

ВІДГУК

офіційного опонента

кандидата хімічних наук, старшого наукового співробітника

Мишака Володимира Дмитровича

на дисертаційну роботу Воронкіна Андрія Анатолійовича “Полімерні нанокompозити з нелінійно-оптичними властивостями”, поданої на здобуття наукового ступеня доктора філософії за спеціальністю 161 – хімічні технології та інженерія, галузь знань “хімічна біоінженерія”.

Актуальність роботи.

Сучасний розвиток техніки і новітніх технологій пред'являє до полімерних матеріалів широкий спектр вимог, які не можуть бути задоволені лише за рахунок синтезу нових високомолекулярних сполук. Більшість новітніх полімерних матеріалів відноситься до композитів, які володіють покращеними технологічними і спеціальними споживчими характеристиками, непридатними для традиційних полімерних матеріалів. При цьому, варто зазначити, що не вичерпав свій резерв і не втратив своєї перспективи у цьому напрямі підхід, пов'язаний з модифікацією, комбінуванням, наповненням вже відомих полімерів наповнювачами різних типів, різної природи.. Серед галузей науки і технологій, що динамічно розвиваються є фотоніка та оптоелектроніка. Їх стрімкий розвиток був би неможливим без застосування новітніх матеріалів і технологій, зокрема полімерних нелінійно-оптичних (НЛО) матеріалів, поряд з традиційними неорганічними кристалами, які в порівнянні з неорганічними кристалами є більш технологічними та економічними, мають більш швидкий НЛО відгук і можуть бути використані у вигляді тонких плівок, вони позбавлені недоліків, пов'язаних з вирощуванням кристалів великих розмірів і форм.

Представлена на розгляд дисертаційна робота Воронкіна Андрія Анатолійовича також присвячена проблемі створення полімерних НЛО матеріалів шляхом отримання систем “гість хазяїн”, в яких епоксидна полімерна матриця (хазяїн) наповнена НЛО активним наповнювачем (допантом). Як НЛО активні допанти, перспективними можна вважати хромофори флавонольного типу. Дані

сполуки є натуральними пігментами, які отриманні з відновлюваних природніх джерел, а їх нецентросиметрична будова забезпечує високу НЛО активність на макроскопічному рівні, при їх використанні як наповнювачів полімерних матеріалів. Що дає такий підхід? Відповідь очевидна. Уведення у епоксидну смолу хромофорів флавонольного типу – це ще один ефективний спосіб отримувати полімерні композиційні матеріали з бажаними і покращеними експлуатаційними властивостями. Проте такий підхід потребує розуміння особливостей процесів, перебіг яких супроводжує формування композита, зокрема вивчення залежності нелінійно-оптичних, оптичних, термічних властивостей полімерних нанокомпозитів від будови та концентрації наповнювача (допantu); - залежності релаксаційної стабільності тонких плівок полімерних нанокомпозитів від їхньої молекулярної архітектури та встановлення залежності експлуатаційних властивостей від складу полімерних нанокомпозитів.

Відповідно, **не викликають сумнівів актуальність і практична значимість** дисертаційної роботи А.А. Воронкіна, що присвячена створенню і дослідженню нових полімерних нанокомпозитів на основі епоксидного полімеру допованого хромофорами флавонольного типу, які б мали регульований комплекс фізико-хімічних, оптичних і нелінійно-оптичних властивостей і встановленню закономірності впливу концентрації допantu на НЛО активність полімерних нанокомпозитів та їх релаксаційну стабільність у часі після процесу поляризації.

На підставі вищезазначеного, можна зробити висновок, про те що полімерні НЛО нанокомпозитні матеріали, які доповані хромофорами флавонольного типу є перспективними матеріалами для різних застосувань у фотоніці та оптоелектроніці, а їх дослідження є **актуальним** і становить як науковий так і практичний інтерес та стало метою представленої дисертаційної роботи.

Актуальність роботи А.А. Воронкіна підтверджується і тим, що вона виконувалась у відповідності з планами науково-дослідних робіт кафедри Технології пластичних мас і біологічно активних полімерів НТУ ХПІ в рамках тем :” Модифікація полімерних композиційних матеріалів і композиційних систем

на їх основі.” (2016-2018 р.р.), № держ. реєстрації 0117U004805 і “Дослідження і розробка полімерних композиційних матеріалів з різними функціональними властивостями” (2018 – 2020 р.р), № держ. реєстрації 0119U002359.

Ступінь обґрунтованості наукових положень, висновків і рекомендацій, сформульованих в дисертаційній роботі.

Сформульовані в роботі наукові положення, висновки та рекомендації базуються на детальному аналізі науково-технічної літератури за темою дисертації, проведених системних дослідженнях, результати яких, отримані за допомогою сучасних методів, слугують серйозним обґрунтуванням усіх наукових положень і висновків, сформульованих автором і є логічним наслідком проведеного експерименту.

Вважаю, що поставлене в роботі завдання реалізовано в повній мірі і на належному рівні.

Достовірність результатів досліджень.

Достовірність одержаних автором результатів теоретичних досліджень підтверджується результатами відповідних експериментальних досліджень і не викликає сумніву. Це обумовлено тим, що для досліджень автором обрано і використано теоретичні, числові і найбільш інформативні сучасні експериментальні фізичні і хімічні методи. Зокрема, УФ-спектроскопію, ІЧ-спектроскопію з Фур'є перетворенням, ^1H і ^{13}C ЯМР спектроскопію - для фізико-хімічного аналізу полімерних нанокомпозитів і допантів, для підтвердження хімічного модифікування, для визначення часової стабільності отриманих полімерних плівок; сканувальну електронну мікроскопію (SEM), диференційну сканувальну калориметрію (ДСК) – для дослідження морфології і термічних властивостей полімерних нанокомпозитів; сольватохромний метод і квантово-хімічні розрахунки були використані для визначення нелінійно-оптичних властивостей хромофорів.

Основні наукові результати дисертації.

Наукова новизна дисертаційної роботи Воронкіна А.А. полягає в тому, що в ній:

- Вперше отримано полімерні нанокомпозитні матеріали з нелінійно оптичною активністю, які наповнені хромофорами флавонольного типу. Показано, що дані полімерні матеріали мають високий рівень нелінійно-оптичних властивостей та високу оптичну прозорість і фотостабільність, яка дозволяє ефективно використовувати їх в фотоніці і оптоелектроніці.

- Досліджено вплив фізико-хімічних властивостей, структурних параметрів полімерних нанокомпозитів на їх нелінійно-оптичні і термічні властивості.

- Досліджено комплекс експлуатаційних властивостей, для визначення умов ефективного застосування таких полімерних матеріалів. Показано, що їх висока фотостабільність, адгезія до субстратів і також висока стійкість до дії бактерій (фунгіцидність, фунгістатичність і грибостійкість) дозволяє ефективно їх застосовувати в різноманітних НЛО застосуваннях

Значимість отриманих результатів для науки і практичного використання.

Практичне значення (цінність) дисертаційної роботи базується на наукових результатах проведених досліджень. Зокрема, розроблено нові нелінійно-оптичні полімерні матеріали: тонкі плівки, що доповані природними хромофорами флавонольного типу, встановлені їх оптимальні концентрації (30 мас. %, 20 мас. %, і 50 мас. %), при яких створені матеріали характеризуються максимальними значенням макроскопічної поляризованості другого порядку ($\chi(2)$), що дорівнює 43,58 пм/В, 11 6,11 пм/В, 1150 пм/В для кверцетину, фізетину, і сульфопохідного кверцетину, відповідно. Такі значення $\chi(2)$ є перспективними для використання таких полімерних нанокомпозитів як нелінійно оптичних середовищ для фотонних перемикачів, електрооптичних модуляторів, компонентів оптичних комунікаційних систем, які в свою чергу можуть використовуватися в різних сферах фотоніки та оптоелектроніки.

Розроблений режим хімічного модифікування кверцетину за рахунок введення до його структури сульфогрупи. Методами ІЧ-спектроскопії та ^1H і ^{13}C ЯМР спектроскопії доведено, що модифікування відбулось саме в положення C^8 кверцетину.

Не менш важливим в практичному сенсі, як здобуток виконаної роботи є результати досліджень експлуатаційних характеристик створених композитів, зокрема, таких як, фунгіцидність, фунгістатичність, грибостійкість та фотостабільність, які дозволяють ефективно застосовувати створені матеріали в різноманітних НЛЮ застосуваннях.

Розроблена лабораторна схема одержання полімерних нанокомпозитів з нелінійно оптичними властивостями, шляхом введення хромофорів при твердненні 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 внесені у міжнародну наукометричну базу Scopus, 1 – у фаховому журналі, 2 патенти України на винахід, 8 – у матеріалах 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 містить анотацію, вступ, перелік умовних позначень, п'ять розділів, висновки, список використаних джерел літератури з 157(9) посилань. Робота викладена на 130 (4) сторінках друкованого тексту, містить 52 рисунка та 18 таблиць.

У **анотації** сформульовані основні наукові результати дисертаційної роботи. Зокрема, в результаті виконання роботи розроблені сітчасті епоксидні полімерні нанокомпозити з нелінійно оптичними (НЛО) властивостями на основі дигліцидилового етеру бісфенолу А, допованого хромофорами флавонольного типу. Досліджено закономірності впливу оптичних, термічних, морфологічних властивостей на нелінійно-оптичні параметри наповнених епоксидних полімерних нанокомпозитів і встановлено оптимальну концентрацію наповнювача (допantu), за якої не відбувається зниження НЛО активності таких матеріалів.

У **вступі** обґрунтовано актуальність теми, сформульовано мету і завдання дослідження, зазначена наукова новизна та практичне значення та апробація одержаних результатів роботи.

У **1-му розділі** проаналізовано літературні данні та розкриті теоретичні аспекти щодо створення полімерних матеріалів з нелінійно оптичними властивостями, їх дизайну та архітектури, обґрунтовано вибір полімерної матриці та хромофору, а також описано основні методи дослідження нелінійно-оптичних властивостей..

У **2-му розділі** наведені вихідні сполуки та їх основні фізико-хімічні властивості, показана методика хімічного модифікування 3,5,7,3',4'-пентагідроксифлавону, подані методики створення полімерних нанокомпозитних матеріалів, які наповнені хромофорами, а також описано методи дослідження їх структури і оптичних, термічних і НЛО властивостей.

У **3-му розділі** описано створення полімерних нанокомпозитів на основі хромофорів кверцетину і фізетину, а також дослідження їх фізико-хімічних і нелінійно-оптичних властивостей. Показано, що найбільш перспективними флавонолами для створення НЛО полімерних нанокомпозитних матеріалів є кверцетин і фізетин, оскільки вони мають найбільші значення молекулярної гіперполяризованості (β), $108,2 \times 10^{-40} \text{ м}^4/\text{В}$ і $3,6 \times 10^{-40} \text{ м}^4/\text{В}$, відповідно. Встановлено концентраційні максимуми допantів - кверцетину і фізетину (30 мас. % і 20 мас. % відповідно), за яких полімерні нанокомпозити мають найвищі значення квадратичної нелінійно-оптичної сприйнятливості ($\chi^{(2)}$), які складають

43,58 пм/В і 6,11 пм/В, відповідно. Показано, що при збільшенні концентрації хромофорів, утворені хромофорними молекулами асоціати перешкоджають орієнтації молекул допantu в електричному полі коронного розряду і це призводить до погіршення нелінійно-оптичних властивостей таких полімерних систем.

4-ий розділ присвячений хімічному модифікуванню кверцетину з метою підвищення НЛО властивостей, шляхом введення до його складу сульфогрупи і дослідженню фізико-хімічних і нелінійно-оптичних властивостей полімерних композитних матеріалів створених на його основі. Показано, що за рахунок хімічного модифікуванню кверцетину шляхом введення сульфонової групи в положення С8 хромофору, молекули допantu існують переважно у вигляді іонної форми. Така модифікація приводить до збільшення молекулярних нелінійно-оптичних властивостей хромофору, а отже й макроскопічних НЛО властивостей полімерних матеріалів, за рахунок збільшення асиметрії молекул хромофору і асоціації іонів допantu. Встановлено концентраційна залежність значення макроскопічної сприйнятливості $\chi(2)$ від вмісту допantu, з максимумом допantu 50 мас. % .

У **5-му розділі** досліджені основні експлуатаційні характеристики, отриманих раніше ПКМ плівок, такі як фотостабільність, адгезія до субстрату, фізико-механічні властивості отриманих плівок і їх фунгістатична стійкість

Академічна доброчесність

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

По дисертаційній роботі можна зробити наступні зауваження:

1. В роботі цілком обґрунтовано дисертантом порівнюються властивості і результати фізико-хімічних і нелінійно-оптичних властивостей нанокompозитів допованих кверцетином, фізетином і модифікованим сульфогрупою кварцетином, отриманих різними методами. Однак, при вивченні цих властивостей відсутні

порівняння з властивостями вихідної епоксидної композиції, що дало би змогу більш аргументовано пояснити вплив того чи іншого допанта на НЛО властивості кінцевого нанокompозиту.

2. Пов'язане з попереднім пунктом запитання. Чи не варто було виконати порівняння НЛО властивостей нанокompозитів наповнених модифікованим сульфогрупою кварцетином з такими ж властивостями нанокompозитів допованих просто кварцетином.. Тобто наявність порівняльних досліджень НЛО властивостей композитів, що містять кварцетин, з одержаними НЛО характеристиками синтезованих нанокompозитів, наповнених модифікованим сульфогрупою кварцетином дозволить дисертанту більш вагомо оцінити одержані результати досліджень.

3. Чим можна пояснити низьку температуру склування всіх досліджуваних здобувачем полімерних нанокompозитів, одержаних на основі епоксидної матриці ДГЕБА і твердника ДЕТА? Відомо, що температура склування епоксидних матриць набагато вища.

4. В роботі недостатньо досліджено вплив природи твердника на фізико-хімічні властивості отриманих полімерних нанокompозитів, оскільки використовувався тільки один твердник ДЕТА, було б доцільно поспробувати інші твердники.

5. У роботі з фізико-механічних властивостей досліджено тільки адгезію до скляного субстрату, інші фізико-механічні властивості полімерних нанокompозитів були досліджені недостатньо

6. В дисертації, на жаль, зустрічаються невдалі вислови, граматичні та технічні помилки. Зокрема, на стор.123 є вислів “підвергались”, потрібно писати “піддавалися”, на стор.125 - “вище сказане” натомість має бути “вище зазначене”, на стор.129 зустрічається вислів ”по крайній мірі”, натомість потрібно “принаймні ”.

Однак, зроблені зауваження не торкаються основного змісту і загальної високої оцінки дисертації Воронкіна Андрія Анатолійовича.

ВИСНОВОК

Дисертаційна робота Воронкіна 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, яка полягає в одержанні та дослідженні полімерних нанокompозитів на основі епоксидного полімеру наповненого хромофорами флавонольного типу, які б мали регульований комплекс фізико-хімічних, оптичних і нелінійно-оптичних властивостей і встановлення закономірності впливу концентрації наповненого на НЛО активність полімерних нанокompозитів. 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 наукового ступеня доктора філософії за спеціальністю 161 – Хімічні технології та інженерія.

Офіційний опонент

Заступник директора з наукової роботи

Інститут хімії високомолекулярних сполук

НАН України,

к.х.н., с.н.с.

18.11.2020

Підпис к.х.н., с.н.с. Мишака В.Д засвідчую

Учений секретар ІХВС НАН України

к.х.н.



Мишак В.Д



Будзінська В.Л.