

ВІДГУК

на дисертаційну роботу Гриценка Олександра Миколайовича
 «Наукові основи одержання композиційних металонаповнених кополімерів
 полівінілпіролідону та їх гідрогелів», поданої на здобуття наукового ступеня
 доктора технічних наук за спеціальністю
 05.17.06 – технологія полімерних та композиційних матеріалів

Дисертаційна робота містить 464 сторінки: 289 сторінок основного тексту та 175 сторінок – обсяг, що займають анотація, ілюстрації, таблиці, список використаних джерел літератури і додатки. Дисертація та автореферат включають в себе всі необхідні структурні розділи, написані державною мовою і оформлені відповідно до вимог ДАК України.

Зміст автореферату відповідає основним положенням і висновкам дисертації.

Актуальність теми дисертації. На сучасному етапі розвитку науки і техніки використання полімерних гідрогелів в якості поглинаючих матеріалів є актуальною задачею сучасного матеріалознавства. Завдяки своїм унікальним властивостям, зокрема здатності поглинати значну кількість води або іншого розчинника, одночас, зберігаючи характеристики, притаманні твердим тілам – визначена форма, пружність, міцність під час розтягу та стиску, мають широкий спектр галузей їх використання – від технічних до харчових.

На сьогоднішній день виникла потреба у матеріалах, які поряд з гідрофільністю володіли би й іншими характеристиками, наприклад, такими як висока механічна міцність у гідратованому стані, електро- та теплопровідність, магнітні властивості тощо. Дано проблема може бути вирішена двома способами – синтезом нових полімерних матеріалів, або ж модифікацією вже існуючих. Саме модифікація існуючих матеріалів на основі кополімерів полівінілпіролідону (ПВП) наповненням металами різної природи відкриває можливість одержання нового класу полімерів із специфічними властивостями – полімерних композиційних металонаповнених гідрогелевих матеріалів. Такі матеріали проявляють специфічні електричні властивості, які можуть змінюватись залежно від вмісту води, тиску, температури та pH середовища, що відкриває принципово нові можливості їх використання.

Отже, розроблення нових неускладнених, високоефективних методів синтезу металонаповнених кополімерів ПВП та їх гідрогелів є актуальною проблемою технології полімерів. Дослідження закономірностей одержання таких матеріалів надасть можливість створення сучасних високоефективних технологій отримання модифікованих кополімерів ПВП та на їх основі нових виробів з специфічними властивостями, що сприятиме суттєвому розширенню галузі їх застосування.

Робота відповідає паспорту спеціальності 05.17.06 – технологія полімерних та

композиційних матеріалів.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Дисертаційна робота виконана на кафедрі хімічної технології переробки пластмас Національного університету «Львівська політехніка» відповідно з науковим напрямком кафедри «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, мембрани, імплантів, лікарських форм, клейових, адгезивів, синтетичних волокон, тканин і технологічних рідин) зі спеціальними властивостями». Дисертаційна робота виконана в межах науково-дослідних робіт № держ. реєстр. 0110U001113, 0115U004224, 0110U006172, в яких автор дисертації був виконавцем і науково-дослідної роботи № держ. реєстр. 0107U004836 та Гранта Президента України для підтримки наукових досліджень молодих учених (№0106U002687), в яких автор дисертації був керівником.

Достовірність результатів наукових досліджень. Щодо достовірності та обґрунтованості результатів і висновків, одержаних у дисертації, можна констатувати, що комплексний підхід, у якому поєднують дослідження технологічних умов одержання експериментальних зразків та дослідження властивостей розроблених матеріалів з використанням широкого комплексу незалежних експериментальних методів досліджень, дав змогу співставити і проаналізувати широкий набір експериментальних даних, одержаних різними методами, що надає результатам високий ступінь достовірності. Обґрунтованість висновків підтверджується основними положеннями дисертації, що побудовані на аналізі як теоретичних положень, так і експериментальних фактів, які в більшості випадків добре узгоджуються між собою та результатами робіт інших учених у даній галузі.

Апробація положень і результатів дисертації та повнота їх викладення в роботах, що опубліковані. Основні положення, висновки і рекомендації у дисертації логічні і переконливо обґрунтовані теоретично та експериментально. Основний зміст роботи опубліковано у 27 наукових працях, з них 17 статей у наукових фахових виданнях України, 4 статті у виданнях України, які включено до міжнародних наукометрических баз даних; 1 стаття у науковому періодичному виданні іншої держави, включеному до міжнародних наукометрических баз даних; 5 публікацій у виданнях інших держав та інших наукових виданнях та апробовано на 12 наукових міжнародних та вітчизняних науково-технічних конференцій. Отримано 7 патентів України, з них 3 патенти на винахід. Визначені автором задачі виконані та доведені до логічного завершення.

Характеристика змісту роботи. Дисертаційна робота має класичну структуру і складається з вступу, шести розділів, загальних висновків, списку літератури та додатків.

У першому розділі автором дисертації проведено аналіз технологічних

особливостей та методів одержання композиційних металонаповнених полімерних матеріалів. Проаналізовані особливості практичної їх реалізації, суть фізичних і хімічних явищ, на яких вони ґрунтуються. Проведено вивчення і аналіз вітчизняної, зарубіжної науково-технічної та патентної літератури, що стосується сучасних технологій створення полімерних металонаповнених матеріалів.

Другий розділ роботи присвячено методикам одержання та дослідження металонаповнених кopolімерів та гідрогелів. У розділі обґрунтовано вибір вихідних речовин та подано їх характеристику. Описані методики дослідження кінетики полімеризації, визначення кількості ПВП, що не вступив в реакцію полімеризації, структурних параметрів сітки полімеру в гідратованому стані за методом Флорі та за рівноважним модулем високоеластичності, візкозиметричних досліджень розчинів ПВП. Під час роботи використано ІЧ спектроскопічні та дериватографічні дослідження, ЯМР, рентгено-структурний і динамічний механічний термічний аналіз, дослідження магнітних, електрических та теплофізичних характеристик композиційних кopolімерів, деформаційно-пружних властивостей кopolімерів в гідратованому стані, фізико-механічних властивостей плівок під час розтягу, прориву тощо.

У *третьому розділі* наведено результати досліджень закономірностей синтезу, формування структури та властивостей кopolімерів ПВП, наповнених дисперсними порошками металів, та розроблення основ технології їх одержання методом полімеризаційного наповнення. Досліджено кінетичні закономірності полімеризації металонаповнених ГЕМА-ПВП композицій. Доведено, що поверхня дрібнодисперсного наповнювача приймає активну участь в ініціюванні кopolімеризації ГЕМА-ПВП композицій. Аналіз спектрів ЯМР підтверджує результати, одержані ІЧ спектроскопічними дослідженнями – утворення кopolімеру внаслідок прищеплення ГЕМА до ПВП. Для підтвердження утворення фізичного зв'язку між компонентами ГЕМА-ПВП композиції та частинками металу за допомогою пакету програми Chem 3D здійснено квантово-механічні розрахунки відповідних комплексів.

У розділі науково обґрунтовано метод полімеризаційного наповнення і одержані нові металонаповнені гідрогелеві матеріали, які відзначаються широким спектром фізико-механічних, електрических та хімічних властивостей, розроблені швидкотверднучі металонаповнені композиції на основі ПВП та 2-гідроксіетилметакрилату (ГЕМА). Методами хімічного аналізу, ІЧ спектроскопії, СЕМ, фотоколориметрії підтверджено перебіг прищепленої полімеризації ГЕМА на ПВП в присутності металічної поверхні з утворенням сітчастого кopolімеру. Досліджено вплив металів на склад кopolімерів, розраховані ефективності і ступені прищеплення та визначені можливі напрямки синтезу полімерів заданого складу. Встановлено взаємозв'язок фізико-механічних та теплофізичних властивостей синтезованих кopolімерів з їх структурою. На основі досліджень визначені можливі напрямки застосування металонаповнених гідрогелів.

Четвертий розділ присвячений розробленню основ технології відцентрового

формування плівкових гідрогелевих матеріалів, наповнених порошками металів.

Здійснені дослідження дали можливість виявити різносторонній вплив різних чинників на фізико-механічні та електричні характеристики металонаповнених гідрогелів, одержаних відцентровим формуванням. Показано, що підбором композиційного складу, вмісту та природи металічного наповнювача, розчинника, частоти обертів форми можливо одержати матеріали з широким спектром властивостей. Встановлено, що поверхні металонаповнених плівок одержані відцентровим методом, характеризуються анізотропією якості, фізико- механічних та електричних властивостей. Різниця у властивостях поверхонь є наслідком ліквациї наповнювача, яка залежить від в'язкості композиції та частоти обертів форми. На в'язкість полімер-мономерної композиції впливає вміст ПВП, розчинника, присутності в технологічному процесі стадії форполімеризації.

У п'ятому розділі дисертаційної роботи розроблено технологічні особливості одержання металонаповнених гідрогелів на основі кopolімерів ПВП хімічним відновленням металу в сітці полімеру.

Встановлено, що гідрогелі на основі кopolімерів ГЕМА з ПВП за своїми структурними характеристиками, здатністю поглинати воду та інші розчинники, проникністю для низькомолекулярних речовин та хімічною стійкістю, можуть бути використані як матриці для відновлення металів та одержання на їх основі композиційних металогідрогелів.

Залежно від різних чинників, встановлено закономірності хімічного відновлення таких металів як нікель, мідь та срібло, які використано для одержання наповнених ПВП-ГЕМА кopolімерів з частинками металу-наповнювача прогнозованих розмірів та структури.

Аналізуючи отримані експериментальні дані запропоновано технологію наповнення з об'єднаною стадією набрякання кopolімеру в розчині окисника та відновника, що дало можливість значно зменшити тривалість одержання композитів, а також покращити гомогенність розподілу наповнювача в об'ємі полімеру.

У шостому розділі дисертаційної роботи досліджено закономірності синтезу та структуроутворення металонаповнених композиційних гідрогелевих матеріалів хімічним відновленням металу на стадії формування полімерної матриці. Розроблено новий метод одержання металонаповнених ГЕМА-ПВП кopolімерів та композиційних гідрогелів на їх основі здійсненням полімеризації з одночасним хімічним відновленням металу-наповнювача у реакційному середовищі. Здійснені кінетичні дослідження полімеризації ГЕМА-ПВП композицій у присутності окисно-відновної суміші виявили взаємний вплив на кінетичні параметри полімеризації та забезпечили вибір оптимального композиційного складу, вмісту ініціатора, концентрації окисника та відновника з метою обґрунтування технологічних умов процесу синтезу металонаповнених гідрогелів. За допомогою термометричного методу досліджено кінетику виділення тепла під час полімеризації ГЕМА-ПВП композицій, ініційованої пероксидом бензоїлу з

одночасним відновленням нікелю, міді та срібла. Виявлено, що температури, до якої нагрівається реакційне середовище, може бути достатньо для перебігу хімічної реакції відновлення металу. Доведено, що використання комплексного ініціатора, який складається з сульфату заліза (ІІ) та пероксиду бензойлу, дає можливість здійснювати полімеризацію ГЕМА-ПВП композицій за нормальнюю температурою та з максимальною температурою екзотермії, яка забезпечує хімічне відновлення металів.

На основі розроблених складів полімер-мономерної композиції та окисно-відновних систем, структури та властивостей одержаних металонаповнених композитів, встановлено оптимальні технологічні параметри їх переробки та розроблено нову енергоощадну технологію синтезу металонаповнених гідрогельних матеріалів.

Наукова новизна дисертації повністю обґрунтована результатами досліджень, наведеними автором у роботі:

- Досліжено закономірності та розроблено теоретичні основи одержання нових матеріалів із специфічними характеристиками – композиційних металонаповнених кополімерів ПВП з (мет)акриловими естерами гліколів та композиційних гідрогелів на їх основі методами полімеризаційного наповнення, хімічного відновлення металів в сітці гідрогелю, полімеризацією з одночасним відновленням металів. Характерним для таких композитів є поєднання властивостей полімерної матриці – сорбційна здатність, міцність, еластичність, біосумісність з живим організмом та металу-наповнювача – електропровідність, теплостійкість, магнітні властивості.

- Розроблено метод одержання металонаповнених електропровідних гідрогелевих матеріалів в магнітному полі з, порівняно, невеликими кількостями феромагнетика, що сприяє орієнтації його частинок та створення однонаправленої електропровідності. Встановлено, що одержані композиційні гідрогелі володіють анізотропією електропровідності, яку можна змінювати в заданому напрямку змінюючи природу, кількість металу та напруженість магнітного поля.

- Вперше досліжено вплив кінетичних, реологічних та геометричних чинників на фізико-механічні та електричні властивості плівок на основі металонаповнених ПВП-ГЕМА кополімерів, одержаних відцентровим методом. Встановлено вплив технологічних параметрів формування наповнених порошками металів плівкових гідрогелів на анізотропію якості поверхонь, фізико-механічних і електричних властивостей.

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

- Розроблено нову технологію одержання металонаповнених композиційних ПВП-ГЕМА кополімерів методом поєднання процесів полімеризації та хімічного

відновлення металів. Особливістю запропонованого методу є використання екзотермії процесу полімеризації для забезпечення необхідних температурних умов реакції хімічного відновлення металу.

Практична цінність результатів дисертаційної роботи є незаперечною. Вона полягає у розробленні нових методів модифікації кopolімерів ПВП з метакрилатами завдяки створенню композиційних металонаповнених матеріалів на їх основі, зокрема, використовуючи полімеризаційне наповнення дисперсними металами, хімічне відновлення металів у сітці гідрогелю, хімічне відновлення металів в процесі полімеризації. Одержані експериментальні дані дали практичну можливість науково обґрунтувати основи нескладних технологій одержання металонаповнених кopolімерів ПВП та виробів на їх основі, зокрема:

- показано зв'язок між вологістю, температурою, сорбційною здатністю металонаповнених гідрогелів відносно низькомолекулярних речовин, pH середовища з їх електропровідністю та встановлено, що гідрогелеві матеріали характеризуються високими електропровідними властивостями, які можливо регулювати в широких межах залежно від природи та вмісту наповнювача, композиційного складу та методу полімеризації. Електропровідні властивості таких матеріалів чутливі до зміни вологи, температури, pH середовища та вмісту розчинених у воді низькомолекулярних речовин, що може бути використано у давачах електровимірювальних приладів при визначенні вологи, pH середовища та вмісту малих кількостей речовин у розчині.

- розроблено технологію принципово нового методу одержання гідрогелевих плівок на основі кopolімерів ГЕМА з ПВП відцентровим формуванням. Сконструйовано обладнання та оснащення для відцентрового формування гідрогелевих плівок, яке відзначається простотою конструкції, технологічністю, універсальністю з забезпеченням можливості одержання плівкових матеріалів будь-якої, наперед заданої, товщини, багатошарових, армованих та наповнених;

- запропоновані технологічні схеми та розроблено постадійно технології одержання металонаповнених кopolімерів ГЕМА з ПВП методами полімеризаційного наповнення дисперсними металами, хімічного відновлення металів у сітці гідрогелю, хімічного відновлення металів в процесі полімеризації, які характеризуються високою продуктивністю, енергоощадністю, меншими затратами часу та витрат матеріалів.

Внаслідок аналізу дисертаційної роботи виникло ряд зауважень:

1. Більше уваги в літературному огляді необхідно було приділити технологічним особливостям одержання металонаповнених гідрогелевих матеріалів та методам формування виробів на їх основі,
2. На рисунку 1.10. літературного огляду присутні англомовні позначення.
3. У розділі 3 вважаю логічно було би пункт, присвячений розробленню топології і хімізму кopolімеризації ПВП з ГЕМА розмістити після пунктів, у яких представлено дослідження структури кopolімерів.
4. В п. 3.6.3. «Проектування принципової технологічної схеми виробництва

виробів з металонаповнених ПВП-ГЕМА кополімерів» до стадій розробленого технологічного процесу одержання композитів необхідно додати після стадії «підготовка оснащення» стадію «дозування компонентів композиції»;

5. Бажано було б привести результати дослідження питомої поверхні частинок металу, яка значно може впливати на процес синтезу матеріалів.

6. Необхідно більш детально пояснити фізичну суть впливу вакуоль навколо металічних частинок на фізико-механічні властивості розроблених композитів.

7. У п. 4.2. «Встановлення та обґрунтування технологічних параметрів переробки металонаповнених ПВП-ГЕМА композицій у плівки відцентровим формуванням» встановлено та обґрунтовано технологічні параметри переробки металонаповнених композицій ГЕМА-ПВП у плівки відцентровим формуванням. Однак, вважаю, можна було представити результати досліджень впливу кінетичних та реологічних чинників на відцентрову швидкість та тиск формування, математичні залежності яких виведені у роботі.

8. В розробленій технології виготовлення композиційних металонаповнених плівок під час опису стадій «Промивання плівки» та «Сушіння плівок» необхідно вказати технологічні параметри процесів гідратації та сушки.

9. Для розробленого технологічного процесу одержання плівок відцентровим методом не запропоновані способи утилізації відходів.

10. В роботі використано технологічний параметр «Час життєздатності композицій». Чи не доцільно було представити залежність зміни часу життєздатності від зміни в'язкості полімер-мономерної композиції?

11. До табл. 5.13. «Склад вихідної композиції та технологічні параметри формування плівок відцентровим формуванням» необхідно додати масу або об'єм дозованої композиції.

12. На рисунках 5.15, 5.16, 5.17 приведена згладжена гістограма замість анонсованого інтегрального розподілу.

13. Для процесу полімеризації з одночасним відновленням металу для композицій різного складу досліджено максимальну температуру екзотермії. Доцільніше було характеризувати екзотермічний процес кількістю виділеного тепла.

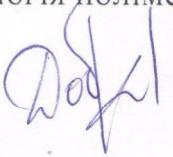
ВИСНОВОК

Вказані зауваження та побажання не впливають на загальну позитивну оцінку виконаної роботи. Дисертація Гриценка Олександра Миколайовича є важливою науковою працею, в якій отримані науково обґрунтовані результати, що дають змогу вирішити наукову проблему створення композиційних металонаповнених кополімерів полівінілпіролідону та їх гідрогелів. Результати дисертації достатньо апробовані. Автореферат дисертації адекватно відображає її основні положення.

Отже, вважаю, що за актуальністю, науковою новизною, обсягом

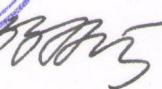
проведених експериментальних досліджень, їхньою науковою та практичною значимістю робота Гриценка Олександра Миколайовича «Наукові основи одержання композиційних металонаповнених кополімерів полівінілпіролідону та їх гідрогелів» відповідає вимогам «Порядку присудження наукових ступенів і присвоєння вченого звання старшого наукового співробітника», затвердженого постановою Кабінету Міністрів України від 24 липня 2013 року № 567, а її автор заслуговує на присудження йому наукового ступеня доктора технічних наук за спеціальністю 05.17.06 – технологія полімерних та композиційних матеріалів.

Професор кафедри ЕКІ ТНЕУ, доцент,
доктор технічних наук (05.17.06 – технологія полімерних
та композиційних матеріалів)
25.02.2018р.

 Добротвор І.Г.

Підпис Добротвора І.Г. вважаю:
Проректор з наукової роботи ТНЕУ
професор, доктор економічних наук



 Задорожний З.-М. В.