

## **В І Д Г У К** **офіційного опонента**

на дисертацію Кір'янчук Васи́лини Фе́дорівни «Вінільні мономери на основі тригліцеридів рослинних олій, їх радикальна гомо- та кополімеризація», представлену на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 02.00.06 - хімія високомолекулярних сполук

### **Актуальність теми**

У зв'язку з різким погіршенням екологічної ситуації, впливом техногенних факторів на здоров'я і безпеку життєдіяльності людини, особливої актуальності для хімії високомолекулярних сполук набувають дослідження, спрямовані на розробку певного класу речовин (мономерів), дружніх до оточуючого середовища, які здатні до біологічного розкладу, біосумісні, і водночас є гідрофобними і нетоксичними. Такі мономери використовуються для одержання композитів, покриттів та інших матеріалів, які є малотоксичними і можуть використовуватись для оздоблення інтер'єрів офісів, житлових приміщень тощо. В цьому плані цікавими є мономери на основі рослинних олій, які мають у своєму складі тригліцериди жирних кислот з певною кількістю ненасичених зв'язків. З іншого боку, рослинна сировина для отримання таких мономерів може розглядатись як відновлювальний біоресурс. Таким чином, синтез вінільних мономерів на основі тригліцеридів рослинних олій, зокрема оливкової, одержання їх гомо- та кополімерів для формування полімерних покриттів з регульованими фізико-механічними властивостями є важливою та актуальною проблемою як в плані фундаментальних досліджень, так і з огляду практичного значення.

Дисертаційна робота Васи́лини Кір'янчук присвячена синтезу мономерів та полімерів на основі оливкової олії; дослідженню особливостей кінетики та механізму реакцій вільнорадикальної полімеризації та кополімеризації синтезованих мономерів, їх водоемульсійної полімеризації та формування покриттів зі спеціальними властивостями.

### **Зв'язок дисертації з державними та галузевими програмами та пріоритетними напрямками розвитку науки і техніки**

Підтвердженням важливості та актуальності обраної тематики є її відповідність до державних програм, що виконуються згідно пріоритетних напрямків розвитку науки і техніки, по плану МОН України на кафедру органічної хімії НУ «Львівська політехніка», а саме - розроблення реакційноздатних та ініціюючих систем для функціоналізації (пероксидації) міжфазних поверхонь. 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, в яких дисертант є одним з виконавців тем. Частина експериментального дослідження виконана 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).

### *Аналіз змісту дисертації та автореферату*

*Дисертаційна робота* Кір'янчук Василини Федорівни "Вінільні мономери на основі тригліцеридів рослинних олій, їх радикальна гомо- та кополімеризація" складається з анотації, вступу, 6 розділів, висновків, списку літературних джерел, (175 посилань), додатка. Загальний обсяг дисертації становить 165 сторінок, включає 14 таблиць та 35 рисунків.

**В першому розділі** розглядаються рослинні олії як відновлювальний біоресурс для синтезу мономерів та полімерів. Описуються сучасні методи синтезу мономерів та полімерів з рослинних олій (оксиполімеризація, перестерифікація), особливості процесів їх радикальної полімеризації та кополімеризації, а також галузі застосування.

**В другому розділі** наведено опис використаних реагентів, умови проведення синтезу, методики експериментальних досліджень, методики фізико-механічних досліджень. Тут необхідно відзначити достатньо серйозний підхід до опису використаних речовин, вказане їхнє походження, основні фізико-хімічні характеристики, що свідчить про високий фаховий рівень дисертанта як хіміка-експериментатора.

**Третій розділ** присвячений одержанню вінільних мономерів на основі тригліцеридів рослинних олій, визначенню їхніх основних фізико-хімічних властивостей та вивченню кінетичних особливостей їх гомополімеризації. Кваліфіковано використано методи  $^1\text{H}$  ЯМР та ІЧ спектроскопії для визначення складу тригліцеридів оливкової олії та підтвердження їхньої структури. Показано, що порядок реакції гомополімеризації за ініціатором зростає зі збільшенням ступеня ненасиченості мономеру. Виявлені відхилення від класичної кінетики полімеризації.

**Четвертий розділ** містить опис особливостей вільнорадикальної кополімеризації мономерів на основі рослинних олій з вінільними мономерами - стиреном та вінілацетатом, визначенню констант кополімеризації та Q-е параметрів Алфрея – Прайса. Встановлено, що особливості кополімеризації визначаються будовою мономерів на основі рослинних олій і підпорядковуються закономірностям слабоінгібованої полімеризації, внаслідок участі мономерів на основі рослинних олій в реакціях передачі та обриву ланцюга. Визначено, що швидкості

кополімеризації «оливкового» мономеру на два порядки вищі від швидкостей кополімеризації «соевого» мономеру.

У п'ятому розділі відображено результати дослідження особливостей емульсійної та мініемульсійної кополімеризації вінільних мономерів на основі тригліцеридів рослинних олій з стиреном, вінілацетатом та метилметакрилатом, наведено характеристики отриманих латексних полімерів. Визначені порядки за емульгатором та за ініціатором реакцій кополімеризації гідрофобних мономерів на основі тригліцеридів рослинних олій зі стиреном та іншими мономерами, які мають різну водорозчинність.

У шостому розділі охарактеризовано основні фізико-механічні властивості покриттів на основі отриманих латексних полімерів. Встановлено наявність пластифікаційного ефекту та надання гідрофобних властивостей полімерним матеріалам одержаних з використанням 2-N-акрилоїламіноетилолеату та 2-N-акрилоїламіноетиллінолеату у порівнянні зі звичайним твердим полістиреном та поліметилметакрилатом.

У висновках сформульовано основні результати дисертаційної роботи.

Список літератури є достатньо повним, більшість цитованих джерел – нові, оригінальні статті і монографії, враховано також історичний досвід розвитку тематики.

Автореферат дисертації як за структурою, так і за змістом відповідає основним положенням дисертації.

### **Наукова новизна отриманих результатів полягає у наступному:**

Вперше через реакцію перестерифікації тригліцеридів оливкової олії N-гідроксиетилакриламідом синтезовано новий вінільний мономер – 2-N-акрилоїламіноетилолеат з мононенасиченим ацилом. Методом  $^1\text{H}$  ЯМР-спектроскопії підтверджено хімічну будову синтезованого мономеру.

Встановлено, що відхилення порядків радикальної полімеризації 2-N-акрилоїламіноетилолеату від класичної теорії обумовлено одночасним перебігом реакцій росту макроланцюга та передачі ланцюга на мономер за участю алільних атомів водню з утворенням малоактивних радикалів.

Встановлено, що особливості кополімеризації 2-N-акрилоїламіноетилолеату та 2-N-акрилоїламіноетиллінолеатом зі стиреном та вінілацетатом визначаються будовою мономерів на основі тригліцеридів рослинних олій і супроводжуються ефектом автоінгібування.

Визначено порядки реакції за ініціатором та за емульгатором для кополімеризації стирену з 2-N-акрилоїламіноетилолеатом та 2-N-акрилоїламіноетиллінолеатом. Показано, що механізм кополімеризації в емульсії може бути описаний теорією Сміта-Еварта, а збільшення вмісту високогідрофобних «оливкового» та «соевого» мономерів у реакційній суміші сприяє утворенню латексних частинок за міцелярним механізмом.

Встановлено, що молекулярна маса латексних кополімерів зменшується зі збільшенням ступеня ненасиченості рослинних мономерів та їх вмісту в реакційній

суміші, що пояснюється наявністю деградаційної передачі ланцюга на ненасичені фрагменти ацилів жирних кислот.

З використанням комплексу фізико-хімічних досліджень доведено, що збільшення вмісту фрагментів мономеру на основі оливкової олії у латексних полімерах зумовлює ефект внутрішньомолекулярної пластифікації. Наявність ланок N-гідроксиетилакриламід у латексних кополімерах збільшує гідрофобність латексних плівок.

### **Практичне значення результатів дисертаційної роботи.**

Встановлені в роботі умови синтезу нового вінільного мономера 2-N-акрилоїл-аміноетилолеату з природної поновлюваної сировини є важливим кроком у досягненні дружніх до оточення технологій і перспективним для створення нових нетоксичних композиційних матеріалів, зокрема, латексів. З використанням «рослинних» мономерів можуть бути сформовані не тільки біодеградабельні захисні покриття з контрольованими фізико-механічними властивостями, але й пластифікатори, фарби, адгезиви, гідрогелі. Синтезовані латекси та латексні полімери є перспективними для одержання оздоблювальних матеріалів для інтер'єрів житлових будинків, офісів та меблів, що дозволяє безпечно користуватися цими об'єктами.

### **Достовірність та ступінь обґрунтованості наукових положень, висновків та рекомендацій.**

Достовірність одержаних результатів забезпечується достатнім об'ємом експериментального матеріалу, отриманого з використанням необхідних та взаємодоповнюючих хімічних, фізико-хімічних методів аналізу, їх кваліфікованою інтерпретацією. Для обґрунтування зроблених в роботі висновків автором використовувалась ІЧ-, УФ-, <sup>1</sup>H ЯМР-спектроскопія, мас-спектрометрія, гель-проникна хроматографія, диференційна скануюча калориметрія, електронна мікроскопія та ін.

Отримані результати добре узгоджуються між собою, їх узагальнення і пояснення проведено в рамках сучасних уявлень в галузі хімії високомолекулярних сполук та суміжних галузей знань. Отже, достовірність і обґрунтованість отриманих положень та висновків не викликає сумніву.

### **Повнота опублікування основних результатів дисертації у наукових фахових виданнях.**

Результати проведених досліджень та основні положення, що сформульовані у висновках, повністю відображені в опублікованих дисертантом наукових працях. Результати представлені у 6 статтях, з них 3 - у вітчизняних фахових виданнях, і 3 - у фахових наукових періодичних виданнях інших держав (США), робота апробована на міжнародних та вітчизняних конференціях, опубліковано

24 тези доповідей. Високий рівень і кількість публікацій відповідають вимогам МОН України, що ставляться до кандидатських дисертацій.

**До роботи є кілька зауважень і запитань, а саме:**

1. Не наведено обґрунтування вибору толуїдину як розчинника при дослідженні кінетики кополімеризації 2-N-акрилоїламіноетилолеату зі стиреном та вінілацетатом.
2. Наскільки економічно вигідним є застосування дорогої оливкової олії порівняно з соєвою як сировини для отримання «оливкового» мономеру?
3. Як пояснити одночасне зменшення швидкості полімеризації і молекулярної маси продуктів при кополімеризації вінілацетату і 2-N-акрилоїламіноетилолеату при збільшенні концентрації «оливкового» мономеру? С.122
4. Температури склування полімерів наведені і в °С, і в К (с.133), варто би було притримуватись якоїсь однієї шкали.
5. Виходячи з табл.6.1 і 6.2 – не зрозуміло, що означає і де обговорюється параметр «міцність» (Дж/м<sup>3</sup>), представлений в останній колонці.
6. Отримані результати мають практичне значення і принципову новизну, натомість жодного патента поки що не отримано.
7. Робота написана гарною науковою мовою, добре відредагована. Проте трапляються дрібні неточності, як то «капель» - треба крапель (с.105), набухання-набрякання, друкарські помилки (с.121 та ін.), зайві коми (с.133).

Натомість зауваження до роботи мають характер побажань і не впливають на значимість основних положень і висновків дисертації, її наукової новизни та актуальності.

### **Висновок про відповідність дисертації вимогам МОН**

Дисертація Кір'янчук Василини Федорівни «Вінільні мономери на основі тригліцеридів рослинних олій, їх радикальна гомо- та кополімеризація» є завершеною в рамках поставлених завдань науково-дослідною роботою, в якій отримані нові, науково обґрунтовані результати, що у своїй сукупності вирішують наукове завдання синтезу нових вінільних мономерів на основі тригліцеридів рослинних олій, встановлення особливостей їх гомо-, кополімеризації та емульсійної кополімеризації, встановленню фізико-механічних властивостей латексних полімерів та покриттів на їхній основі, що має істотне значення для хімії високомолекулярних сполук.

Вважаю, що за актуальністю, новизною, науковим рівнем, вагомістю отриманих результатів та глибиною їхнього аналізу дисертація «Вінільні мономери на основі тригліцеридів рослинних олій, їх радикальна гомо- та кополімеризація» відповідає вимогам пунктів 9, 11 та 12 "Порядку присудження наукових ступенів", затвердженого Постановою Кабінету Міністрів України № 567 від 24 липня 2013 року зі всіма змінами та доповненнями, а також відповідає вимогам, що ставляться МОН України до кандидатських дисертацій, а її автор

Кір'янчук Василина Федорівна заслуговує присвоєння наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 02.00.06. – хімія високомолекулярних сполук.

**Офіційний опонент:**

Доктор хімічних наук, професор, головний науковий співробітник кафедри фізичної та колоїдної хімії Львівського національного університету імені Івана Франка,



О.І. Аксіментьева

20.03.2019 р.

Підпис д.х.н., проф. Аксіментьевої О.І.  
засвідчую:

Вчений секретар  
Львівського національного університету  
імені Івана Франка, доцент



О.С. Грабовецька

