапа Петровича "Хімічне модифікування епоксидних смол (оліго)діолами", за актуальністю теми та обсягом виконаних досліджень, новизною одержаних результатів, їх теоретичним та практичним значенням, ступенем обґрунтованості наукових положень повністю відповідає вимогам до кандидатських дисертацій, визначених «Порядком присудження наукових ступенів» (пп.11-13), затвердженим постановою Кабінету Міністрів України № 567 від 24 липня 2013 р. із змінами, внесеними згідно з Постановою КМ № 656 від 19.08.2015, а її автор, Івашків Остап Петрович, заслуговує присудження наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 02.00.06 – хімія високомолекулярних сполук.

Офіційний опонент –
Професор кафедри хімії високо-
молекулярних сполук Київського
національного університету імені
Тараса Шевченка,
доктор хімічних наук, професор І.О. Савченко

Підпис засвідчую
Вчений секретар ІВО
Караульна Н.В.
26.09.2017

Україна * Київський національний університет імені Тараса Шевченка * Ідентифікаційний код 02070944