

## ВІДГУК

офіційного опонента, Дорошенка Андрія Олеговича,  
на дисертаційну роботу ВОРОНКІНА Андрія Анатолійовича  
**«Полімерні нанокompозити з нелінійно-оптичними властивостями»**,  
яка представлена на здобуття наукового ступеня доктора філософії  
зі спеціальності 161 – Хімічні технології та інженерія.

### **Актуальність теми**

Фотоніка і оптоелектроніка є галузями науки та технології, які динамічно розвиваються впродовж останніх десятиріч. Їх стрімкий розвиток був би неможливим без застосування полімерних нелінійно-оптичних (НЛО) матеріалів. На відміну від неорганічних кристалів з НЛО властивостями, полімерні матеріали є більш технологічними та економічно привабливими, вони мають швидкий НЛО відгук і можуть бути використані у вигляді тонких плівок. Також полімерні матеріали позбавлені недоліків, які пов'язані з необхідністю вирощування кристалів великих розмірів. Одним із методів створення полімерних НЛО матеріалів є отримання «host-guest» систем («гість-господар»), в яких полімерна матриця («господар») допується активними НЛО-речовинами (останні відіграють роль «гостя»).

Одними з перспективних сполук із вираженою нелінійно-оптичною активністю є хромофори флавонольної серії. Багато флавонолів є натуральними пігментами рослинного світу, які можуть бути отримані з відновлюваних природних джерел, а несиметрична будова їх молекул повинна забезпечувати високу НЛО активність матеріалів, виготовлених на їх основі. Слід відзначити, що за рахунок наявності в молекулах деяких представників флавонольного ряду гідроксильних груп, ці сполуки можна відносно легко модифікувати хімічно, а утворювана ними у конденсованому середовищі тривимірна сітка водневих зв'язків сприятиме підвищенню важливих фізико-хімічних показників функціональних матеріалів на їх основі (зокрема, механічної міцності, температури силування, тощо), а також підвищуватиме стабільність полімерних зразків у часі після спеціальних видів фізичної обробки (поляризації електричним полем).

Таким чином, полімерні композитні матеріали з потенційною НЛО активністю, які вміщують сполуки флавонольної серії, є перспективними для використання у

фотоніці та оптоелектроніці, а їх дослідження є актуальним і становить науковий і практичний інтерес.

Дисертаційна робота Воронкіна А.А. виконувалася відповідно до базової наукової тематики «Кафедри технології пластичних мас і біологічно активних полімерів» Національного технічного університету «Харківський політехнічний інститут» (НТУ «ХПІ»). Здобувач особисто приймав участь у НДР № 0117U004805 «Модифікація полімерних композиційних матеріалів і композиційних систем на їх основі» (2016-2018 рр.) та НДР № 0119U002359 «Дослідження і розробка полімерних композиційних матеріалів з різними функціональними властивостями» (2018-2020 рр.).

**Ступінь обґрунтованості наукових положень, висновків і рекомендацій, які сформульовані в дисертаційній роботі. Достовірність результатів досліджень.**

Наукові положення, висновки та рекомендації дисертаційної роботи А.А. Воронкіна базуються на детальному аналізі науково-технічної літератури за темою дослідження. При розв'язанні поставлених завдань було використано комплекс сучасних теоретичних та експериментальних методів, які добре узгоджуються між собою. Це гарантує високий рівень достовірності отриманих автором наукових результатів.

**До основних нових наукових результатів дисертації слід віднести наступне:**

- Вперше отримано полімерні композитні матеріали з нелінійно оптичною активністю, які вміщують хромофорні сполуки флавонольної серії.

- Вперше показано, що полімерні композити, які були досліджені в роботі, мають високий рівень нелінійно-оптичних властивостей, характеризуються високою оптичною прозорістю і фотостабільністю, яка дозволяє ефективно використовувати їх в фотоніці і оптоелектроніці.

**Значимість отриманих результатів для науки і практичного використання.**

- Було визначено оптимальні концентрації флавонольних хромофорних сполук, які забезпечують максимальний НЛО відгук. Вони становлять 30 мас. %, 20 мас. %, і 50 мас. % для кверцетину, фізетину і сульфокверцетину, відповідно.

- Проведено хімічну модифікацію молекули кверцетину за рахунок введення у неї сульфогрупи. Методами ІЧ- та  $^1\text{H}$  ЯМР спектроскопії було доведено, що обгово-

рюваний замісник увійшов до положення С<sup>8</sup>.

- Визначено комплекс експлуатаційних властивостей, які необхідні для ефективного використання створених матеріалів. Виявлено, що розроблені полімерні композити мають високу фотостабільність, адгезію до субстрату, а також успішно проходять тестування на фунгіцидність, фунгістатичність і грибостійкість.

- Розроблена лабораторна схема одержання полімерних композитів з нелінійно оптичними властивостями, шляхом введення хромофорів під час тверднення епоксидного олігомеру.

### **Повнота викладення результатів досліджень в опублікованих працях.**

Основні наукові і практичні результати досліджень опубліковані у період з 2015 року по 09.04.2019 року в 25 роботах, серед яких: 14 статей у наукових періодичних виданнях, що включені до міжнародної наукометричної бази Scopus, 1 стаття у вітчизняному фаховому журналі, 2 патенти України на винахід, 8 тез доповідей у матеріалах наукових конференцій.

Опубліковані матеріали повністю відображають зміст дисертації та відповідають вимогам пункту 11 Порядку проведення експерименту з присудження ступеня доктора філософії, Затвердженого постановою Кабінету Міністрів України від 6 березня 2019 р. № 167.

### **Оцінка змісту дисертаційної роботи**

Дисертаційна робота складається з вступу, переліку умовних позначень, 5 розділів, висновків, списку використаних літературних джерел та додатків.

У вступі розкрито актуальність теми, сформульовано мету і завдання дослідження, зазначена наукова новизна та практична цінність отриманих результатів. У 1-му розділі проаналізовано літературні данні щодо створення полімерних матеріалів з нелінійно-оптичними властивостями, їх дизайну й архітектурі, обґрунтовано вибір полімерної матриці та хромофору, також описано основні методи дослідження нелінійно-оптичних властивостей. У 2-му розділі наведені вихідні сполуки та їх основні фізико-хімічні властивості, продемонстрована методика хімічної модифікації 3,5,7,3',4'-пентагідроксифлавону, наведені методики створення цільових допованих полімерних композитних матеріалів, описано методи дослідження їх структури, а також оптичних, термічних і НЛЮ властивостей. У 3-му розділі описано створення

полімерних композитів на основі кверцетину і фізетину, дослідження їх фізико-хімічних і нелінійно-оптичних властивостей. 4-ий розділ дисертації присвячено хімічному модифікуванню кверцетину з метою підвищення НЛО властивостей, шляхом введення до його складу сульфогрупи і визначенню фізико-хімічних і нелінійно-оптичних властивостей полімерних композитних матеріалів на його основі. У 5-му розділі досліджені основні експлуатаційні характеристики, отриманих раніше ПКМ плівок, такі як фотостабільність, адгезія до субстрату, фізико-механічні властивості і їх фунгістатична стійкість.

### **Академічна доброчесність**

Порушень академічної доброчесності в дисертації та наукових публікаціях, у яких висвітлені основні результати роботи, не виявлено.

### **По дисертаційній роботі можна зробити наступні зауваження:**

1. На мій погляд, не є повністю коректним визначення створених автором матеріалів як нанорозмірних. Адже середні розміри гетерогенних частинок у масі полімерних композитів (визначені у 3 та 4 розділах роботи, відповідно стор. 72-74, рис. 3.10-3.12, та стор. 100-101, рис. 4.10-4.11) дещо перевищують 100 нм, верхній ліміт наносистем, і становлять 0.3-0.5 мкм (300-500 нм).
2. В розділі 4, який присвячений синтезу і дослідженню хімічно-модифікованого кверцетину, доречно було б навести одновимірні та двовимірні спектри ЯМР не тільки для кінцевої, але й для вихідної сполуки (для порівняння).
3. На жаль, автор привів дослідження температур склування тільки для полімерних композитів, які були отримані у вигляді тонких плівок, можливо було б доцільно визначити також і температуру склування зразків, отриманих в блоці.
4. В роботі визначена тільки релаксація нелінійно-оптичних властивостей в залежності від часу для полімерних плівок після їх поляризації, і не приділено уваги дослідженню релаксаційних характеристик при підвищеній температурі.
5. В тексті дисертації було б доцільно порівняти отримані параметри макроскопічної сприйнятливості другого порядку створених композитів з такими для інших матеріалів з нелінійно оптичними властивостями.
6. Не зовсім зрозуміло, як було розраховано або визначено параметр  $N_2$ - об'ємну концентрацію хромофору в композиті.

7. Не зовсім коректно названо основний закон світлопоглинання Бугера-Ламберта-Бера (в дисертації Ламберт поставлений на перше місце, коли як дослідження Бугера були проведені на 30 років раніше). До речі, об'єднаний закон Бугера-Ламберта не має відхилень, відхилення фіксуються тільки у «концентраційній частині» – залежності оптичної густини від концентрації хромофору ( $D = \epsilon \cdot c \cdot l$ ), законі Бера.

### ВИСНОВОК

Дисертаційна робота ВОРОНКИНА Андрія Анатолійовича «Полімерні нанокompозити з нелінійно-оптичними властивостями» за своїм змістом відповідає спеціальності 161 – Хімічні технології та інженерія. Дисертація є завершеною науково-дослідною роботою, яка розв'язує важливу науково-практичну задачу, а саме - одержання та визначення експлуатаційних характеристик нових композитів на основі епоксидного полімеру, допованого хромофорами флавонольного ряду, які демонструють регульований комплекс фізико-хімічних, оптичних і нелінійно-оптичних властивостей, а також встановлення закономірностей впливу вмісту допандів на НЛО активність полімерних композитів. Дисертаційна робота відповідає вимогам пунктів 10, 11, 12 Порядку проведення експерименту з присудження ступеня доктора філософії, Затвердженого постановою Кабінету Міністрів України від 6 березня 2019 р. № 167, а здобувач ВОРОНКІН Андрій Анатолійович, заслуговує присудження йому наукового ступеня доктора філософії зі спеціальності 161 – Хімічні технології та інженерія.

Офіційний опонент

Завідувач кафедри органічної хімії хімічного факультету Харківського національного університету імені В.Н. Каразіна  
доктор хімічних наук, професор

4.01.2021



Дорошенко А. О.

ПІДПИС ЗАСВІДЧУЮ  
Начальник відділу  
кадрів

