

## ВІДГУК

офіційного опонента на дисертацію Похмурської Анни Володимирівни  
**«Розроблення основ технології наповнення кополімерів  
полівінілпіролідону хімічно осадженими металами»**, представлену на  
здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю  
05.17.06 – технологія полімерних і композиційних матеріалів

### **Актуальність теми дисертації.**

Вдосконалення методів синтезу та структури композиційних металонаповнених полімерних матеріалів головним чином залежить від вибору та вдалого поєднання природи металу-наповнювача та типу полімерної матриці. Особлива увага дослідників прикута на сьогоднішній день до металонаповнених композитів на основі гідрофільних просторово зшитих полімерів та їх гідрогелів. Даний напрямок полімерної хімії є одним з сучасних та перспективних, оскільки поєднання властивостей полімерної гідрогелевої матриці та металу-наповнювача забезпечує одержання нових матеріалів з унікальними властивостями – флуоресцентних, оптичних, каталітичних, струмопровідних, магнітосприйнятливих, бактерицидних, які мають здатність прогнозовано змінюватися під дією різних чинників, наприклад, температури, рН середовища, навантаження, вмісту вологи та низькомолекулярних речовин.

Однією з найбільш перспективних груп високогідрофільних селективносорбційноздатних матеріалів, які крім високих міцності та пружності характеризуються біотолерантністю і тромборезистивністю, є гідрогелеві матеріали на основі кополімерів полівінілпіролідону (ПВП), зокрема з 2-гідроксіетилметакрилатом (ГЕМА). Наповнення кополімерів ПВП з ГЕМА частинками металів забезпечує появу унікальних властивостей та значно розширює можливості їх застосування в біотехнології та медицині як різного роду біосенсорів, пов'язок для лікування ран та опіків, магнітокерованих та термочутливих носіїв ліків цілеспрямованого транспортування і пролонгованого виділення лікарських засобів, деталей мікроелектроніки, в оптиці та оптоелектроніці, у хімічному каталізі та у інших галузях.

Однак, під час синтезу металонаповнених кополімерів ПВП з ГЕМА та гідрогелів на їх основі виникає проблема у виборі оптимального методу

наповнення. Існуючі методи є, як мінімум, двостадійними, тривалими в часі, супроводжуються перевитратою реагентів, не забезпечують одержання матеріалів з однорідною структурою та ізотропними властивостями.

Дослідження в даній області відкривають перспективні напрямки пошуку нових ефективних технологій одержання металонаповнених гідрогелів з можливістю прогнозованого керування їх структури та властивостей. У зв'язку з цим тема дисертаційної роботи Похмурської А. В. є актуальною як з практичної, так і з наукової точки зору.

Важливим є той факт, що дана робота виконувалась відповідно з науковим напрямком кафедри хімічної технології переробки пластмас НУ «Львівська політехніка» і в межах науково-дослідних робіт: «Створення технології одержання конструкційних дисперсонаповнених полімерних (нано)композитів» (№ держреєстрації 0116U004410), «Наукові основи синтезу нових полімерних гідрогелевих (нано)композитів спеціального призначення» (№ держреєстрації 0117U004452) та Гранта Президента України докторам наук для здійснення наукових досліджень Ф84/206-2019 «Розроблення перспективних технологій формування високоефективних гідрогелевих пов'язок медичного призначення» (№ держреєстрації 0119U103388), у яких автор дисертації приймала безпосередню участь і була однією із виконавців, що додатково свідчить про її актуальність.

**Метою роботи** є розроблення основ технології наповнення кополімерів ПВП з ГЕМА хімічно осадженими металами з одночасним утворенням металічної поверхні під час полімеризації.

**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. Обґрунтованість та вірогідність наукових результатів забезпечується застосуванням сучасних фізико-хімічних методів аналізу: рентгено-структурного, термогравіметричного, диференційного термічного, волюмометричного, термометричного та седиментаційного, скануючої електронної мікроскопії, інфрачервоної спектроскопії, включаючи ІЧ з Фур'є перетворенням тощо.



**Наукова новизна роботи** полягає у тому, що здобувачем вперше розроблено фізико-хімічні основи одержання нових композиційних металонаповнених гідрогелевих композитів на основі кополімерів ПВП з ГЕМА методом полімеризації з одночасним відновленням іонів  $Ni^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$  та  $Ag^+$ . Важливими є результати встановлення закономірностей одержання металонаповнених кополімерів ПВП з ГЕМА під час кополімеризації в присутності пероксиду бензоїлу (ПБ) за початкової температури  $50\text{ }^{\circ}C$ , екзотермічний ефект якої забезпечує одночасне хімічне відновлення іонів металів. Вперше виявлено, що під час кополімеризації ПВП з ГЕМА за використання системи ПБ/ $FeSO_4$  досягається температура екзотермії  $70-85\text{ }^{\circ}C$ , яка забезпечує умови відновлення іонів  $Ni^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$  та  $Ag^+$  за початкової температури  $20-25\text{ }^{\circ}C$ .

**Практичне значення результатів дисертації.** Основним практичним досягненням, на мою думку, є розроблені основи нової енергоощадної технології одержання композиційних нікель-, мідь- та сріблоразповнених кополімерів ПВП з ГЕМА і їх гідрогелів методом полімеризації з одночасним осадженням металу за кімнатної температури.

Одержані за встановленими технологічними режимами матеріали, характеризуються унікальним комплексом властивостей. Поєднання полімерної та металічної фази забезпечує широкий діапазон сорбційних, міцнісних та пружних характеристик у набряклому і твердому станах, надає їм електропровідності та магнітної сприйнятливості з невеликими значеннями коерцитивної сили.

Розроблено технологічну схему синтезу металонаповнених гідрогелів, розраховані коефіцієнти технологічних втрат по стадіях технологічного процесу та норми витрат сировини.

Згідно розробленого тимчасового технологічного регламенту одержано експериментальну партію  $Ni(0)$ - та  $Ag(0)$ -наповнених ПВП-ГЕМА кополімерів та плівкових гідрогелевих матеріалів на їх основі.

У ході досліджень, виявлено каталітичну активність нікель-наповнених композитів, зокрема, у процесі гідролізу борогідриду натрію. Медико-біологічні дослідження срібло-наповнених композитів підтвердили їх бактерицидні та антифунгальні властивості.

Практичне значення роботи і запропонованих технічних рішень підтверджена двома патентами України на корисну модель, актами промислових випробувань і впроваджень.

**Повнота викладення результатів в опублікованих матеріалах** відповідає вимогам до кандидатських дисертацій: 27 друкованих праць, 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 англomовній монографії; 2 патенти України на корисну модель, 18 тез доповідей на міжнародних і вітчизняних конференціях.

**Структура та обсяг дисертації.** Дисертаційна робота за обсягом та структурою відповідає існуючим вимогам. Дисертація складається зі вступу, п'яти розділів, висновків, списку використаних джерел літератури (260 найменувань) та додатків. Робота викладена на 128-ми сторінках основного тексту при загальному обсязі у 250 сторінок.

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** подано критичний аналіз літературних джерел, присвячених дослідженням у галузі синтезу та використання композиційних металонаповнених гідрофільних полімерів та гідрогелів на їх основі. 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 обґрунтовано мету та завдання дисертаційної роботи.

Слід відмітити, що список використаних джерел достатньо різноманітний,



містить більшу частину посилань на джерела наукової літератури 2018-2019 рр. за темою дисертації, повністю відображає напрямок дослідження. Подано посилання на публікації автора, що свідчить про повноту опублікування роботи.

У другому розділі представлено основні характеристики вихідних речовин, які використовували у дослідженнях, описані методики синтезу металонаповнених гідрогелів, здійснення експериментів та обробки одержаних результатів. Використані у роботі методики та їх кількість свідчать про високу кваліфікацію здобувача.

У третьому розділі відображено результати досліджень технологічних особливостей одержання металонаповнених гідрогелів. Аргументовано вибір металів-наповнювачів для створення композиційних кополімерів ПВП-пр-пГЕМА та гідрогелів на їх основі методом полімеризації з одночасним осадженням металів. Враховуючи електропровідні, магнітні, бактерицидні та антифунгальні властивості, для наповнення кополімерів вибрані метали Ni(0), Cu(0) та Ag(0).

Віскозиметричними дослідженнями розчинів ПВП у присутності мономеру та солей металів-учасників окисно-відновного процесу підтверджено комплексоутворення в системі ПВП/Me<sup>n+</sup>/ГЕМА. 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.

Термометричним методом досліджені кінетичні параметри гель-ефекту кополімеризації ПВП з ГЕМА з одночасним осадженням частинок металів залежно від складу полімер-мономерної композиції, природи ініціуювальної системи, вмісту розчинника, початкової температури полімеризації та концентрації прекурсорів відновлення.

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

У четвертому розділі встановлено взаємний вплив процесів полімеризації

і хімічного відновлення йонів металів на формування структури та властивості металонаповнених композиційних матеріалів на основі ПВП-ГЕМА кополімерів.

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.

Представлено результати дослідження фізико-механічних, сорбційних, електричних та магнітних характеристик композитів, залежно від умов їх одержання, природи та вмісту металу-наповнювача, складу полімер-мономерної композиції.

**П'ятий розділ** присвячено розробленню технології одержання композиційних металогідрогелів методом хімічного осадження металів під час полімеризації. Особливістю розробленого методу є використання екзотермії полімеризації для забезпечення необхідних температурних умов реакції відновлення. Спроектовано обладнання та оснащення для одержання металонаповнених гідрогелів методом заливання та відцентровим формуванням. Розроблено принципову технологічну схему одержання виробів на основі ПВП-ГЕМА гідрогелів. На основі експериментальних досліджень розроблено тимчасовий технологічний регламент одержання композиційних нікельнаповнених гідрогелевих плівок відцентровим формуванням.

Використовуючи розроблену технологію у дослідній лабораторії ТзОВ «Галвокс» (м. Львів) здійснено виготовлення експериментальної партії композиційних Ni(0)- та Ag(0)-наповнених гідрогелевих матеріалів та плівкових виробів на їх основі.



У лабораторії Відділу хімії окислювальних процесів Відділення ФХГК ІнФОВ ім. Л. М. Литвиненка НАН України виконано випробування матеріалу на основі нікель-наповненого ПВП-ГЕМА кополімеру та встановлено його ефективність у процесі каталітичного гідролізу борогідриду натрію.

В лабораторних умовах кафедри мікробіології Львівського національного медичного університету імені Данила Галицького виконані медико-біологічні дослідження одержаних сріблоразповнених композитів та встановлено, що гідрогелеві плівки на їх основі проявляють бактерицидні та антифунгальні властивості.

**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, тимчасовий технологічний регламент на виготовлення експериментальної партії металонаповнених плівок, результати медико-біологічних досліджень, акти виробничих випробувань та впровадження одержаних у роботі результатів, 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 полімерних матеріалів. 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 кандидатських дисертацій в Україні.

Зауваження до дисертації:

1. В огляді літературних джерел недостатня кількість посилань на дослідження вітчизняних вчених. Можливо це пов'язано з новизною тематики дисертаційної роботи?

2. В розділі 2, на мою думку, необхідно було представити методику медико-біологічних випробувань.

3. В методиці седиментаційного аналізу присутня велика кількість формул, однак відсутні одиниці вимірювання величин, що ускладнює її відтворюваність.

4. Чому для відновлення йонів металів використовували саме представлені у роботі окисники? Чи проводились попередньо дослідження з іншими окисниками?

5. В роботі під час пояснення процесу формування структури композиційних гідрогелів та впливу складу вихідної композиції на властивості одержаних композитів згадується, що під час гідратації не прищеплена частина ПВП вимивається, однак результати дослідження ефективності та ступеня прищеплення ПВП не приводяться.

6. У недостатній мірі опрацьовані результати рентгенографічних досліджень металонаповнених гідрогелевих композитів. Ідентифіковані лише піки, характерні нуль-валентним металам. Чи ви робили спроби встановити за які кристалічні структури відповідають інші піки?

7. В розробленій технології виготовлення композиційних металонаповнених плівок під час опису завершальної стадії «Промивання виробів» бажано було б вказати технологічні параметри процесів гідратації. І, на мою думку, для покращення універсальності технології у технологічному процесі необхідно передбачити стадію «Сушіння виробів».

8. Для розробленого технологічного процесу одержання композиційних металонаповнених гідрогелевих виробів не запропоновані способи утилізації відходів.

Наведені зауваження та побажання мають рекомендаційний характер і не знижують наукової та практичної значимості дисертаційної роботи.

В цілому дисертаційна робота Похмурської А. В. 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 та 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 Похмурської Анни Володимирівни «Розроблення основ технології наповнення кополімерів полівінілпіролідону хімічно осадженими металами» є важливим науковим дослідженням, яке вирішує актуальну науково-прикладну проблему у хімії та технології полімерів – 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, 11, 12 «Порядку присудження наукових ступенів», затвердженого Постановою Кабінету міністрів України № 567 від 24 липня 2013 р., а її автор – Похмурська Анна Володимирівна заслуговує присудження їй наукового ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю 05.17.06 – технологія полімерних і композиційних матеріалів.

Офіційний опонент

доцент кафедри цивільного захисту


та комп'ютерного моделювання

екогеофізичних процесів

Львівського державного університету

безпеки життєдіяльності,

к.т.н., доцент

 А. Б. Тарнавський

Підпис Тарнавського А. Б. засвідчую

Учений секретар

Львівського державного університету

безпеки життєдіяльності



 Р. В. Лаврецький