

67-72-128/1
18.11.16

ВІДГУК

офіційного опонента на дисертаційну роботу Дзяман Ірини Зіновіївни на тему: "Наповнені пористі композити на основі кополімерів полівінілпіролідону", яка подана на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю 05.17.06 — технологія полімерних і композиційних матеріалів.

Актуальність теми дисертації.

Полімери ефективно використовуються практично у всіх галузях життєдіяльності людини, особливе місце серед яких займає медицина. Вони знайшли широке застосування в реконструктивно-відновлювальній хірургії, травматології, ортопедії, стоматології, офтальмології, фармакології та ін. Імплантовані в організм на тривалий термін полімери повинні мати необхідний комплекс хімічних, фізичних і механічних властивостей для забезпечення необхідних функцій і зберігати ці властивості протягом усього часу перебування в організмі. Зокрема, для застосування у процесах заміщення кісткової тканини полімерні композити, окрім інших властивостей, повинні мати пористу структуру, бажано з оптимальним розміром пор (0,5...1 мм), і містити у своїй структурі мінеральні наповнювачі, які за своїм хімічним складом наближені до складу кістки. Для надання антимікробних властивостей імплантатам в композицію часто додають наночастинки срібла.

Як полімерні матриці, які забезпечують достатню біоактивність та біосумісність, застосовують кополімери метакрилових естерів гліколів, зокрема, 2-гідроксіетилметакрилату (ГЕМА) з полівінілпіролідоном (ПВП). Поєднання їх з мінеральними наповнювачами та формування мікро- та макропористої структури повинно забезпечити ефективне використання даних матеріалів у процесах остеогенезу. Тому розроблення нових, наповнених мінеральними наповнювачами пористих композиційних матеріалів на основі кополімерів ПВП з метакриловими естерами, та технологій їх одержання є актуальною науково-технічною задачею.

Відтак тема дисертаційної роботи Дзяман І.З., яка направлена на дослідження фізико-хімічних закономірностей і розробку основ технології одержання наповнених мінеральними наповнювачами пористих срібловмісних композиційних матеріалів медичного призначення на основі кополімерів полівінілпіролідону з метакриловими естерами, є актуальною як у теоретичному, так і в прикладному аспектах.

Дисертаційна робота є складовою частиною науково-дослідної роботи кафедри хімічної технології і переробки пластмас Національного університету "Львівська політехніка" за темою "Модифікаційні процеси створення адгезивних полімер-мінеральних композитів із використанням функційноактивних полімерних матриць" (№ 0113U003179), що додатково свідчить про її актуальність.

Ступінь обґрунтованості наукових положень, висновків і рекомендацій, їхня достовірність і новизна.

У дисертаційній роботі здобувачем отримані нові науково обґрунтовані теоретичні і експериментальні результати в галузі технології полімерних і композиційних матеріалів, які в сукупності вирішують важливу наукову і прикладну проблему, зокрема, розроблено нові пористі срібловмісні композиційні матеріали з мінеральними наповнювачами на основі кополімерів ПВП з метакриловими естерами.

Автором обґрунтовано вибір мінеральних наповнювачів і встановлено вплив природи та кількості наповнювача, метакрилового мономера та солей аргентуму на закономірності одержання, структуру та властивості розроблених композитів. Виявлено, що композиції, які як наповнювач містять монтморилоніт, відзначаються найвищою реакційною здатністю, що спричинено структурою його поверхні. Композиції, які містять у своєму складі гліцидилметакрилат (ГМА), полімеризуються зі значно більшою швидкістю, ніж композиції з ГЕМА, а одержані композити мають кращі фізико-механічні властивості. З використанням інструментальних методів (рентгенографічний аналіз, інфрачервона спектроскопія, сканувальна електронна мікроскопія) досліджено структуру та підтверджено утворення в композиті наночастинок срібла відновленням його з солей полівінілпіролідом.

Встановлено закономірності одержання наночастинок срібла з його солей у присутності ПВП, у т.ч. під час формування композиту, що дало змогу уникнути використання токсичних аміновмісних відновників. Використання замість ПВП еквімольної суміші полівінілового спирту з ПВП практично не впливає на кількісний вихід наночастинок срібла, однак покращує їх стабілізацію, наночастинки утворюються меншого розміру і однорідніші. Виявлені ефекти дають змогу направлено регулювати розміри та форму наночастинок під час синтезу.

Вперше розроблено основи технології формування пористої структури срібловмісних наповнених композитів на основі кополімерів ПВП з метакриловими естерами під час їх синтезу, у т.ч. з використанням ультразвуку. Розроблені остеопластичні композити проявляють фунгібактерицидну дію.

Отримані в дисертаційній роботі результати та висновки підтверджуються достатньою кількістю статистичного матеріалу, його коректною обробкою. Крім того, обґрунтованість та достовірність результатів забезпечуються застосуванням ряду незалежних методик з використанням сучасних методів досліджень: рентгенографічного та енергодисперсійного аналізу, оптичної та електронної мікроскопії, ІЧ та УФ спектроскопії, фотокolorиметрії.

Практичне значення отриманих результатів.

Розроблено основи технології одержання пористих срібловмісних композиційних матеріалів на основі кополімерів ПВП з метакриловими естерами з різними мінеральними наповнювачами. Обґрунтовано оптимальний склад та температурно-часові параметри одержання композитів.

Розроблено тимчасовий технологічний регламент одержання пористого матеріалу, виготовлено експериментальну партію композитів і досліджено їхні

властивості. Дослідженнями, виконаними у Львівському національному медичному університеті, виявлено високу фунгібактерицидну дію розроблених остеопластичних композитів і підтверджено перспективність їх використання у медичній практиці.

Результати досліджень впроваджено у навчальний процес підготовки магістрів за спеціальністю «Хімічні технології переробки полімерних та композиційних матеріалів».

Повнота викладу основних положень дисертації в опублікованих працях.

За результатами виконаних досліджень опубліковано 5 статей у фахових журналах (з них 2 внесені до наукометричних баз даних), 1 розділ монографії, 1 патент України на корисну модель, 10 тез доповідей на міжнародних та вітчизняних конференціях.

Результати досліджень з кожного розділу експериментальної частини достатньо повно висвітлені у фахових наукових виданнях. Публікації та автореферат відображають основний зміст роботи.

Оцінка змісту дисертації.

Дисертація викладена на 158 сторінках друкованого тексту, містить 43 рисунки і 33 таблиці. Вона включає вступну частину – 5 стор., критичний огляд наукової літератури за темою дисертаційної роботи – 32 стор., експериментальну частину – 94 стор., висновки – 2 стор., список використаних джерел літератури – 210 назв, додатки.

У **вступі** автором обґрунтовано актуальність теми дисертації, сформульовано мету і завдання досліджень, наукову новизну і практичне значення.

У **розділі 1** розглянуто критичний аналіз джерел літератури про результати досліджень в області створення і застосування полімерних матеріалів медичного призначення, зокрема, полімерних матеріалів для реконструкції кісткової тканини, способів надання матеріалам фунгібактерицидних властивостей. Значну увагу в розділі приділено закономірностям одержання, структурі та властивостям кополімерів на основі полівінілпіролідону з різними вінільними мономерами. На підставі огляду джерел літератури і стану досліджень у цьому напрямку обґрунтовано мету та завдання досліджень.

У **розділі 2** подана характеристика вихідних матеріалів та описані методики експериментів. У роботі використані такі основні методи досліджень: рентгенографічний та енергодисперсійний аналізи, оптичну та електронну мікроскопію, ІЧ та УФ спектроскопію, фотоколориметрію, фізико-механічні, органічний синтез, ДТА та ТГ. Опрацювання результатів досліджень здійснено з використанням комп'ютерних програм Microsoft office Excel, Atlas та WAXSFIT Software. Загалом дисертантом під час виконання досліджень використано 17 методик.

У **розділі 3** розглянуто результати досліджень закономірностей одержання композитів на основі кополімерів метакрилових естерів з ПВП, наповнених мінеральними дрібнодисперсними наповнювачами.

Автором вперше встановлено вплив природи і кількості мінерального

наповнювача, метакрилового мономера та солей аргентуму на кінетичні закономірності одержання розроблених композитів. Виявлено, що композиції, які містять у своєму складі гліцидилметакрилат, полімеризуються з більшою швидкістю, ніж композиції з 2-гідроксіетилметакрилатом. Композиції, які як наповнювач містять монтморилоніт, відзначаються найвищою реакційною здатністю, що спричинено структурою його поверхні. Розраховані основні кінетичні параметри полімеризації, запропоновано хімізм реакції. На підставі виконаних кінетичних досліджень обґрунтовано температурно-часові режими синтезу композитів.

Цікаві результати отримані дисертанткою з використанням під час синтезу ультразвуку. Встановлено, що ультразвук суттєво пришвидшує реакцію полімеризації, що дало змогу ефективно здійснити полімеризацію за кімнатної температури за короткий час (протягом 3...5 хв) з високим виходом полімеру. На жаль, автор надалі не розвиває досліджень у цьому напрямку. На жаль, дослідження у цьому цікавому напрямку у подальшому не розвинуто.

Значна увага у розділі 3 приділена закономірностям одержання у композитах наночастинок срібла. Заслугове на увагу спосіб формування наночастинок в композиті, запропонований у дисертаційній роботі – для відновлення срібла автор використовує не токсичні аміновмісні відновники, а один з основних компонентів вихідної мономер-полімерної суміші – полівінілпіролідон, який додатково є також і стабілізатором наночастинок. Утворення наночастинок срібла підтверджено за допомогою сучасних інструментальних методів, що свідчить про достовірність результатів. І хоча солі аргентуму дещо зменшують початкову швидкість полімеризації, практичний ефект від їхнього подальшого використання є очевидним.

Розділ 4 присвячений дослідженню складу, структури та властивостей одержаних композитів.

Досліджено вплив природи і кількості наповнювача, солей аргентуму, складу вихідної композиції та температури на параметри прищеплення і склад кополімерів. Для підтвердження утворення прищеплених кополімерів дисертантом використано такі інструментальні методи досліджень, як ІЧ спектроскопія, ДТА та ТГ.

Вперше встановлено, що мінеральні наповнювачі активно впливають на формування структури та склад композитів. Серед досліджуваних наповнювачів (монтморилоніт, воластоніт, гідроксіапатит) найактивніше на формування складу кополімеру впливає монтморилоніт.

На основі досліджень закономірностей формування пористої структури залежно від природи та кількості пороутворювача вибрано оптимальні пороутворювач (циклопентан, 10 мас. %) та стабілізатор піни (поліетиленгліколь, 20 мас. %). У їхній присутності формуються композити з високою пористістю (67 %) та найодноріднішими порами (показник полідисперсності 1,32) з середнім діаметром 0,87 мкм. Встановлено, що додавання до складу вихідної композиції ГМА або зшивального агента диметакрилата етиленгліколю у кількості 10...15 мас. % практично не впливає на загальну пористість матеріалу, однак міцність під час стискання композитів зростає на 20...50 %. Такі ефекти важливі з погляду ефективної експлуатації

виробів з розроблених композитів.

На основі результатів досліджень складу кополімерів та властивостей композитів обґрунтовано оптимальний склад вихідної композиції та температурно-часові параметри одержання пористих срібловмісних композитів з мінеральним наповнювачем гідроксіапатитом. Варто зазначити, що використання ультразвуку під час синтезу дає змогу здійснювати стадію полімеризації за кімнатної температури та скоротити її тривалість до 3...5 хв.

У розділі 5 описано принципову технологічну схему одержання композитів, норми технологічного режиму, результати медико-біологічних випробувань композитів, які були виконані у Львівському національному медичному університеті і якими підтверджено, що розроблені остеопластичні композити проявляють фунгібактерицидну активність.

Додатки містять розроблену технічну документацію (тимчасовий технологічний регламент), акт випуску експериментальних зразків композиту, протокол випробувань, акт впровадження результатів досліджень у навчальний процес.

Назва дисертаційної роботи повністю відповідає суті виконаних досліджень. Висновки відображають одержані здобувачем найважливіші наукові і практичні результати і є достатньо аргументовані.

Під час ознайомлення з дисертаційною роботою виникли такі запитання та зауваження:

1. У п.3.3 для досліджень впливу природи наповнювача на кінетику полімеризації окрім основних наповнювачів гідроксіапатиту, монтморилоніту та воластоніту використано тонкодисперсний Fe_3O_4 та біметалеві частинки. Однак частинки Fe_3O_4 не охарактеризовано за розмірами, а біметалеві – за співвідношенням металів. Окрім того, ці два наповнювачі в подальшому не використано для досліджень властивостей композитів.

2. Цікавим з наукової і практичної сторони є виявлений ініціювальний ефект біметалевих частинок під час полімеризації досліджуваних композицій (п.3.3, с.67-69). Здобувач пояснює цей ефект виникненням мікропотенціалів між поверхнями різних металів, однак не наводить експериментальних результатів для їх підтвердження.

3. Дослідження впливу ультразвуку як на кінетику полімеризації, так і на склад кополімерів здійснено лише для однієї потужності (120 ВА). Не зрозуміло, чому вибрали саме таку потужність і чому обмежились лише одним значенням її?

4. Якщо проаналізувати вплив природи мінерального наповнювача на властивості композитів, то найкращі механічні властивості мають композити з монтморилонітом. Однак для оптимального складу, який автор рекомендує для використання, вибрано гідроксіапатит. Чому?

5. Результати досліджень одержання наночастинок срібла доцільніше подати окремим розділом.

Виявлені зауваження не знижують загального високого рівня дисертації.

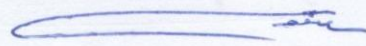
Висновок. Вважаю, що рецензована дисертація Дзяман Ірини Зіновіївни на тему “Наповнені пористі композити на основі кополімерів полівінілпіролідону” є актуальною і закінченою науковою працею, в якій отримані нові науково обґрунтовані результати в галузі технології полімерних і композиційних матеріалів і яка має наукову новизну, практичну і теоретичну цінність. Дисертація розв’язує важливу наукову і прикладну задачу, що полягає у розробленні нових пористих срібловмісних композиційних матеріалів з мінеральними наповнювачами на основі кополімерів ПВП з метакриловими естерами.

Публікації та автореферат відображають основний зміст роботи.

Дисертаційна робота відповідає вимогам до робіт на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук, зокрема, п.п. 9, 11, 12 Положення про «Порядок присудження наукових ступенів», а її автор, Дзяман Ірина Зіновіївна, заслуговує присудження наукового ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю 05.17.06 – технологія полімерних і композиційних матеріалів.

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

О. П. Науменко



Лідер
проф. Науменко О. П.
С. (Григор'єв)

