

ВІДГУК

офіційного опонента на дисертаційну роботу ПОХМУРСЬКОЇ АННИ ВОЛОДИМИРІВНИ «Розроблення основ технології наповнення кополімерів полівінілпіролідону хімічно осадженими металами», яку подану на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю 05.17.06 – технологія полімерних та композиційних матеріалів

Актуальність теми дисертаційної роботи.

Застосування полімерних композиційних матеріалів обумовлює прогрес в багатьох галузях науки та техніки. Зацікавленість металонаповненими полімерами і їх поширення у різних галузях є наслідком наявності прояву синергетичних ефектів властивостей полімерної матриці та металу-наповнювача. При цьому особливої уваги заслуговують металонаповнені матеріали на основі полімерних гідрогелів. Наповнення гідрогелів частинками металів різної природи надає їм нові властивості, наприклад, електричні, магнітні, каталітичні, бактерицидні, антифунгальні і, відповідно, сприяє розширенню галузей використання, основними з яких є медицина, біотехнологія, хімічна інженерія, приладобудування тощо. З огляду на це, в галузі технології полімерних і композиційних матеріалів актуальною проблемою є розроблення металонаповнених гідрогелевих композитів з унікальними властивостями та продуктивних методів їх синтезу. Це, безумовно, сприяє створенню нових вискоєфективних технологій одержання металонаповнених гідрофільних полімерів і гідрогелів на їх основі. Завдяки своїм властивостям – еластичності, міцності, пористості, сорбційній здатності щодо низькомолекулярних речовин, перспективними в даному напрямку є металонаповнені гідрогелеві матеріали на основі кополімерів полівінілпіролідону (ПВП) з 2-гідроксіетилметакрилатом (ГЕМА), синтез та дослідження яких вже тривалий час здійснюється на кафедрі хімічної технології переробки пластмас Національного університету «Львівська політехніка».

Тому вважаю, що тема дисертаційної роботи Похмурської А. В, присвячена

розробленню основ технології наповнення кополімерів полівінілпіролідону хімічно осадженими металами є, безсумнівно, актуальною. Також треба відзначити, що в роботі пропонується метод, який не описано в літературі і є перспективним у галузі технології полімерних та композиційних матеріалів.

Підтвердженням актуальності досліджень, описаних у даній роботі, є виконання дисертаційної роботи відповідно до наукового напрямку кафедри хімічної технології переробки пластмас «Теоретичні і прикладні аспекти одержання, модифікування, суміщення і переробки функціоналізованих (ко)полімерів, полімерних (нано)композитів, гідрогелів; розроблення технологій одержання виробів (литтєвих, конструкційних, ізоляційних, оптичних, плівкових, мембран, імплантатів, лікарських форм, клейових, адгезивів, синтетичних волокон, тканин і технологічних рідин) зі спеціальними властивостями» та в рамках науково-дослідних робіт: «Створення технології одержання конструкційних дисперснонаповнених полімерних (нано)композитів», «Наукові основи синтезу нових полімерних гідрогелевих (нано)композитів спеціального призначення», Гранта Президента України докторам наук для здійснення наукових досліджень «Розроблення перспективних технологій формування високоефективних гідрогелевих пов'язок медичного призначення», у яких авторка дисертації приймала безпосередню участь і була однією із виконавців.

Ступінь обґрунтованості і достовірності наукових досліджень, висновків та рекомендацій .

Основні наукові положення, висновки та рекомендації в роботі обґрунтовані в достатній мірі.

Достовірність та надійність результатів досліджень та висновків, одержаних здобувачем, не викликають сумнівів чи зауважень та базуються на великому обсязі експериментальних даних, отриманих за допомогою комплексу сучасних методів досліджень (рентгено-структурний, термогравіметричний, диференційний термічний, волюмометричний, термометричний та седиментаційний аналізи, скануюча електронна мікроскопія, інфрачервона спектроскопія, включаючи ІЧ з Фур'є перетворенням) та їх статистичній обробці з використанням сучасних програм.

Наукова новизна отриманих результатів дисертаційної роботи полягає в тому, що одержано цілий ряд нових наукових результатів, які в повній мірі обґрунтовують фізико-хімічні основи одержання нових композиційних металонаповнених гідрогелевих композитів на основі кополімерів ПВП з ГЕМА методом полімеризації з одночасним відновленням йонів Ni^{2+} , Cu^{2+} та Ag^+ .

В роботі вперше встановлено закономірності одержання металонаповнених кополімерів ПВП з ГЕМА під час кополімеризації в присутності пероксиду бензоїлу (ПБ) за початкової температури $50^{\circ}C$, екзотермічний ефект якої забезпечує одночасне хімічне відновлення йонів металів.

Також вперше виявлено, що під час кополімеризації ПВП з ГЕМА за використання системи ПБ/ $FeSO_4$ досягається температура екзотермії $70-85^{\circ}C$, яка забезпечує умови відновлення йонів Ni^{2+} , Cu^{2+} та Ag^+ за початкової температури $20-25^{\circ}C$.

Вперше встановлено прояв синергетичного ефекту впливу процесів синтезу полімерної матриці та осадження металу-наповнювача на формування структури одержаних металонаповнених композитів та їх властивості. Показано, що під час одночасного здійснення процесів полімеризації та відновлення йонів металів, осаджуються частинки $Me(0)$, розмір яких, залежно від технологічного режиму синтезу та природи ОВС, знаходиться в межах $100-500$ нм.

Практичне значення отриманих результатів полягає в тому, що представлена в роботі нова енергоощадна технологія одержання металонаповнених гідрогелів на основі кополімерів ПВП з ГЕМА може бути безпосередньо використана під час виготовлення конкурентоздатних матеріалів з унікальним комплексом властивостей.

Конкретні практичні приклади реалізації проведених досліджень:

1. Згідно розробленого тимчасового технологічного регламенту на ТзОВ «Галвокс» (м. Львів) одержано експериментальну партію $Ni(0)$ - та $Ag(0)$ -наповнених ПВП-пр-пГЕМА кополімерів та плівкових гідрогелевих матеріалів на їх основі.

2. У ході досліджень, що були проведені у лабораторії Відділу хімії окислювальних процесів Відділення фізико-хімії горючих копалин Інституту

фізико-органічної хімії і вуглехімії ім. Л. М. Литвиненка НАН України, виявлено каталітичну активність нікель-наповнених композитів на основі кополімерів ПВП з ГЕМА, зокрема, у процесі гідролізу борогідриду натрію, що підтверджено актом випробувань.

3. На кафедрі мікробіології Львівського національного медичного університету імені Данила Галицького виконані медико-біологічні дослідження одержаних срібло-наповнених композитів на основі кополімерів ПВП з ГЕМА, завдяки яким встановлено, що плівкові вироби на їх основі проявляють бактерицидні та антифунгальні властивості.

4. Важливим також є те, що результати виконаних досліджень впроваджені у навчальний процес підготовки студентів за спеціальністю 161 «Хімічні технології та інженерія» (спеціалізація «Хімічні технології переробки полімерних та композиційних матеріалів») у НУ «Львівська політехніка».

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

Повнота викладення основних наукових положень, висновків та рекомендацій дисертації в опублікованих працях.

Наукові результати дисертаційної роботи та її основні положення достатньо висвітлені та апробовані на всеукраїнських і міжнародних наукових конференціях. Основні положення дисертації відображені у 27-ми друкованих працях, серед яких: 6 статей у фахових виданнях України (з яких 5 статей у виданнях України, які включено до міжнародних наукометричних баз даних); 1 розділ у англійській монографії; 2 патенти України на корисну модель, 18 тез доповідей на міжнародних і вітчизняних конференціях.

Автореферат і опубліковані у наукових виданнях праці повністю відображають зміст дисертаційного дослідження, наукову новизну та основні його результати. Зміст автореферату та основних положень дисертаційної роботи Похмурської А. В. ідентичні та оформлені згідно до вимог МОН України.

Аналіз змісту дисертаційної роботи.

Дисертаційна робота складається зі вступу, 5-ти розділів, висновків, списку

використаних джерел літератури та додатків. Робота викладена на 128-ми сторінках основного тексту, містить 82 рисунки, 15 таблиць, 260 посилань на роботи вітчизняних та світових авторів, 10 додатків. Загальний обсяг дисертації, включаючи анотацію, таблиці, ілюстрації, список літературних джерел та додатки – 250 сторінок.

Анотація дає загальну коротку характеристику дисертації, виконана двома мовами та за змістом і об'ємом відповідає сучасним вимогам.

У *вступі* обґрунтовано актуальність теми дисертаційної роботи, сформульовано мету і завдання, відображено її зв'язок з науковими темами, особистий внесок здобувача, висвітлено наукову новизну та практичну цінність одержаних результатів. Подано відомості про апробацію основних наукових положень роботи і характер наукових публікацій, наведено дані щодо структури та обсягу дисертації, а також відзначено особистий внесок авторки.

Перший розділ дисертації присвячений критичному аналізу стану проблеми та публікацій за темою дослідження. Наведені сучасні уявлення про основні принципи створення композиційних гідрогелів. На основі порівняння найбільш поширених полімерних матриць, які використовують для синтезу металонаповнених гідрогелів на даний час, показані переваги та перспективність використання для наповнення металами гідрогелів на основі кополімерів ПВП з ГЕМА. Представлено характеристику сучасних методів одержання металонаповнених гідрогелів, проаналізовано їх переваги, недоліки та обґрунтовано доцільність здійснення додаткових досліджень, направлених на підвищення їх технологічності, ефективності та економічності. На підставі огляду сучасної науково-технічної літератури визначено та обґрунтовано мету та завдання дисертаційної роботи.

У *другому розділі* представлено характеристику основних речовин, які використовувались у роботі, описано методики проведення експериментів, одержання та дослідження зразків синтезованих матеріалів, обробки отриманих результатів. Слід відзначити, що для повного розкриття теми дисертаційної роботи та вирішення поставлених завдань, дисертантка використала 16 різноманітних методик досліджень.

У *третьому розділі* представлені результати досліджень технологічних особливостей одержання металонаповнених гідрогелів. Аргументовано вибір металів-наповнювачів для створення композиційних кополімерів ПВП з ГЕМА та гідрогелів на їх основі методом полімеризації з одночасним осадженням металів. Віскозиметричними дослідженнями розчинів ПВП в присутності мономеру та солей металів-учасників окисно-відновного процесу підтверджено комплексоутворення в системі ПВП/ Me^{n+} /ГЕМА. Показано, що присутність такої взаємодії забезпечує фіксацію йонів металів у полімерній матриці з наступною стабілізацією частинок металу, підвищення швидкості реакції відновлення під час полімеризації, рівномірний розподіл осаджених частинок $Me(0)$ в об'ємі гідрогелевого композиту.

На прикладі нікелю та міді досліджено кінетичні параметри реакції відновлення йонів металів в об'ємі розчину залежно від складу окисно-відновної системи, температури та рН. Досліджено залежність структурних характеристик одержаних порошків нікелю та міді від умов процесу відновлення їх йонів. Термометричним методом досліджені кінетичні параметри гель-ефекту кополімеризації ПВП з ГЕМА з одночасним осадженням частинок металів залежно від складу полімер-мономерної композиції, природи ініціювальної системи, вмісту розчинника, початкової температури полімеризації та концентрації прекурсорів відновлення. Встановлено, що композиції з ініціювальною системою $PB/FeSO_4$ відзначаються високою реакційною здатністю і можуть отверджуватись на повітрі за кімнатної температури протягом 10 – 40 хв з максимальною температурою екзотермії 70-100 °С, яка є достатньою для перебігу хімічної реакції відновлення Ni^{2+} , Cu^{2+} та Ag^+ . Показано, що запропонований метод одержання металонаповнених гідрогелів забезпечує осадження частинок металів без попереднього нагрівання полімер-мономерної композиції.

На основі отриманих експериментальних даних та результатів оптимізації складу реакційної композиції обґрунтовані оптимальні умови хімічного відновлення йонів нікелю, міді та срібла як наповнювачів кополімерів ПВП з ГЕМА.

У *четвертому розділі* встановлено синергізм впливу процесів полімеризації і хімічного відновлення йонів металів на формування структури металонаповнених композиційних матеріалів на основі кополімерів ПВП з ГЕМА. Методами ІЧ спектроскопії, ТГ та ДТА підтверджено перебіг прищепленої полімеризації ГЕМА на ПВП з утворенням сітчастого кополімеру. Досліджені структурні параметри полімерної сітки залежно від складу полімер-мономерної композиції, вмісту окисника в окисно-відновній системі та початкової температури полімеризації. За допомогою СЕМ та ЕДА досліджено вплив умов полімеризації та відновлення на структуру частинок осаджуваних металів-наповнювачів. На основі отриманих експериментальних даних обґрунтовані оптимальні умови одержання композитів методом полімеризації з одночасним хімічним відновленням йонів металів та одержані композиційні металонаповнені матеріали, які відзначаються гомогенністю структури та монодисперсністю відновлених частинок металу.

Встановлено вплив складу полімер-мономерної композиції, природи та вмісту металу-наповнювача, умов проведення реакції відновлення йонів металів на фізико-механічні, сорбційні, електричні та магнітні характеристики металонаповнених кополімерів ПВП з ГЕМА та гідрогелів на їх основі.

У *5 розділі* дисертації вперше запропоновано і розроблено принципово нову технологію одержання металонаповнених гідрогелів на основі методу полімеризації з одночасним відновленням йонів металу. Особливістю розробленого методу є використання екзотермії процесу полімеризації для забезпечення необхідних температурних умов реакції відновлення. Представлена принципова технологічна схема одержання металонаповнених кополімерів та гідрогелів. На основі експериментальних досліджень розроблено тимчасовий технологічний регламент одержання композиційних гідрогелевих плівок відцентровим формуванням.

У відповідності до розробленого тимчасового технологічного регламенту одержано експериментальну партію композитів і досліджено їхні каталітичні, бактерицидні та антифунгальні властивості. Представлені результати підтверджено наведеними у додатках відповідними актами дослідно-промислової

апробації технологічного процесу формування, випробування та впровадження гідрогелевих плівкових виробів на основі металонаповнених кополімерів ПВП з ГЕМА.

В *додатках* до роботи подано технологічні умови та методики очищення вихідних речовин, розроблений тимчасовий технологічний регламент, акти випробувань та впровадження розробленої технології, представлено розроблене обладнання та оснащення.

Дискусійні положення та зауваження до роботи. Серед зауважень слід зазначити наступне:

1. В роботі запропоновано для одержання виробів на основі металонаповнених гідрогелів використання методів відцентрового формування та заливання у форму, однак, в огляді літератури відсутні відомості про методи, які використовуються на даний час.

2. Кількість використаних джерел інформації під час написання огляду літератури, на мою думку, є надмірною.

3. Методика седиментаційного аналізу (розділ 2.2.2) на мою думку представлена не в повній мірі. Подано методику обробки отриманих результатів, а як їх отримано – не зовсім зрозуміло.

4. Треба звернути увагу, що при позначенні різних температурних параметрів в третьому розділі спочатку використано розмірність у Кельвінах та потім температуру позначають в градусах Цельсію, це призвело до того, що на стор.85 дисертаційної роботи в тексті зазначається температура відновлення в градусах Цельсію, а в таблиці 3.1 розмірність температури є K , а значення відповідають градусам Цельсію.

5. При вивченні впливу вмісту ПВП на кінетичні закономірності реакції відновлення Ni^{2+} , у випадку $pH=7,5$ спостерігаються екстремальні залежності. Але не пояснюється причина цьому явищу. Цікавим було б почути припущення щодо цього.

6. На стор. 97 дисертаційної роботи зазначається, що мінімальний розмір частинок було одержано при вмісті в реакційному середовищі 50 г/л полівінілпіролідону, тоді як за даними, наведеними рис. 3.15, мінімальний розмір

спостерігається при 100 г/л.

7. В розділі 3 застосовано оптимізацію при використанні симплекс-градкових планів. На мою думку хід розрахунків можна було надати в додатках, а в розділі навести кінцеві результати та рівняння.

Також, можливо, було би доречним з практичної точки зору, в рамках цієї роботи, здійснити прогнозування властивостей одержаних композитів залежно від складу вихідної композиції? Оскільки вміст ПВП у вихідній композиції чинить різносторонній вплив на властивості, наприклад, зменшує міцнісні та підвищує сорбційні. Водночас і міцність, і сорбційна здатність є важливими експлуатаційними характеристиками гідрогелевих матеріалів.

8. Однією із завершальних стадій технологічного процесу одержання виробів на основі металонаповнених гідрогелів є стадія промивання, яка полягає у витримуванні готових виробів протягом доби за кімнатної температури у дистильованій воді та наступного промивання етанолом. Водночас, сріблоразповнені плівкові вироби планується використовувати у медичній галузі. Чи забезпечить запропонована стадія належне приготування виробу для медичного застосування?

9. У розділі 5 поряд з представленими результатами дослідження каталітичної активності нікель-наповнених гідрогелевих композитів приведена методика експерименту, яку, на мою думку, слід було подати у розділі 2.

10. В тексті дисертації мають місце окремі стилістичні, орфографічні та друкарські помилки, неточності в написанні рівнянь хімічних реакцій.

Загальний висновок по дисертаційній роботі щодо її відповідності встановленим вимогам.

Дисертаційна робота Похмурської Анни Володимирівни «Розроблення основ технології наповнення кополімерів полівінілпіролідону хімічно осадженими металами» є багатоплановою, самостійною, завершеною науково-дослідною працею, що має наукову новизну, практичну та теоретичну цінність. Здобувачем вирішене важливе науково-прикладне завдання в галузі технології полімерних та композиційних матеріалів – розроблення основ нової енергоощадної технології одержання металонаповнених гідрофільних полімерів

та гідрогелів на їх основі з комплексом унікальних властивостей. Вище викладені зауваження, які не мають принципового значення та не зменшують наукового рівня дослідження, не знижують загальної позитивної оцінки.

Вважаю, що за сукупністю ознак, зокрема актуальності теми, новизною, практичному значенню, науковому рівню, об'єму виконаних експериментальних досліджень і одержаних результатів, кількістю публікацій дана дисертаційна робота повністю відповідає вимогам п.п. 9, 11, 12, «Порядку присудження наукових ступенів і присвоєння вчених звань», затвердженого постановою Кабінету Міністрів України від 24.07.2013р., №567, а її автор Похмурська Анна Володимирівна заслуговує на присудження наукового ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю 05.17.06 – технологія полімерних та композиційних матеріалів.

Офіційний опонент:

професор кафедри технологій палив,
полімерних та поліграфічних матеріалів
ДВНЗ «Український державний хіміко-
технологічний університет» (м. Дніпро)
доктор технічних наук, професор
Ващенко Юрій Миколайович

Підпис Ю. М. Ващенко засвідчую

Вчений секретар ДВНЗ УДХТ



Руднева Л.Л.