

ВІДГУК

офіційного опонента

на дисертаційну роботу Кір'янчук Васи́лини Федорівни
**«ВІНІЛЬНІ МОНОМЕРИ НА ОСНОВІ ТРИГЛЦЕРИДІВ
РОСЛИННИХ ОЛІЙ, ЇХ РАДИКАЛЬНА ГОМО-
ТА КОПОЛІМЕРИЗАЦІЯ»**,

представлену на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 02.00.06 – хімія високомолекулярних сполук

У дисертаційній роботі В. Кір'янчук розглянуто питання синтезу та дослідження властивостей мономерів і полімерів на основі тригліцеридів оливкової олії, вивчення кінетики й механізму реакцій вільнорадикальної та емульсійної гомополімеризації та кополімеризації отриманих мономерів зі стиреном, вінілацетатом і метилметакрилатом та одержання покриттів зі спеціальними властивостями.

Актуальність проблеми

Світова хімічна громада нині вельми стурбована через сировинну базу для хімічного синтезу. Проблема вичерпання нафтових джерел ускладнюється економічними й політичними чинниками. Тож пошук альтернативної сировини є надзвичайно актуальним завданням для хіміків-синтетиків. Природновідновлювані реакційноздатні сполуки можуть частково розв'язати цю проблему. Серед них надзвичайно перспективними є реактиви, отримувані з рослинних олій. Великий вибір, розмаїття складу, практично невичерпний ресурс відновлення – усе це робить їх цікавим об'єктом вивчення. Полімери і кополімери на основі мономерів рослинного походження мають непогані плівкотвірні й фізико-механічні властивості. Дуже цінною характеристикою таких матеріалів є біосумісність і біодеградабельність, що дає змогу послабити екологічний тиск.

Зрозуміло, що тема дисертації В. Кір'янчук «ВІНІЛЬНІ МОНОМЕРИ НА ОСНОВІ ТРИГЛЦЕРИДІВ РОСЛИННИХ ОЛІЙ, ЇХ РАДИКАЛЬНА

ГОМО- ТА КОПОЛІМЕРИЗАЦІЯ» безумовно є актуальною.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами

Тема дисертаційної роботи відповідає науковому напрямку кафедри органічної хімії Інституту хімії та хімічних технологій Національного університету «Львівська політехніка», а саме розроблення реакційноздатних та ініціюючих систем для функціоналізації (пероксидації) міжфазних поверхонь, формування спеціальних полімерних наночарів, конструювання наповнених композитів та біосумісних, біодеградабельних полімерних матеріалів; модифікування природних речовин. Дисертація виконана в межах науково-дослідних робіт: "Конструювання нано- і мікрочастинок ад'ювантів на основі блок-кополімерів природних амінокислот та поліетердіолів для створення вакцин" (2015-2017), № держ. реєстрації 0115U000442); "Функціональна мімікрія людської шкіри прищепленими до полімерній поверхні гібридними гідрогелями біополімерів для лікування її ушкоджень великої площі" (2018 - 2020) № держ. реєстрації 0118U000262. Частина експериментального дослідження була отримана здобувачем у Державному університеті Північної Дакоти (США) в групі проф. Воронова А.С. в рамках Меморандуму порозуміння між Національним університетом «Львівська політехніка» і Державним університетом Північної Дакоти (США).

Наукова новизна дисертаційної роботи

Наукова новизна дисертаційної роботи полягає у розробленні методики синтезу мономерів на основі оливкової олії, встановленні їх складу й фізико-хімічних властивостей, у дослідженні перебігу вільнорадикальної та емульсійної (мініемульсійної) полімеризації і вивченні характеристик отриманих гомополімерів і кополімерів.

Уперше реакцією перестерифікації тригліцеридів оливкової олії N-гідроксіетилакриламідом синтезовано новий мономер – 2-N-акрилоїламіноетилолеат, досліджено його структуру та фізико-хімічні властивості.

Вперше вивчено кінетику вільнорадикальної гомополімеризації 2-N-акрилоїламіноетилолеату й запропоновано механізм реакції.

Вперше вивчено перебіг емульсійної та мініемульсійної кополімеризації мономерів на основі рослинних олій, встановлено кінетичні й топохімічні особливості реакцій емульсійної кополімеризації вінільних мономерів на основі тригліцеридів рослинних олій з мономерами різної водорозчинності – стиреном, метилметакрилатом, вінілацетатом. Визначено константи кополімеризації та Q-е параметри 2-N-акрилоїламіноетилолеату.

Вперше показано, що наявність ланок 2-N-акрилоїламіноетилолеату та 2-N-акрилоїламіноетиллінолеату в макромолекулах зумовлює пластифікаційний ефект у полімерних матрицях і забезпечує гідрофобність латексних плівок. На мою думку **наукова новизна отриманих результатів є безсумнівною.**

Практичне значення представленої роботи

Мономерні й полімерні матеріали на основі тригліцеридів оливкової олії мають гідрофобні властивості, зумовлені наявністю в їх молекулах ацильних груп жирних кислот C₁₇. З їх допомогою можна одержувати гідрофобні захисні покриття. Внаслідок пластифікування при зростанні вмісту фрагментів 2-N-акрилоїламіноетилолеату в макромолекулах температура склування латексних кополімерів знижується, що дає змогу отримувати еластичні полімерні покриття з регульованими фізико-механічними властивостями. Оскільки мономер 2-N-акрилоїламіноетилолеат синтезують із рослинної сировини, його продукти нетоксичні, біосумісні, біодеградабельні і можуть бути використані для створення нових конкурентноспроможних захисних покриттів, пластифікаторів, фарб, адгезивів, гідрогелів, систем доставки ліків тощо.

Практичне використання синтезованих у роботі матеріалів є вельми перспективним.

Достовірність одержаних результатів

Висновки, зроблені на основі аналізу результатів дослідження, ґрунтуються на значному експериментальному матеріалі, який одержано з використанням сучасних методів дослідження. Для ідентифікації синтезованих мономерів залучено методи ^1H ЯМР-спектроскопії, ІЧ-спектроскопії з перетворенням Фур'є, УФ-спектроскопії, мас-спектрометрії, властивості мономерних і полімерних продуктів вивчали з допомогою сканувальної і трансмісійної електронної мікроскопії, способів термогравіметричного аналізу, динамічного світлорозсіювання, гель-проникної хроматографії, диференціальної сканувальної калориметрії, вимірювання кута змочування, динамічного механічного аналізу.

Результати дисертаційної роботи були представлені на численних українських і міжнародних конференціях, а також достатньою мірою висвітлені у наукових публікаціях, зокрема в журналах, які входять до наукометричних баз даних. Основний зміст праці викладено у 30 наукових працях, серед яких 6 статей (з них дві статті опубліковано в наукових виданнях, включених до наукометричних баз, одна стаття в науковому періодичному виданні іншої держави, три статті опубліковано в наукових фахових виданнях України) та 24 тези доповідей на наукових міжнародних та всеукраїнських конференціях.

З огляду на сказане зрозуміло, що **результати дисертаційного дослідження є безперечно достовірними.**

Структура дисертаційної роботи

Дисертаційна робота складається з анотації, вступу, шести розділів, висновків, списку використаної літератури. Зміст роботи викладено на 155 сторінках друкованого тексту, дисертація містить 14 таблиць і 35 рисунків. Список використаних джерел налічує 175 посилань.

I

Перший розділ традиційно присвячено літературному пошукові. Наведено останні дані щодо синтезу мономерів і полімерів з рослинних олій,

методик емульсійної та мініемульсійної полімеризації гідрофобних мономерів як способу одержання водостійких полімерів, проаналізовано основні властивості полімерних матеріалів на основі похідних рослинних олій та запропоновано шляхи їх застосування.

II

У другому розділі дисертаційної роботи описано основні методики проведення синтезів і аналізів, застосовані в дослідженні. Наведено характеристики використаних реагентів, описано спосіб синтезу мономерів на основі рослинних олій, методику вивчення кінетичних особливостей гомо- та кополімеризації. Описано методики емульсійної та мініемульсійної кополімеризації синтезованих мономерів з вінільними мономерами і формування полімерних покриттів. Наведено методики лабораторних досліджень фізико-механічних властивостей плівок.

III

Третій розділ присвячено вивченню особливостей процесу синтезу мономерів на основі тригліцеридів оливкової олії.

Для порівняння взято аналогічний мономер, отриманий на основі тригліцеридів соєвої олії. Зазначена сполука містить переважно залишки лінолевої кислоти з двома подвійними зв'язками; така будова мономеру унеможливорює отримання полімерів з великою молекулярною масою через деградаційну схильність до передавання ланцюга на мономер. Передбачалося, що наявність у мономері переважно залишків олеїнової кислоти з одним подвійним зв'язком забезпечить високі значення конверсії при полімеризації і в результаті отримання полімерів з більшою молекулярною масою.

Варто відзначити, що завдяки вдало підібраним умовам реакції перестерифікації оливкової олії склад мономерної суміші оптимізується: кількість ацильних груп олеїнової олії дещо зростає (від 80,23 до 81,90%) при незначному руйнуванні ацильних груп небажаної лінолевої кислоти (від 6,6 до 5,9%). У дисертації показано, що синтез мономеру в полярних

розчинниках дає змогу отримати кінцевий продукт з високим виходом 94–96%. Отримані сполуки ідентифікували спектроскопічними методами, склад і фізико-хімічні показники наведено на спектрах і в таблицях.

Далі у розділі описано методику вільнорадикальної гомополімеризації синтезованих мономерів, наведено результати вивчення кінетичних особливостей перебігу процесу. Встановлено, що швидкість полімеризації сполук на основі оливкової олії вища, а отриманий гомополімер має більшу молекулярну масу порівняно з відповідними характеристиками для соєвого мономеру.

IV

У четвертому розділі дисертації містяться результати дослідження вільнорадикальної кополімеризації мономерів на основі рослинних олій зі стиреном і вінілацетатом, визначення констант кополімеризації та Q-е параметрів Алфрея–Прайса.

Склади кополімерів, визначені розрахунковим методом і отримані експериментально, добре узгоджуються. Встановлені величини Q-е параметрів можуть бути використані для оцінки реакційної здатності мономерів при кополімеризації досліджуваного мономеру з іншими мономерами у процесах формування полімерних матеріалів.

V

П'ятий розділ дисертаційної роботи висвітлює результати дослідження процесів емульсійної та мініемульсійної кополімеризації мономерів на основі тригліцеридів оливкової олії зі стиреном, вінілацетатом і метилметакрилатом. Наведено характеристики отриманих латексних полімерів.

Попри багатий досвід проведення емульсійної полімеризації гідрофобних мономерів загалом питання кінетики й механізму процесу для мономерів на основі рослинної сировини наразі вивчено недостатньо. Тому отримані у дисертаційній роботі В. Кір'ячук закономірності перебігу емульсійної та мініемульсійної кополімеризації мономерів на основі

оливкової та соєвої олій зі стиреном, вінілацетатом і метилметакрилатом стануть у пригоді при дальшому розвитку полімерної хімії.

VI

У шостому розділі йдеться про формування покриттів на основі полімерних матеріалів із рослинної сировини. Показано, що введення до складу макромолекул довгих бічних ацильних ланцюгів дає змогу отримувати еластичні плівки на противагу жорстким гомополімерам ПС і ПММА. Одержані кополімери відзначаються великою адгезією до металу, твердістю, водостійкістю і мають гарні перспективи застосування, скажімо як захисні покриття в будівництві.

Висновки

За сукупністю отриманих результатів автор робить висновки, що синтез мономерів на основі тригліцеридів рослинних олій є перспективним з погляду дальшого розвитку знань у галузі полімерної хімії. Науково-практична значущість дисертації полягає у встановленні закономірностей полімеризації синтезованих мономерів, отриманні полімерних матеріалів і формуванні захисних покриттів зі спеціальними властивостями.

До змісту й оформлення дисертації та автореферату є деякі зауваження та питання:

1. Чим можна пояснити той факт, що найбільш високий вихід (94–96%) вінільного мономеру – 2-N-акрилоїламіноетилолеату отримано в середовищі саме тетрагідрофурану, порівняно з іншими полярними розчинниками (ацетон, діоксан, диметилформаїд, та ін.) ?
2. У різних розділах дисертації неодноразово згадується про потенційні поверхнево-активні властивості мономерів на основі тригліцеридів рослинних олій. Чи доцільно говорити про це, враховуючи їх високо-гідрофобні властивості ?

3. У роботі приведено розрахунок складу оливкової олії, який погоджується з експериментальними даними (табл. 3.1. рис. 3.2), але недостатньо описано самі розрахунки складу мономерів на основі оливкової олії.
4. На мою думку, не в повній мірі висвітлено методику дослідження топохімії емульсійної полімеризації з використанням водонерозчинного барвника «blue70» за методикою Chen та Lin.
5. У розділі 5 описуючи вплив мономерів на основі рослинних олій на температури склування кополімерів на їх основі, доцільно було би вказати для порівняння температури склування гомополімерів.

Є і деякі стилістичні недоліки, наприклад:

Правильний термін «сканувальна», а не «скануюча».

Не дуже вдалий вислів «реакції протікають». Краще обрати інший варіант, наприклад «проходять», «відбуваються», «здійснюються».

Також варто внести зміни у речення «Топохімія і механізм емульсійної полімеризації акрилатних мономерів, певною мірою, визначається їхньою розчинністю у водній фазі». Можна написати «Топохімічні показники /характеристики і механізм емульсійної полімеризації акрилатних мономерів, певною мірою, визначається їхньою розчинністю у водній фазі». Те саме стосується фрагмента «топохімія емульсійної полімеризації мономерів на основі рослинних олій з метилметакрилатом значною мірою залежить від концентрації і природи ОМ та СМ».

Слово «плівкоутворюючий» краще замінити на «плівкотвірний».

Вважаю, що наведені недоліки не є принциповими і не впливають на загальну позитивну оцінку роботи, а також на теоретичну та практичну значущість одержаних результатів.

**Висновок про відповідність дисертації вимогам положень ДАК МОН
України**

Дисертаційна робота на тему “ВІНІЛЬНІ МОНОМЕРИ НА ОСНОВІ ТРИГЛІЦЕРИДІВ РОСЛИННИХ ОЛІЙ, ЇХ РАДИКАЛЬНА ГОМО- ТА КОПОЛІМЕРИЗАЦІЯ” є закінченою науковою працею та відповідає паспорту спеціальності 02.00.06 – хімія високомолекулярних сполук.

Вважаю, що за актуальністю та об’ємом виконаних досліджень, новизною одержаних результатів, їх теоретичним та практичним значенням, ступенем обґрунтованості наукових положень дисертаційна робота повністю відповідає вимогам «Порядку присудження наукових ступенів», затвердженого постановою Кабінету Міністрів України від 24 липня 2013 року № 567 (зі змінами), зокрема пунктам 11-13, а її автор, Кір’янчук Василина Федорівна, заслуговує на присудження наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 02.00.06. – хімія високомолекулярних сполук.

Офіційний опонент –

завідувач відділу модифікації полімерів

Інституту хімії високомолекулярних сполук

Національної академії наук України,

доктор хімічних наук, професор

С.В. Рябов

Підпис д.х.н. Рябова Сергія Володимировича засвідчую:

Вчений секретар ІХВС НАН України,

к.х.н.



В.Л. Будзінська

21 березня 2019 р.