

ВІДГУК

офіційного опонента на дисертаційну роботу

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 та композиційних матеріалів

Актуальність теми дисертації

В останній час кополімери ПВП з (мет)акрилатами завдяки своїм унікальним властивостям, знаходять широке застосування в різних галузях науки і техніки. Однак подальше розширення сфер використання полімерних гідрогелів обумовлює нові суттєві вимоги до їх властивостей. Зокрема, існує потреба у функційних матеріалах, які поряд з традиційно цінними характеристиками (гідрофільністю і сорбційною здатністю) володіли б електро- та теплопровідністю, магнітною чутливістю тощо. Одним із самих перспективних та доступних методів для вирішення вказаної проблеми є модифікування вже існуючих матеріалів на основі кополімерів ПВП наповненням металами різної природи, що створює умови для отримання полімерів із новими для класичних кополімерів ПВП властивостями – електропровідністю та магніточутливістю, тощо. Властивості таких матеріалів можуть змінюватись залежно від вологості, тиску, температури та рН середовища.

З огляду на це, актуальною проблемою в галузі технології полімерних і композиційних матеріалів є розроблення закономірностей технологій синтезу нових металонаповнених кополімерів ПВП та гідрогелевих матеріалів на їх основі. Встановлення таких закономірностей сприятиме створенню вискоєфективних технологій одержання металонаповнених кополімерів ПВП і гідрогелевих композитів.

Таким чином, тема дисертаційної роботи, присвяченої розробленню наукових основ одержання композиційних металонаповнених кополімерів полівінілпіролідону та гідрогелів на його основі є, безсумнівно, актуальною.

Дисертація виконана в межах пріоритетних напрямів розвитку науки і техніки відповідно тематиці досліджень Національного університету «Львівська політехніка» згідно з планами науково-дослідних робіт кафедри хімічної технології переробки пластмас та у межах ряду науково-дослідних робіт та грантів.

Структура та зміст дисертації

Дисертаційна робота складається із вступу, шести розділів, висновків, списку використаних джерел літератури з 459 найменувань та 14 додатків, містить 152 рисунки та 97 таблиць.

У вступі обґрунтовано актуальність теми дисертаційної роботи; відображено її зв'язок з науковими темами, особистий внесок здобувача; сформульовані мета і задачі досліджень, наукова новизна і практична цінність; приведені відомості про апробацію основних наукових положень роботи і характер наукових публікацій.

Перший розділ присвячений критичному аналізу стану проблеми та публікацій по темі дисертації. В ньому розглянуті питання, які безпосередньо відносяться до теми дисертації, зокрема, присвячених дослідженням особливостей одержання, структури, властивостей та використання металонаповнених полімерів та полімерних гідрогелів. Автором критично проаналізована інформація, почерпнута ним в результаті ґрунтовного опрацювання значної кількості літературних та патентних джерел, в тому числі тих, що опубліковані за останні роки. Це дозволило автору виявити слабкі місця в існуючих науково-технічних рішеннях із близької тематики, сформулювати мету дисертаційної роботи та завдання досліджень для її досягнення.

У другому розділі дано повну характеристику основним фізико-хімічним властивостям речовин, які використовувались у роботі. Описано методики

проведення експериментів, отримання зразків синтезованих матеріалів та обробки результатів.

Слід відзначити, що для повного розкриття теми дисертаційної роботи, всебічного вирішення завдань, які стояли перед автором, він використав 25 різноманітних методик досліджень.

У **третьому розділі** приведено результати досліджень, спрямованих на виявлення закономірностей синтезу, формування структури та властивостей кополімерів ПВП, наповнених дисперсними порошками металів та розроблення основ технології їх отримання методом полімеризаційного наповнення. В результаті проведених досліджень із використанням методу полімеризаційного наповнення одержані нові металонаповнені ГЕМА-ПВП кополімери та гідрогелеві матеріали на їх основі, для яких є характерним поєднання властивостей полімерної матриці (сорбційна здатність, еластичність) та металу-наповнювача (електропровідність, теплостійкість, магнітні властивості).

Встановлено, що полімеризаційне наповнення відбувається з високою швидкістю за кімнатної температури, на повітрі без введення у систему додаткових ініціаторів. Важливим є підтвердження перебігу прищепленої полімеризації (мет)акрилатів на ПВП в присутності металічної поверхні з утворенням сітчастого кополімеру. В даному розділі приведені результати вивчення електропровідних характеристик гідрогелевих композитів залежно від складу кополімеру, природи та вмісту МН та розчинника. Вивчена залежність зміни об'ємного електричного опору отриманих матеріалів від вологості, температури, рН середовища. Одержані металонаповнені електропровідні композиційні гідрогелі в магнітному полі володіють анізотропією електропровідності, яку можна змінювати в заданому напрямку змінюючи природу, кількість металу та напруженість магнітного поля.

В результаті проведених досліджень розроблені основи технології формування композиційних металонаповнених гідрогелів. Так, синтезовані експериментальні зразки гідрогелів з комбінованим наповнювачем на основі міді та графіту можуть знайти використання в якості чутливих елементів давачів

тиску та вологомірів, що, зокрема, підтверджено відділом інструментально-лабораторного контролю Державної екологічної Інспекції у Львівській області за результатами випробування розробленого матеріалу на можливість його використання як давача вологості вологовимірювальних приладів. Запропоновано прискорений стаціонарний спосіб визначення вологості ґрунту, який значно зменшує витрати часу та праці під час його застосування.

Четвертий розділ містить детальні результати досліджень технологічних параметрів та особливостей формування плівкових та листових гідрогелевих матеріалів, наповнених порошками металів відцентровим методом. В результаті проведених досліджень розроблено технологію методу одержання гідрогелевих плівок на основі кополімерів ПВП з ГЕМА відцентровим формуванням, який відзначається простотою конструкції обладнання, технологічністю, універсальністю, забезпечує формування плівок із заданою товщиною, багат шарових, армованих, наповнених. Синтезовані експериментальні зразки металонаповнених гідрогелевих плівок, здійснено їх випробування та підтверджена придатність до використання у магнітотерапії, а також як антикорозійних матеріалів.

У **5 розділі** дисертації приведені результати досліджень по розробці технології одержання МПК методом хімічного відновлення металів в сітці полімерів. В результаті проведених робіт встановлено, що гідрогелі на основі кополімерів ПВП з ГЕМА за своїми структурними характеристиками, проникністю для низькомолекулярних речовин та хімічною стійкістю, можуть використовуватись як матриці, в яких можливо здійснити процес відновлення металів та одержання на їх основі композиційних металогідрогелів. Для цього в роботі з метою одержання ПВП-ГЕМА композицій застосовували ініціювальну систему складу $\text{FeSO}_4 + \text{ПБ}$ для полімеризації як у присутності розчинника, так і для полімеризації в блоці. Встановлені кінетичні параметри реакції відновлення нікелю та міді гіпофосфітами в об'ємі розчину. Доведена доцільність використання гідрозолів нікелю, як активатора відновлення металів, що дає

змогу у значній мірі позитивно вплинути на кінетичні параметри процесу за низьких температур.

Також в роботі досліджено вплив умов процесу відновлення нікелю та міді з їх сульфатів гіпофосфітом натрію на структурні характеристики одержаних порошків металів. Виявлено, що використання полівінілпіролідону як стабілізатора частинок металу дає можливість одержувати порошки монодисперсного складу.

Слід відзначити, що важливим досягненням роботи є встановлення оптимальних технологічних параметрів одержання Ni-, Cu- та Ag-наповнених плівкових гідрогелів методом відновлення металу у сітці полімеру. Показано, що найбільш ефективним є проведення набрякання гідрогелев у сумісному розчині окисника та відновника, що значно покращило якість матеріалів та технологічність їх виготовлення.

В результаті на підставі встановлених закономірностей розроблені основи технології одержання металонаповнених гідрогелевих плівкових матеріалів, що відзначаються простотою та доступністю їх реалізації. Зразки сріблоразповнених гідрогелевих плівок, отриманих запропонованим методом підтвердили їх придатність як матеріалів для лікування трофічних виразок нижніх кінцівок.

Шостий розділ дисертації присвячений висвітленню результатів досліджень технологічних особливостей одержання композиційних МПГК методом полімеризації з одночасним хімічним відновленням частинок МН.

Вивчення взаємодії між ГЕМА, ПВП та йонами металів проведеної за допомогою віскозиметричних досліджень розчинів ПВП в присутності мономеру та солі металу змінного ступеня окиснення дозволило підтвердити утворення комплексів в системі ПВП-ГЕМА-йон металу. З допомогою термометричного методу встановлені кінетичні та термохімічні закономірності, що супроводжують утворення ПВП-ГЕМА композицій, ініційованої ПБ з одночасним відновленням нікелю, міді та срібла. В роботі доведено, що використання комплексного ініціатора (FeSO_4 та ПБ), дозволяє здійснювати полімеризацію ПВП-ГЕМА композицій за кімнатної температури

та виділенням енергії, яка створює умови для хімічного відновлення металів.

Важливим результатом роботи є встановлення впливу присутності окисно-відновної системи у початковій системі на формування структури ПВП-ГЕМА кополімерів. Сучасними інструментальними методами підтверджено утворення сітчатого кополімеру в результаті прищепленої полімеризації ГЕМА на ПВП та виявлений взаємозв'язок фізико-механічних, електричних та магнітних властивостей синтезованих композитів з їх структурою.

На основі досліджених співвідношень складу полімер-мономерної композиції та окисно-відновної системи та структури і властивостей металонаповнених композитів, встановлені оптимальні технологічні параметри їх переробки та розроблено нову енергоощадну технологію синтезу металонаповнених гідрогельних матеріалів, яка відзначається простотою практичної реалізації та апаратурного оформлення.

Наукова новизна одержаних результатів, висновків та рекомендацій

У дисертаційній роботі одержано цілий ряд нових наукових результатів, які в повній мірі обґрунтовують теоретичні та експериментальні засади нових технологій одержання матеріалів на основі металонаповнених ПВП-ГЕМА кополімерів (МПК) і гідрогелевих композитів на їх основі.

Вперше в представленій роботі встановлені закономірності кополімеризації ГЕМА з ПВП у присутності дисперсних МН (Fe, Co, Ni, Pb, Zn) без використання додаткових ініціаторів та за участі сульфату феруму (II), яка відбувається за кімнатної температури на повітрі. Встановлено, що визначальний вплив на кінетику полімеризації та формування структури металонаповнених кополімерів ПВП має активність МН, яка змінюється в ряду Zn>Fe>Co>Ni>Pb>Cu. З підвищенням активності металу зростають швидкість полімеризації, ефективність прищеплення ПВП у кополімері, водночас зменшується ступінь зшивання утвореної полімерної сітки.

За допомогою сучасних фізичних методів досліджень та квантово-механічними розрахунками встановлений механізм ініціювання полімеризації через стадію адсорбції ГЕМА та ПВП в комплексі на МН.

Вперше встановлено вплив природи та вмісту дисперсного МН на формування структури наповнених кополімерів ПВП та їх вплив на структурні, фізико-механічні, теплофізичні та електричні характеристики.

Також в роботі вперше встановлено вплив технологічних закономірностей та параметрів відцентрового методу формування наповнених порошками металів плівкових гідрогелів ГЕМА-ПВП на їх властивості і характеристики.

Вперше хімічне відновлення металів в полімерній сітці на основі ПВП-ГЕМА кополімерів (ПГК) знайшло відображення в технології формування МПГК і гідрогелів, які поєднують високу електропровідність із низьким вмістом металу. В результаті встановлених закономірностей запропонована технологія хімічного відновлення Ni, Cu та Ag з розчинів їх солей у полімерній матриці ПГК.

Вперше автором розроблені фізико-хімічні основи технології одержання МПГК методом полімеризації з одночасним хімічним відновленням МН з допомогою теплового ефекту реакції полімеризації.

В представлений дисертації вперше вдалося поєднати хімічне відновлення Ni, Cu та Ag з полімеризацією ГЕМА-ПВП композицій із застосуванням ініціувальної системи пероксид бензоїлу (ПБ) – сульфат феруму (II).

Практичне значення отриманих результатів полягає у тому, що розроблені основи технології одержання нових металонаповнених гідрогелів можуть бути безпосередньо використані для організації виробництва конкурентоздатних матеріалів з принципово новим поєднанням властивостей кополімерів та високодисперсних металів. Особливої цінності набувають результати роботи, які дозволяють здійснювати неускладнені технологічні процеси, що характеризуються легкістю та доступністю в практичній реалізації

та відносно низькими матеріальними затратами.

Конкретні практичні приклади реалізації проведених досліджень полягають у тому, що:

- На основі мідь- і цинкнаповнених гідрогелів розроблено тензодавач тиску з високою пружністю, електропровідністю та підвищеною чутливістю до зміни тиску у вологих середовищах.
- Одержані ПГК, наповнені міддю та графітом, пройшли успішне випробування у відділі інструментально-лабораторного контролю Державної екологічної інспекції у Львівській області і рекомендовані для використання як елементів давачів вологості сипких матеріалів (зокрема, ґрунту).
- Вперше розроблена та реалізована (ТзОВ «Галвокс», м. Львів) принципово нова технологія одержання гідрогелевих плівок на основі реакційноздатних композицій ПВП з ГЕМА відцентровим формуванням.
- 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.
- Одержані магнітогідрогелеві плівки, наповнені самарій-кобальтовим порошком та насичені розчином-перетворювачем іржі, пройшли випробування на ТзОВ «ЛАМЕЛА» (м. Новояворівськ) та рекомендовані для впровадження як високоефективні матеріали для очищення металевих поверхонь формувального оснащення від корозії.
- Сріблоразповнені плівки, одержані за 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.

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

Апробація положень і результатів дисертації та повнота їх викладення в роботах, що опубліковані

Матеріали дисертаційної роботи пройшли всебічну апробацію на науково-технічних вітчизняних і міжнародних конференціях і в достатньо повному обсязі опубліковані у виданнях, що входять до Переліку ВАК України та наукометричних баз Web of Science (WoS), Scopus, Copernicus.

Публікації. Основні положення дисертації відображені у 46 друкованих працях, з них 17 статей у наукових фахових виданнях України, 4 статті у виданнях України, які включено до міжнародних наукометричних баз даних; 1 стаття у науковому періодичному виданні іншої держави, включеному до міжнародних наукометричних баз даних; 5 публікацій у виданнях інших держав та інших наукових виданнях; 7 патентів України, з них 3 патенти України на винахід, 12 тез доповідей на міжнародних і вітчизняних конференціях.

Достовірність і ступінь обґрунтованості наукових положень, висновків та рекомендацій

Основні наукові положення, висновки та рекомендації є у достатній мірі обґрунтованими. Достовірність результатів, що одержані дисертантом, не викликає сумніву. Її підтвердженням є комплексне використання сучасних експериментальних методів (ІЧ спектроскопія, ядерний магнітний резонанс, дериватографічні дослідження, динамічний механічний термічний аналіз, рентгено-структурний аналіз, спектральна, трансмісійна та електронна мікроскопія тощо), а також аргументоване залучення відомих наукових уявлень і

теорій для пояснення ефектів, які спостерігаються, перевірка досліджуваних об'єктів практикою в лабораторних умовах та дослідного виробництва.

Автореферат дисертації адекватно і в повній мірі відображає зміст дисертації, її основні положення, результати досліджень та висновки.

При загальній позитивній оцінці роботи загалом, до неї можна зробити наступні **зауваження**:

Зауваження по роботі Гриценка О.М.

1. Огляд літератури є надто деталізованим і об'ємним, а кількість використаних джерел інформації, на мою думку, є надмірною.

2. Під час дослідження полімеризації у присутності металічних порошків недостатньо уваги приділено аналізу хімії їх поверхні та впливу функціональних груп (оксидних плівок), які утворюються на поверхні частинок металів, на закономірності кополімеризації ПВП з ГЕМА та властивості утворених композитних гідрогелів.

3. Варто було б провести більш детальні дослідження (в т.ч. математичний аналіз) розподілу металевих наповнювачів по товщині композиційних плівок, одержаних відцентровим методом, оскільки в роботі здійснено лише візуальний аналіз.

4. Бажано було б експериментально перевірити висновок за результатами дослідження процесу відновлення металів в сітці полімеру про технологічність і доцільність насичення полімерної матриці з об'єднаною стадією набрякання гідрогелевих матеріалів у розчині окисника і відновника.

5. З роботи недостатньо зрозуміло, з якою метою здійснені термометричні дослідження композицій, які під час гель-ефекту викликають екзотермічний ефект, що супроводжується нагріванням наповненого кополімеру вище 100°C.

6. Бажано було більш детально вивчити сорбційну здатність композитів, одержаних полімеризацією з одночасним відновленням металу.

7. Деякі твердження за текстом роботи розпочинаються зі слова «відомо» без посилання на джерела з яких ці дані запозичені.

8. В табл. 2.4 серед порошків металів-наповнювачів, включений графіт, який, як відомо, не належить до металів.

9. На стор. 190 дисертації помилково наведені дані густини порошків металів від $1,74 \cdot 10^{-3}$ до $8,91 \cdot 10^{-3}$ кг/м³?

10. Не зовсім зрозуміле використання металів діаманетиків та феромагнетиків на прикладі Ni, Cu та Ag для надання металовмісним гідрогелям магнітних властивостей.

11. На мою думку у тій частині роботи, де висвітлюється роль активатора у відновленні металів необхідно було б більше уваги приділити поясненню саме формуванню каталітичної структури каталізатора (активатора) та його впливу на кінетику процесу відновлення.

12. На жаль матеріал автореферату не містить інформації про характеристику використаних у дослідженнях порошків металів та сплавів.

Висновок

У дисертаційній роботі здобувачем отримані нові науково обґрунтовані теоретичні та експериментальні результати в галузі технології полімерних та композиційних матеріалів, що в значній мірі вирішують важливу науково-прикладну проблему – створення наукових основ одержання металонаповнених кополімерів полівінілпіролідону та композиційних гідрогелевих матеріалів спеціального призначення на їх основі.

Зауваження, які зроблені до окремих положень дисертації не стосуються кваліфікаційних ознак роботи і не зменшують її загального високого наукового рівня. Дисертантом виконано широкий спектр актуальних наукових досліджень, які необхідні для рівня докторських дисертацій. Висновки дисертаційної роботи та наукові і технологічні рекомендації автора повністю аргументовані, значна кількість яких знайшла своє практичне втілення.

Загалом, слід зазначити, що дисертаційна робота Гриценка О.М. «Наукові основи одержання композиційних металонаповнених кополімерів полівінілпіролідону та їх гідрогелів» є завершеним науковим дослідженням в галузі композиційних гідрогелевих матеріалів, відзначається актуальністю, має наукову і практичну цінність та відповідає вимогам ВАК України, які ставляться до робіт на здобуття наукового ступеня доктора технічних наук.

Автор дисертаційної роботи Гриценко Олександр Миколайович заслуговує присудження наукового ступеня доктора технічних наук за спеціальністю 05.17.06 – технологія полімерних та композиційних матеріалів

Офіційний опонент,
професор кафедри хімії
Національного університету
„Києво-Могилянська академія”,
доктор технічних наук, професор



А.Ф.Бурбан



Бурбан А.Ф.
Підпис