

ВІДГУК

офіційного опонента на дисертацію Гриценка Олександра Миколайовича «**Наукові основи одержання композиційних металонаповнених кополімерів полівінілпіролідону та їх гідрогелів**», представлену на здобуття наукового ступеня доктора технічних наук за спеціальністю 05.17.06 – технологія полімерних і композиційних матеріалів

Актуальність теми дисертації. Кополімери полівінілпіролідону (ПВП) з 2-гідроксіетилметакрилатом (ГЕМА) та їх гідрогелі на даний час є одними з найбільш перспективних представників рідкоструктурованих гідрофільних полімерів. Здатність до набрякання, сорбції низькомолекулярних речовин, в т.ч. лікарських форм, проникність для рідин та газів забезпечують таким матеріалам широкий спектр використання у різних галузях науки та техніки. Властивості гідрогелів значно розширюються внаслідок їх наповнення металами різної природи. Зацікавленість композиційними гідрогелями, наповненими металами, обумовлена виявленням електропровідності, магнітної сприйнятності та їх поєднанням з властивостями полімерної матриці. Металонаповнені гідрогелі набувають здатності проявляти специфічні електричні властивості, які можуть змінюватись залежно від вмісту вологи, тиску, температури, рН середовища, вмісту низькомолекулярних речовин, що відкриває принципово нові можливості їх використання.

Розроблення нових металонаповнених композиційних гідрогельних матеріалів, а також високопродуктивних технологій виготовлення виробів на їх основі є на сьогодні актуальним питанням, оскільки клас металогідрогелів відкриває перспективу їхнього використання у різних галузях – медицині, електротехніці, електроніці, приладобудуванні тощо.

Аналізуючи роботи вітчизняних та зарубіжних вчених в даному напрямку, можна з впевненістю стверджувати, що робота, представлена Гриценком О. М., відповідає рівню світових досліджень. Тому жодного сумніву щодо актуальності та наукової новизни не виникає.

Важливим є той факт, що дана робота виконувалась відповідно з науковим напрямком кафедри хімічної технології переробки пластмас НУ «Львівська політехніка» в межах науково-дослідних робіт (номери держреєстрації 0110U001113; 0115U004224; 0110U006172; 0107U004836; 0106U002687), що додатково свідчить про її актуальність.

Метою роботи є створення наукових основ технологій одержання металонаповнених кополімерів полівінілпіролідону та композиційних гідрогелевих матеріалів спеціального призначення на їх основі.

Ступінь обґрунтованості наукових положень, висновків і рекомендацій. Наукова новизна та наукові положення, викладені у дисертаційній роботі, є достатньо аргументованими і у повному обсязі підтверджені експериментальними і теоретичними дослідженнями. Беззаперечним доказом достовірності наукових положень і висновків є узгодження результатів досліджень з загальновідомими науковими положеннями та між собою, а також позитивні результати дослідно-

промислових випробувань. Обґрунтованість та вірогідність наукових результатів забезпечується застосуванням сучасних фізико-хімічних методів аналізу: скануюча електронна мікроскопія, фотоколориметрія, інфрачервона спектроскопія, включаючи ІЧ з Фур'є перетворенням, метод ядерного магнітного резонансу, рентгено-структурний, термогравіметричний, диференційний термічний та динамічний механічний термічний аналізи тощо.

Наукова новизна роботи полягає у тому, що здобувачем вперше здійснено теоретичне обґрунтування та експериментальне опрацювання нових технологій одержання матеріалів на основі металонаповнених ПВП-ГЕМА кополімерів і гідрогелевих композитів на їх основі.

Важливими і фундаментальними є результати встановлення закономірностей кополімеризації ГЕМА з ПВП у присутності дисперсних металічних наповнювачів, яка відбувається за кімнатної температури на повітрі. Вперше встановлено вплив природи та вмісту дисперсного металу-наповнювача на формування структури кополімерів ПВП та зв'язок структурних характеристик з фізико-механічними, теплофізичними та електричними властивостями, які можна регулювати в широких межах залежно від природи та вмісту металічного наповнювача, складу вихідної композиції та методу полімеризації. Встановлено залежність електропровідності від різних чинників: вологості, температури, навантаження, рН середовища, вмісту низькомолекулярних речовин.

Процес хімічного відновлення металів в полімерній сітці на основі ПВП-ГЕМА кополімерів використано для розроблення технології формування композитів і гідрогелів, які характеризуються високою електропровідністю із значно меншим вмістом металу ніж у випадку полімеризаційного наповнення дисперсними порошками металів.

Автором розвинуто теоретичні аспекти процесу полімеризації з одночасним відновленням металів, що було покладено в основу створення енергозберігаючої технології одержання металонаповнених ПВП-ГЕМА кополімерів та їх гідрогелів. Вперше поєднано хімічне відновлення металів і полімеризацію ГЕМА-ПВП композицій за участі ініціувальної системи пероксид бензоїлу – сульфат феруму (II), що дало можливість, завдяки екзотермічним ефектам полімеризації, здійснювати процес відновлення в реакційній системі без попереднього нагрівання.

Значна частина наукових тверджень і результатів отримана вперше і вносить значний вклад у розвиток хімії та технології переробки полімерних композиційних матеріалів.

Практичне значення результатів дисертації. Основним практичним досягненням, на мою думку, є розроблені основи нових технологій одержання матеріалів на основі металонаповнених ГЕМА-ПВП композитів і їх гідрогелів методами полімеризаційного наповнення дисперсними металевими порошками, хімічного відновлення металів у полімерній матриці та полімеризації з одночасним хімічним відновленням металів.

Кополімери, наповнені міддю та графітом, успішно випробувані у відділі інструментально-лабораторного контролю Державної екологічної інспекції у

Львівській області як матеріали елементів давачів вологості сипких матеріалів.

У лабораторних та промислових умовах (ТзОВ «Галвокс», м. Львів) здійснені випробування розробленої технології та обладнання для відцентрового формування, виготовлені дослідні зразки гідрогелевих плівок, які підтвердили їх високу технологічність. У хірургічному відділенні Львівської клінічної лікарні ПАТ «Українська залізниця» здійснено дослідну апробацію сорбційноздатних магнітогідрогелевих плівок (на основі самарій-кобальтового наповнювача) та встановлена можливість їх використання як магнітофорів для місцевої магнітотерапії.

Магнітогідрогелеві плівки, насичені розчином-перетворювачем іржі, випробувані на ТзОВ «ЛАМЕЛА» (м. Новояворівськ) та рекомендовані для впровадження як високоефективні матеріали для очищення металевих поверхонь формувального оснащення від корозії.

Сріблонापовнені плівки, одержані за розробленою технологією полімеризації з одночасним відновленням металу, пройшли випробування у хірургічному відділенні Львівської клінічної лікарні ПАТ «Українська залізниця» як матеріали для консервативного лікування трофічних виразок під час варикозної хвороби та атеросклерозі судин нижніх кінцівок.

Отримані автором теоретичні, технологічні положення та методичні розробки впроваджено і використовуються в навчальному процесі кафедри хімічної технології переробки пластмас НУ «Львівська політехніка» під час виконання магістерських кваліфікаційних робіт.

Практичне значення роботи і запропонованих технічних рішень підтверджена патентами України, актами промислових та клінічних випробувань і впроваджень.

Повнота викладення результатів в опублікованих матеріалах повністю відповідає вимогам до докторських дисертацій: 46 друкованих праць, з них 22 статті у наукових фахових періодичних виданнях України та іноземних держав (з них 5 внесені до наукометричних баз даних), 5 публікацій у виданнях інших держав та інших наукових виданнях; 7 патентів України (з них 3 на винахід), 12 тез доповідей на вітчизняних і міжнародних конференціях

Структура та обсяг дисертації. Дисертаційна робота за обсягом та структурою відповідає існуючим вимогам. Дисертація складається зі вступу, шести розділів, висновків, списку використаних джерел літератури (459 найменувань) та додатків. Робота викладена на 289 сторінках основного тексту при загальному обсязі 464 сторінки.

У **вступі** обґрунтовано актуальність теми дисертаційної роботи, сформульовано мету і завдання досліджень, відображено наукову новизну і практичне значення отриманих результатів, наведено відомості про апробацію результатів роботи та публікації, визначено особистий внесок здобувача під час виконання роботи.

У **першому розділі** на основі детального аналізу науково-технічної та патентної літератури вітчизняних та зарубіжних дослідників представлено особливості одержання, структури, властивостей та використання металонаповнених полімерів у т.ч. і полімерних гідрогелів. Здійснено огляд

відомих методів створення полімерних металонаповнених композитів залежно від типу полімерної матриці та способів одержання частинок металу-наповнювача. Здобувачем професійно виконано огляд літератури, що дозволило чітко сформулювати мету, обґрунтувати напрямки та завдання досліджень дисертаційної роботи, а також запропонувати найбільш оптимальні способи їх розв'язання.

Слід відмітити, що список використаних джерел достатньо різноманітний, містить вагому частину посилань на сучасні джерела наукової літератури останніх 5...10 років за темою дисертації, повністю відображає напрямок дослідження.

У **другому розділі** наведена характеристика вихідних матеріалів, які використовувались в роботі. Представлені методики одержання металонаповнених композитів на основі ПВП-ГЕМА кополімерів, дослідження кінетичних параметрів полімеризації, структури та фізико-механічних, теплофізичних, хімічних, електричних, магнітних властивостей композитів, математичної обробки результатів досліджень, а також інструментальних методів досліджень. Використані в роботі методики та їх кількість свідчать про високу кваліфікацію здобувача та намагання одержати максимальний об'єм експериментальних даних за мінімальних витрат часу і матеріальних ресурсів.

У **третьому розділі** детально розглянуто закономірності одержання, формування структури та властивості кополімерів ПВП, наповнених дисперсними порошками металів та сплавів різної природи. Цікавими, на мій погляд, одержані матеріали є тим, що відзначаються синергізмом властивостей, тобто поєднують у собі характеристики як гідрогелів, так і металів.

Заслужують на увагу встановлені кінетичні закономірності полімеризації ПВП-ГЕМА композицій, наповнених металевими дисперсними наповнювачами різної природи в присутності і без додаткових ініціаторів, які дозволили виявити високу реакційну здатність системи ПВП-ГЕМА-метал, а також обґрунтувати основні технологічні параметри синтезу ПВП-ГЕМА кополімерів за кімнатної температури, без попереднього очищення від кисню. Встановлено, що реакційна здатність наповнених композицій корелює з електрохімічним потенціалом металу-наповнювача, причому, доведено перебіг полімеризації від поверхні частинки наповнювача в об'єм.

Експериментально доведено утворення прищепленого ПВП-ГЕМА кополімеру. Значна увага в розділі присвячена дослідженню впливу складу вихідної композиції, природи та вмісту металу, вмісту та природи розчинника на формування структури металонаповнених кополімерів ПВП, яку характеризували молекулярною масою міжвузлового фрагмента ланцюга, ефективністю та ступінню прищеплення, складом кополімеру. Встановлено, що кисень повітря практично не впливає на ефективність та ступінь прищеплення ПВП, що значно спрощує технологію процесу синтезу без використання додаткових стадій вакуумування та насичення композиції аргонном.

Важливими /як з наукової, так і практичної точки зору є вивчення електропровідності синтезованих металонаповнених полімерів, яка, як показали результати досліджень є чутливою до зміни температури, навантаження,

вологи, рН середовища та вмісту розчинених у воді низькомолекулярних речовин, що може бути використано у давачах електровимірювальних приладів.

Автором, використовуючи результати досліджень, обґрунтовані основні технологічні параметри переробки металонаповнених ПВП-ГЕМА композицій методом заливання, сконструйована багатогніздна литтєва форма, спроектована проста технологічна схема. На основі експериментальних даних вибраний склад вихідної реакційної суміші та технологічні параметри виготовлення матеріалу для давачів вологомірів. Представлені результати випробування розробленого матеріалу на можливість його використання як давача для дистанційного неперервного контролю вологості ґрунту, що підтверджено актом випробувань (відділ інструментально-лабораторного контролю Державної екологічної Інспекції у Львівській області).

Слід відзначити, що в цьому розділі для отримання результатів широко використовувалися сучасні методи аналізу та розрахунків.

Четвертий розділ присвячений дослідженню технологічних особливостей формування відцентровим методом плівкових та листових гідрогелевих матеріалів, наповнених порошками металів.

На основі аналізу технологічних характеристик ПВП-ГЕМА композицій та особливостей методу переробки полімерів відцентровим формуванням, в даному розділі автор пропонує використання відцентрового методу для переробки ПВП-ГЕМА композицій у плівкові вироби. З цією метою сконструйовано лабораторну відцентрову установку, обґрунтовані основні технологічні параметри відцентрового формування гідрогелевих плівок та спроектовано технологічну схему переробки ПВП-ГЕМА композицій у плівкові вироби, які мають підвищену однорідність та малу різнотовщинність.

Важливим з практичної точки зору, на мій погляд, є те, що розроблена технологія дає можливість одержувати плівкові матеріали з заданою товщиною, на основі композицій з різною в'язкістю, наповнених, багат шарових, армованих підкладками різної природи.

Детально вивчено вплив кінетичних, геометричних та реологічних чинників на процеси розшарування наповнювача за товщиною плівки. На основі результатів виконаних досліджень автором обґрунтовані способи одержання плівок з підвищеною якістю поверхонь та рівномірним розподілом наповнювача в об'ємі – використання комбінованого наповнення та додаткової стадії форполімеризації з поетапним підвищенням частоти обертів форми.

Полімеризаційним наповненням самарій-кобальтовим порошковим феромагнетиком на основі ПВП-ГЕМА кополімерів одержані сорбційноздатні композиційні гідрогелеві магнітні плівкові вироби, які, залежно від вмісту наповнювача, після намагнічування, характеризуються широким інтервалом коерцитивної сили та індукції магнітного поля на полюсах.

В розділі 4 наводяться результати випробувань розроблених магнітних матеріалів на можливість їх використання як магнітофорів для місцевої магнітотерапії (хірургічне відділення Львівської клінічної лікарні ПАТ «Українська залізниця») та магнітних плівок, призначених для очищення сталевих поверхонь від корозії (ТЗОВ "ЛАМЕЛА", м.Новояворівськ).

У п'ятому розділі досліджено можливість одержання металонаповнених ПВП-ГЕМА кополімерів методом хімічного відновлення металів в сітці полімеру. Процес одержання металонаповнених ПВП-ГЕМА композитів автор поділив на дві частини: 1) одержання пористої полімерної матриці; 2) наповнення матриці хімічним відновленням металів у полімерній сітці.

З цією метою в першій частині здійснені дослідження, спрямовані на встановлення складу вихідної композиції та природи ініціювальної системи, які забезпечили одержання полімерної матриці з необхідними структурою, фізико-механічними, хімічними та технологічними властивостями. Завдяки отриманим експериментальним даним доведено, що поєднання пористої структури, сорбційної здатності до води та розчинених у ній низькомолекулярних речовин, хімічної стійкості до розчинників, кислот та лугів обумовлює використання ПВП-ГЕМА кополімерів як матриць для хімічного відновлення металів.

У межах другого етапу встановлені закономірності хімічного відновлення таких металів як Ni, Cu та Ag. Експериментально доведено, що стадії почергового витримування плівок, одержаних відцентровим формуванням, у розчинах окисника та відновника можна об'єднати, і здійснювати насичення кополімерів розчином окисник-відновник з наступним відновленням з підвищенням температури, що значно покращує якість реакційного наповнення колоїдним металом.

Результати дослідження закономірностей відновлення металів з водних розчинів автор використав для обґрунтування оптимальних режимів відновлення металів у сітці полімеру та одержання композитів з високою електропровідністю і, що найбільш важливо – із значно меншою кількістю металу ніж у випадку використання дисперсних порошків металів.

У шостому розділі наведено результати розроблення принципово нового методу одержання металонаповнених полімерних гідрогелевих матеріалів відновленням частинок металу на стадії синтезу полімеру. На мою думку розроблений метод є привабливим як з практичної, так і з наукової точки зору через те, що дає можливість отримати частинки наповнювача нано- та мікророзмірів, досягнути кращого, рівномірного їх розподілу та одержати композиційні матеріали з ізотропними властивостями. Можу стверджувати, що приведений автором механізм такого модифікування є реальним, заслуговує на увагу і подальшого вивчення.

Значна увага у розділі 6 приділена встановленню впливу складу вихідної композиції, вмісту розчинника, початкової температури полімеризації, концентрації окисника та відновника на час настання гель-ефекту й максимальної температури екзотерії. Виявлено, що температура, до якої нагрівається реакційне середовище в присутності пероксиду бензоїлу за початкової температури полімеризації 50 °С, може становити 110 - 120 °С і є технологічно не вигідною, але достатньою для перебігу хімічної реакції відновлення металу. Використання комплексного ініціатора із сульфату заліза (II) та пероксиду бензоїлу дозволяє полімеризацію ГЕМА-ПВП композицій за кімнатної температури з необхідним для реакції відновлення тепловиділенням, що забезпечило хімічне відновлення колоїдних нікелю, міді та срібла.

На основі отриманих результатів автором обґрунтовані оптимальні технологічні режими відновлення металів одночасно під час формування полімерної матриці. Слід відзначити, що це питання дуже важливе з практичної сторони, але є надзвичайно складним з теоретичної.

Теоретичні основи одержання металонаповнених гідрогелів методом полімеризації з одночасним відновленням були використані автором для розроблення технології їх формування, яка відрізняється простотою під час впровадження у виробництво і не потребує складного апаратного оформлення. Однією з переваг методу є мінімальна кількість відходів та відсутність стадії утилізації або рекуперації розчинів окисника та відновника.

Одержана у дослідній лабораторії ТЗОВ «ГАЛВОКС» (м.Львів) за розробленими стадіями та режимами технологічного процесу експериментальна партія сорбційноздатних композиційних сріблоразповнених плівкових гідрогелевих матеріалів впроваджена на базі хірургічного відділення Львівської клінічної лікарні ПАТ «Українська залізниця» як матеріал для комплексного застосування у лікуванні трофічних виразок нижніх кінцівок.

Висновки дисертації є ґрунтовними і базуються на результатах, одержаних здобувачем особисто, та висвітлюють наукову новизну і практичне значення роботи.

У додатках автор наводить технологічні умови та методики очищення вихідних речовин, результати ІЧ спектроскопічних, термометричних та медико-біологічних досліджень, акти виробничих випробувань та впровадження одержаних у роботі результатів, тимчасовий технологічний регламент на виготовлення експериментальної партії металонаповнених плівок, список опублікованих праць за темою дисертації.

Оформлення роботи відповідає вимогам основних положень Департаменту атестації кадрів Міністерства освіти та науки України. Матеріал представлено з використанням сучасної термінології хімії та технології переробки полімерів. Рисунки, схеми та таблиці у повній мірі доповнюють текстовий матеріал.

Автореферат здобувача передає зміст основних наукових положень, практичне значення та висновки роботи. Дисертаційна робота та автореферат оформлені згідно з вимогами, які стосуються докторських дисертацій в Україні.

Окремі зауваження до дисертації:

1. У роботі природа взаємодії, а саме фізична, між поверхнею металонаповнювача та полімерною матрицею підтверджується на основі характеру набрякання наповнених ПВП-ГЕМА кополімерів, впливу наповнення на структурні параметри сітки та фізико-механічні властивості, а також за СЕМ-фотографіями зламів зразків. Можливо, додаткову інформацію до характеру взаємодії можна було б отримати за допомогою ТГ та ДТА.

2. З метою характеристики макроструктури металонаповнених ПВП-ГЕМА композитів представлено СЕМ-фотографії зразків, наповнених порошком цинку. Вважаю, що для порівняння впливу природи металу на формування макроструктури полімерів доцільно надати фото зразків із іншими металами.

3. Здобувачем спроектовано багатогніздну литеву форму, хоча, напевно, більш універсальною і зручною була б одногніздна форма.

4. Якщо при виготовленні плівкових виробів методом відцентрового формування автор використовує композиції з температурою полімеризації близькою до кімнатної, то не зовсім зрозуміло наявність камери нагріву форми?

5. На зображенні спроектованої технологічної схеми відцентрового формування відсутні завершальні стадії переробки.

Наведені зауваження та побажання мають рекомендаційний характер і не знижують наукової та практичної значимості дисертаційної роботи. Дисертація є вагомим внеском у розвиток теоретичних основ та технологій одержання композиційних металонаповнених полімерів із спеціальними властивостями та виробів на їх основі.

В цілому дисертаційна робота Гриценка О. М. є комплексним науковим дослідженням, яке виконано на високому науковому рівні із використанням сучасних методів досліджень. За об'ємом експериментів, здійснених особисто автором, їх науковою новизною та практичною цінністю, обґрунтованістю одержаних результатів, їх достовірністю можна зробити висновок про високий науковий рівень дисертанта.

Публікації за матеріалами дисертації та автореферат в повній мірі відображають основний зміст роботи.

Висновок. Дисертаційна робота Гриценка Олександра Миколайовича «Наукові основи одержання композиційних металонаповнених кополімерів полівінілпіролідону та їх гідрогелів» є важливим науковим дослідженням, яке вирішує актуальну науково-прикладну проблему у хімії та технології полімерів – створення наукових основ та розроблення практичних методів одержання нових матеріалів на основі металонаповнених кополімерів полівінілпіролідону та композиційних гідрогелевих матеріалів спеціального призначення.

За актуальністю, науковою новизною отриманих результатів, їх достовірністю та практичною значимістю робота відповідає вимогам пп. 9, 10, 12 «Порядку присудження наукових ступенів», затвердженого Постановою Кабінету міністрів України №567 від 24 липня 2013р., а її автор – Гриценко Олександр Миколайович заслуговує присудження йому наукового ступеня доктора технічних наук за спеціальністю 05.17.06 – технологія полімерних і композиційних матеріалів

Офіційний опонент,
завідувач кафедри обладнання і
технології харчових виробництв
ДВНЗ «Український державний
хіміко-технологічний університет»
доктор технічних наук, професор

О. П. Науменко

Підпис
Резюме

завершено
сенсор



О.В.Охтіва