

67-72-23/2
15.03.18р.

ВІДЗИВ ОФІЦІЙНОГО ОПОНЕНТА

на дисертаційну роботу Дончака Володимира Андрійовича

“Синтез, властивості та застосування амфіфільних олігомерів на основі піромелітової кислоти”,

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

Дисертаційна робота Дончака Володимира Андрійовича присвячена розробці стратегії синтезу та одержанню нових амфіфільних реакційноздатних, поліфункційних, біодеградабельних олігомерів з функційними групами різної природи – похідних піромелітової кислоти, дослідженню їх структури і властивостей та шляхів використання для створення нових поколінь нанорозмірних засобів доставки лікарських препаратів, активних латексів, поліфункційних епоксидних смол, субмікронних рН-чутливих частинок на основі хітозану, модифікаторів твердих поверхонь з метою надання їм специфічних властивостей тощо.

Актуальність обраної дисертантом теми не викликає жодних сумнівів – створення нового класу амфіфільних реакційноздатних олігопероксидів, в тому числі, типу «gemini», а також біодеградабельних сурфактантів на основі піромелітової кислоти, які можуть бути використані як нанорозмірні контейнери доставки лікарських препаратів, активні латекси, поліфункційні епоксидні смоли, субмікронні рН-чутливі сенсори на основі хітозану, модифікатори твердих поверхонь, є нагальною та важливою.

Ця робота є частиною фундаментальних досліджень, які проводяться на кафедрі органічної хімії Інституту хімії і хімічних технологій Національного університету "Львівська політехніка" і є складовою частиною проектів, які виконувалися в рамках держбюджетних науково-

дослідних робіт: “Розробка методів синтезу функціональних мономерів та ініціаторів для створення компатибілізуючих систем композиційних матеріалів” (1998-1999 р.р., № держ. реєстрації 0198U002339); “Розробка методів синтезу поверхнево-активних пероксидів та мономерів для створення компатибілізуючих систем композиційних матеріалів” (2000-2001 р.р., № держ. реєстрації 0100U000521); “Синтез нових поверхнево-активних мономерів і макромерів – ініціаторів з регульованою реакційною здатністю для модифікації полімерів, вивчення їх властивостей та розробка методів добування на основі доступної сировини” (2002-2003 р.р., № держ. реєстрації 0102U001190); “Синтез нових пероксидовмісних гетерофункціональних реагентів для модифікації міжфазних поверхонь полімерних колоїдних систем” (2004-2006 р.р., № держ. реєстрації 0104U0025318); ДБ/“Сахарид” “Синтез мономерів та ініціаторів – похідних сахаридів для одержання біосумісних та біодеградабельних полімерів” (2007-2009 р.р., № держ. реєстрації 0107U001107); ДБ/“Протеїн” „Мономери – похідні природних сполук і полімери на їх основі для експрес-діагностики і лікування протеїнопатії” (2010-2012 р.р., № держ.реєстрації 0110U001099); ДБ/МТН “Теоретичні засади синтезу нових поліфункціональних реагентів для конструювання магніто-, термочутливих носіїв лікарських субстанцій та біополімерів” (2013-2015 р.р., № держ.реєстрації 0113U001352); ДБ/МПК “Нові біологічно активні мінерал-полімерні композиції для кісткової пластики та пункційної вертебропластики” (2016-2017 р.р., № держреєстрації 0116U004137).

Наукова новизна дисертації В.О. Дончака полягає в тому, що ним створено новий напрямок у хімії високомолекулярних сполук – синтез амфіфільних поліконденсаційних гетерофункційних олігомерів із застосуванням як реагента піромелітового ангідриду.

Олігомери здатні утворювати ієрархії самовпорядкованих міцелярних структур, які придатні для доставки лікарських препаратів у клітини живих організмів та формувати реакційноздатні наношири на міжфазних поверхнях для створення біоспецифічних полімерних систем та нанокомпозитів.

В роботі детально, із застосуванням сучасних методів, досліджено структуру та властивості функціоналізованих олігомерів.

Автором вперше розроблені методи синтезу гетерофункційних амфіфільних олігопероксидів «gemini» типу.

Практичним доробком дисертаційної роботи можна вважати її вклад у розвиток сучасних технологій виробництва нових пероксидованих наповнювачів для одержання біодеградабельних композитних матеріалів на основі промислових полімерів модифікацією поверхні зерен крохмалю олігопероксидами.

Автором розроблений метод іммобілізації синтезованих олігопероксидів на поверхні карбонових нанотрубок, що дозволяє покращити механічні властивості полімерних нанокомпозитів на їх основі.

Встановлена здатність міцел і міцелярних агрегатів, сформованих новими олігомерами з фрагментами вищих аліфатичних спиртів або холестеролу, солюбілізувати у водному середовищі такі ліпофільні речовини, як розчинники, різноманітні барвники, олії, а також протираковий препарат – куркумін. Це дає підставу розглядати одержані амфіфільні олігомери як перспективні матеріали для створення засобів транспортування водонерозчинних терапевтичних препаратів у клітини, для розробки нових методик визначення концентрації холестеролу в біологічних рідинах, для використання в біотехнології, фармації, медицині та ветеринарії.

Дисертація має традиційну структуру, складається із «Вступу», 8 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 докторських дисертацій в галузі хімічних наук, зокрема в хімії високомолекулярних сполук.

Достовірність і обґрунтованість наукових результатів представленої роботи забезпечені використанням комплексу сучасних методів і методик досліджень: рефрактометрія, UV-Vis, флуоресцентна спектроскопія, трансмісійна ІЧ спектроскопія, в тому числі, з Фур'є перетворенням, ^1H та ^{13}C ПМР спектроскопія, скануюча електронна мікроскопія, тонкошарова та гель-проникаюча хроматографія, термогравіметрія, диференційно-скануюча калориметрія, визначення термо-механічних характеристик, мас-спектрометрія, метод динамічного світлорозсіювання (DLS), вимірювання ζ -потенціалу методами електрофорезу та лазерної Доплер велосиметрії, рН-метричне титрування, визначення концентрації холестеролу за методикою Amplex $^{\circledR}$ Red Kit, визначення поверхневого натягу методом Дю Нуї, фотоколориметрія, нефелометрія, атомно-силова мікроскопія, визначення енергетичних характеристик поверхонь методом двох рідин.

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 піромелітової кислоти, та її використання в полімерній хімії.

У **другому розділі** наводиться характеристика вихідних речовин, методики синтезу та методи дослідження одержаних олігомерів.

Третій розділ присвячений розробці наукових і практичних основ синтезу нових амфифільних олігомерів на основі піромелітової кислоти з гідрофільними фрагментами поліетиленгліколів та ліпофільними – вищих аліфатичних спиртів або холестеролу.

У четвертому розділі описані методи синтезу нових поверхнево-активних олігомерів на основі тетрахлорангідриду піромелітової кислоти та поліетиленгліколів, з пероксидними функційними групами різної природи.

П'ятий розділ присвячено розробці методів одержання нових поверхнево-активних олігопероксидів типу “gemini” з пероксидними групами різної природи та карбоксильними групами на основі піромелітового діангідриду та поліетиленгліколів.

У шостому розділі досліджено колоїдно-хімічні властивості синтезованих олігомерів.

Сьомий розділ присвячений розробці методу одержання нового поліфункційного олігомеру з пероксидними, карбоксильними та епоксидними функційними групами, який може виступати активним компонентом епокси-олігоестеракрилатних сумішей.

У восьмому розділі показана можливість модифікації крохмалю олігопероксидами з хлорангідридними групами. Розроблено також метод модифікації волокон регенованої целюлози пероксидними олігомерами з карбоксильними групами.

Дисертацію оформлено охайно, із застосуванням сучасних технічних засобів.

Є деякі зауваження і запитання до дисертаційної роботи:

1. В науковій новизні роботи вказано в пункті 5, що „досліджено поверхневу активність, ініціюючі, емульгуючі властивості та термічну стійкість синтезованих олігопероксидів.” В чому полягає новизна?

2. При взаємодії ПМДА з МПЕГ утворюються два продукти м- і п-діестери, чи розділяли їх? Або ж використовували далі суміш?
3. На стор.98 (табл.3.2) наведені молекулярні маси олігомерів, де M_w менша за M_n .
4. На рис.4.2 ЯМР спектру не ідентифіковані сигнали при 1.02 та 2.51 м.ч., а на рис.4.4 – при 2.50 м.ч.
5. При інтерпретації ІЧ-спектра (рис.5.1) допущено неточність - в табл. 5.2 вказано положення сигналу коливання ОН-групи 3450 cm^{-1} (на спектрі інше значення).
6. Чому пероксид лаурилу обрано як ініціатор в суспензійній полімеризації стирену (конверсія стирену в його присутності за 6 год. полімеризації складає 9%)?
7. У розділі 7.1.1 описаний синтез олігомеру з епоксидними і карбоксильними групами в присутності різних каталізаторів. Чи доцільно використання такої кількості каталізаторів - до 40% мол. (стор. 258, табл.7.1)?
8. Яка природа взаємодії карбоксильних груп при формуванні зшитої структури на основі епокси-олігомерної суміші (с.267)?
9. В табл.8.7 наведені значення температури та питомої ентальпії кристалізації нанокомпозитів на основі модифікованих і вихідних вуглецевих нанотрубок і стверджується, що модифіковані нанотрубки характеризуються вищими показниками. Незрозуміло, яка значна різниця між 187°C і 188°C і т.п.?
10. Чим можна пояснити різницю профілів поверхні ПЕТ з прищепленим декстраном і олігомером та без декстрану (проміжний профіль) рис.8.22, с. 319?

З деяких недоліків даної дисертаційної роботи слід також відмітити:

1. На рис. 4.1, 4.3, 4.6, 5.6, 5.7 відсутня цифрова шкала, що утруднює віднесення сигналів на спектрах.
2. У переліку публікацій автора зустрічаються статті в одному номері журналу (3, 7 та 24, 25).

В цілому, оцінюючи дисертацію Дончака Володимира Андрійовича “ Синтез, властивості та застосування амфифільних олігомерів на основі піромелітової кислоти”, 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 обґрунтовано. 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 86 наукових працях (з них 33 статті, 14 – у наукових фахових виданнях України, 4 – у наукових фахових виданнях України, які включені до міжнародних наукометричних баз 6- у наукових фахових періодичних виданнях інших держав, 9 – в інших наукових виданнях; 53 тезах доповідей на вітчизняних і міжнародних конференціях та симпозіумах. За матеріалами дисертаційної роботи отримано 1 патент та 2 авторських свідоцтва на винаходи, що підтверджує серйозність проведених досліджень.

Публікації і автореферат об’єктивно і в достатній мірі відображають зміст дисертаційної роботи.

Вважаю, що дисертаційна робота Дончака Володимира Андрійовича “ Синтез, властивості та застосування амфіфільних олігомерів на основі піромелітової кислоти”, за актуальністю теми та обсягом виконаних досліджень, новизною одержаних результатів, їх теоретичним та практичним значенням, ступенем обґрунтованості наукових положень повністю відповідає вимогам до докторських дисертацій, визначених «Порядком присудження наукових ступенів» (пп. 9, 10, 12, 13), затвердженим постановою Кабінету Міністрів України № 567 від 24 липня 2013 р. із змінами, внесеними згідно з Постановою КМУ № 656 від 19.08.2015, №1159 від 30.12.2015 р. та №567 від 27.07.2016 р.), а її автор, Дончак Володимир Андрійович, заслуговує присудження наукового ступеня доктора хімічних наук за спеціальністю 02.00.06 – хімія високомолекулярних сполук.

Офіційний опонент –
завідувачка кафедри хімії високо-
молекулярних сполук Київського
національного університету імені
Тараса Шевченка,
доктор хімічних наук, професор

I. O. Savchenko

I.O. Савченко



I. O. Savchenko
03.