Облікова картка дисертації

I. Загальні відомості

Державний обліковий номер: 0521U101498

Особливі позначки: відкрита

Дата реєстрації: 30-05-2021

Статус: Захищена

Реквізити наказу МОН / наказу закладу:

II. Відомості про здобувача

Власне Прізвище Ім'я По-батькові:

1. Бойко Віталій Петрович

2. Boiko Vitalii P.

Кваліфікація: к. х. н., 02.00.06

Ідентифікатор ORCID ID: Не застосовується

Вид дисертації: доктор наук

Аспірантура/Докторантура: ні

Шифр наукової спеціальності: 02.00.06

Назва наукової спеціальності: Хімія високомолекулярних сполук

Галузь / галузі знань: Не застосовується

Освітньо-наукова програма зі спеціальності: Не застосовується

Дата захисту: 13-05-2021

Спеціальність за освітою: Технологія основного органічного синтезу та синтетичного каучука

Місце роботи здобувача: Інститут хімії високомолекулярних сполук Національної академії наук України

Код за ЄДРПОУ: 05417041

Місцезнаходження: Харківське шосе, буд. 48, м. Київ, 02160, Україна

Форма власності:

Сфера управління: Національна академія наук України

Ідентифікатор ROR: Не застосовується

III. Відомості про організацію, де відбувся захист

Шифр спеціалізованої вченої ради (разової спеціалізованої вченої ради): Д 08.078.03

Повне найменування юридичної особи: Державний вищий навчальний заклад "Український державний хіміко-технологічний університет"

Код за ЄДРПОУ: 02070758

Місцезнаходження: просп. Гагаріна, буд. 8, м. Дніпро, Дніпровський р-н., Дніпропетровська обл., 49005, Україна

Форма власності:

Сфера управління: Міністерство освіти і науки України

Ідентифікатор ROR: Не застосовується

IV. Відомості про підприємство, установу, організацію, в якій було виконано дисертацію

Повне найменування юридичної особи: Інститут хімії високомолекулярних сполук Національної академії наук України

Код за ЄДРПОУ: 05417041

Місцезнаходження: Харківське шосе, буд. 48, м. Київ, 02160, Україна

Форма власності:

Сфера управління: Національна академія наук України

Ідентифікатор ROR: Не застосовується

V. Відомості про дисертацію

Мова дисертації:

Коди тематичних рубрик: 31.25

Тема дисертації:

1. Роль розчинника в ініціюванні радикальної полімеризації дієнів під дією пероксиду водню

2. The role of solvent in the initiation of the radical polymerization of dienes under the action of hydrogen peroxide

Реферат/анотація:

1. Дисертація присвячена дослідженню ролі розчинника в радикальній полімеризації дієнів під дією пероксиду водню. Проведено широкі дослідження кінетики полімеризації в різних типах розчинників і визначення порядків реакції полімеризації по мономеру та ініціатору. Використання методу множинної кореляції до експериментальних результатів щодо кінетики полімеризації дало можливість знайти рівняння багатопараметрової кореляції, яке встановило кількісну залежність параметрів полімеризації від властивостей розчинників. Використання мічених 14С спиртів показало, що розчинники є компонентами ініціювальної системи і входять до складу олігомера. Проаналізовано літературні дані по реакції ініціювання в системі, що вивчається, які привели до висновку про неадекватність існуючих поглядів на цей процес.

Методами визначення розподілу за типами функціональності та хімічного аналізу гідроксильних груп в олігомерах із залученням термохімічних та квантово-хімічних розрахунків встановлено, що первинні радикали утворюються при узгодженому розпаді двох зв'язків в потрійному комплексі [мономер□□□ініціатор (ПВ)□□□розчинник (ІПС)], а не через розпад молекули пероксиду водню або її комплексу з розчинником. Дані кінетичного ацетилювання гідроксильних груп та реакції уретаноутворення показали, що гідроксильні групи в олігомерах нееквівалентні. Олігодієни, отримані в різних спиртах, показують різну реакційну здатність в реакціях ацетилювання та в реакції уретаноутворення через наявність фрагментів спиртів, в яких гідроксильні групи показують різну схильність до комплексоутворення по водневих зв'язках. Шляхом аналізу літературних та власних даних із залученням модельних розрахунків зроблено висновок, що обрив макрорадикалів відбувається не їх рекомбінацією, а шляхом передачі ланцюга на ініціатор пероксид водню з утворенням кінцевої гідроксильної групи. Запропонована нова схема радикальної полімеризації дієнів в розчинах спиртів під дією пероксиду водню, яка враховує вказані механізми ініціювання та обриву ланцюга.

2. The dissertation is devoted to the study of the role of solvent in the radical polymerization of dienes under the influence of hydrogen peroxide (HP). A systematic study of the polymerization kinetics in various types of solvents and the processing of its results on the basis of the principle of linearity of free energies by multiple correlation analysis established the dependence of the initial polymerization rate on the characteristics of the solvents. This dependence is described by a four-parameter equation that characterizes the influence of solvent parameters, the most important of which was the electrophilic solvation of ET according to Reichardt. This parameter characterizes the ability of a solvent molecule to interact with a hydrogen peroxide molecule, in which the oxygen atom of the peroxide bond is the electron donor. The determination of the polymerization orders by the monomer and the initiator showed that the orders of magnitudes exceed the values for ideal radical polymerization. This indicates the formation of complexes between the components of the polymerization system. The use of alcohols labeled with carbon 14C as solvents shows that their fragments are included into oligomers. The label functionality was 0.5, regardless of the alcohol used, monomer conversion and molecular weight of the oligomers. This indicates that alcohols are included at the initiation stage. In the range of molecular weights of about 2000, the total functionality in the oligomers obtained in solutions of primary alcohols was close to 2, and in a solution of isopropyl alcohol (IPA) – to 1.5. If we take into account that tertiary hydroxyl groups are not determined by the acetylation method, then these results are consistent with the idea that the total functionality, taking into account the label, is 2 in the oligomer obtained in IPA solution. The nonequivalence of hydroxyl groups in oligodienes was demonstrated by spectral methods, as well as the reactivity of hydroxyl groups in acetylation and urethane formation reactions. The decomposition of the HP-IPA complexes proposed by different researchers is not realized under polymerization conditions. The only way to generate radicals proceeding with negative enthalpy is the decomposition of the ternary monomer-initiator-solvent complex [butadiene□□□HP□□□IPA]. The coordinated decomposition of this complex in two bonds gives two hydroxyl-containing radicals and water: $HOCH_2CH=CHCH_2^{\bullet} + (CH_3)_2C^{\bullet}OH + H_2O$. When using IPA, one of the radicals contains a tertiary hydroxyl group. The formation of such a complex is confirmed by quantum chemical calculations, which showed that the formation of the complex proceeds with positive energy relative to the sum of the energies of the individual components of the system. Kinetic calculations performed using published data for reaction rate constants of individual polymerization stages taking into account chain transfer reactions were performed. They showed that chain termination is carried out through chain transfer by a macroradical to the HP initiator. In this case, a terminal hydroxyl group and a hydroxyl radical in the oligomer are formed. It is this radical that transfers the chain to the polymer with the formation of tri- and polyfunctional molecules. The use of all the results presented allowed us to propose a new scheme for the radical polymerization of dienes in alcohol solutions under the action of HP. Its fundamental difference from the previously proposed schemes lies in the method of generating primary radicals through the decomposition of the ternary complex [monomer□□□initiator□□□solvent], which involves the inclusion of alcohol hydroxyl-containing fragments into the oligomers. Another difference is the way of chain termination, which is carried out by transferring the chain by a macroradical to the HP. The inclusion of solvent fragments into the oligomer at the initiation stage was also established when using labeled 14C acetone as a solvent. In this case,

the label functionality was 0.18-0.20 what is explained by decomposition of primary acetonyl radicals.

Державний реєстраційний номер ДіР:

Пріоритетний напрям розвитку науки і техніки:

Стратегічний пріоритетний напрям інноваційної діяльності:

Підсумки дослідження:

Публікації:

Наукова (науково-технічна) продукція:

Соціально-економічна спрямованість:

Охоронні документи на ОПІВ:

Впровадження результатів дисертації:

Зв'язок з науковими темами:

VI. Відомості про наукового керівника/керівників (консультанта)

Власне Прізвище Ім'я По-батькові:

1. Лебедєв Євген Вікторович
2. Lebediev Yevhen V.

Кваліфікація: д. х. н., 02.00.06

Ідентифікатор ORCID ID: Не застосовується

Додаткова інформація:

Повне найменування юридичної особи:

Код за ЄДРПОУ:

Місцезнаходження:

Форма власності:

Сфера управління:

Ідентифікатор ROR: Не застосовується

Власне Прізвище Ім'я По-батькові:

1. Лебедєв Євген Вікторович
2. Lebediev Yevhen V.

Кваліфікація: д. х. н., 02.00.06

Ідентифікатор ORCID ID: Не застосовується

Додаткова інформація:

Повне найменування юридичної особи:

Код за ЄДРПОУ:

Місцезнаходження:

Форма власності:

Сфера управління:

Ідентифікатор ROR: Не застосовується

VII. Відомості про офіційних опонентів та рецензентів

Офіційні опоненти

Власне Прізвище Ім'я По-батькові:

1. Токарев Віктор Сергійович
2. Tokarev Viktor S.

Кваліфікація: д. х. н., 02.00.06

Ідентифікатор ORCID ID: Не застосовується

Додаткова інформація:

Повне найменування юридичної особи:

Код за ЄДРПОУ:

Місцезнаходження:

Форма власності:

Сфера управління:

Ідентифікатор ROR: Не застосовується

Власне Прізвище Ім'я По-батькові:

1. Крамаренко Віктор Юрійович
2. Kramarenko Viktor Yu.

Кваліфікація: д. х. н., 02.00.06

Ідентифікатор ORCID ID: Не застосовується

Додаткова інформація:

Повне найменування юридичної особи:

Код за ЄДРПОУ:

Місцезнаходження:

Форма власності:

Сфера управління:

Ідентифікатор ROR: Не застосовується

Власне Прізвище Ім'я По-батькові:

1. Овчаров Валерій Іванович

2. Ovcharov Valerii I.

Кваліфікація: д. т. н., 05.17.06

Ідентифікатор ORCID ID: Не застосовується

Додаткова інформація:

Повне найменування юридичної особи:

Код за ЄДРПОУ:

Місцезнаходження:

Форма власності:

Сфера управління:

Ідентифікатор ROR: Не застосовується

Рецензенти

VIII. Заключні відомості

Власне Прізвище Ім'я По-батькові голови ради	Просяник Олександр Васильович
Власне Прізвище Ім'я По-батькові головуючого на засіданні	Просяник Олександр Васильович
Відповідальний за підготовку облікових документів	
Реєстратор	
Керівник відділу УкрІНТЕІ, що є відповідальним за реєстрацію наукової діяльності	Юрченко Т.А.