

64-42-91/1
16.09.19

ВІДГУК

офіційного опонента

на дисертаційну роботу Вакулюк Поліни Василівни

"Модифіковані полімерні мембрани

із заданими функціональними властивостями",

яку представлено на здобуття наукового ступеню

доктора технічних наук за спеціальністю

05.17.06 – технологія полімерних і композиційних матеріалів

Актуальність теми дисертації

Технологія полімерних і композиційних матеріалів як галузь, що стрімко розвивається і в сучасних реаліях, охоплює надзвичайно широке коло вискоєфективних методів і способів синтезу, модифікування, переробки полімерів і різноманітних матеріалів на їхній основі та виготовлення виробів з них з використанням високопродуктивного сучасного обладнання. Підвищений інтерес до цієї галузі обумовлений потребою в матеріалах різнопланового використання, які б відзначались унікальним комплексом технологічних та експлуатаційних характеристик; зокрема транспортних, сорбційних, бар'єрних для мембранних технологій.

Мембранні технології набули широкого використання для здійснення різноманітних технологічних процесів у багатьох галузях, зокрема біотехнології, харчовій промисловості, медицині тощо. Сьогодні розвиток мембранних технологій пов'язаний з кількома важливими напрямками, кожен з яких має свої переваги: створенням нових мембран на основі нових синтезованих полімерів та фізичним, хімічним та фізико-хімічним модифікуванням існуючих промислових мембран для надання їм нових функціональних властивостей.

Однак, за всіх переваг кожного з них вирішальне значення мають споживчі, технологічні і техніко-економічні чинники та експлуатаційні

характеристики одержаних мембран, зокрема їх схильність до забруднення, в тому числі біозабруднення. У зв'язку з цим, значний науковий і прикладний інтерес являють процеси хімічного і фізико-хімічного модифікування поверхні гідрофобних пористих полімерних мембран з метою направлено впливу на їх морфологію та властивості. За певних умов такі модифіковані мембрани, що гідрофілізовані речовинами з певними гідрофільними групами (наприклад, четвертинними амонієвими або гуанідиновими), можуть набувати бактеріостатичних або бактерицидних властивостей. Таке комплексне вирішення проблеми запобігання забрудненню поверхні мембран з наданням їм необхідного комплексу транспортно-селективних характеристик є надзвичайно актуальним і важливим з наукової та прикладної точки зору, а саме тривалого використання мембран в різноманітних мембранних процесах.

У зв'язку з цим, дисертаційна робота Вакулюк П.В. "Модифіковані полімерні мембрани із заданими функціональними властивостями", яка присвячена розробленню фізико-хімічних і технологічних засад одержання функціоналізованих модифікованих полімерних мембран із підвищеною стійкістю до біоколоїдного забруднення та комплексом необхідних транспортно-селективних, фізико-механічних та теплофізичних властивостей є безумовно актуальною.

Підтвердженням актуальності пропонованих у даній роботі досліджень є виконання дисертаційної роботи на кафедрі хімії та в Центрі мембранних досліджень Національного університету "Києво-Могилянська академія" в рамках цілого ряду науково-дослідницьких тем: «Розробка технологій отримання полімерних матеріалів та мембран з бактеріостатичними властивостями» (2004-2006 рр. № держ. реєстр. 0104U000852); гранту УНТЦ, проекту №2476 «Розробка напівпроникних мембран з бактеріостатичною дією для систем водопідготовки»; «Розробка мембран з іммобілізованим хітозаном та дослідження їх антибактеріальних властивостей» (№ держ. реєстрації 0107U010483); «Розробка технологій отримання нових

біосумісних полімерів та полімерних мембран для гемодіалізу і гемофільтрації» (2008-2009 рр., № держ. реєстрації 0108U004085); «Розробка та дослідження мембран зі спеціальними властивостями» (2005-2007 рр., № держ. реєстр. 0105U001621; гранту національної наукової фундації Америки (National Science Foundation) (2005-2010 рр., USA-Ukraine-France-Russia partnership: «New Generation Synthetic Membranes – Nanotechnology for Drinking Water Safety»); «Розробка методів і технологій одержання нових полімерних протон-провідних мембран для паливних елементів» (2007-2008 рр., № держ. реєстр. 0107U000974); «Розробка гідрофобних порожнисто-волоконних мембран для мембраннодистиляційних процесів водоочищення та водопідготовки» (2012 – 2013 рр., № держ. реєстр. 0112U003162); «Розробка методів одержання новітніх функціональних полімерів та полімерних мембран для потреб водопідготовки та фармації» (2013-2015 рр.).

Достовірність і ступінь обґрунтованості наукових положень, висновків та рекомендацій

Основні наукові положення, висновки та рекомендації в роботі обґрунтовані в достатній мірі. Достовірність результатів та висновків дисертаційної роботи, одержаних здобувачем, не викликають сумнівів та базуються на великому обсязі теоретичних і експериментальних даних, одержаних за допомогою комплексу сучасних методів досліджень (ІЧ-спектроскопія з перетворенням Фур'є, сканувальна електронна мікроскопія, вимірювання ξ -потенціалу поверхні мембран методом потенціалу протікання, мікробіологічні методи тощо) та їх статистичній обробці з використанням сучасних комп'ютерних програм.

Наукова новизна роботи полягає в тому, що вперше розроблені фізико-хімічні та технологічні засади об'ємного і поверхневого модифікування поліетилентерефталатних, полісульфонових та флуорвмісних мембран новими йоногенними функціоналізованими олігомерами і полімерами для направленої впливу на їхні транспортно-селективні властивості та стійкість до біоколоїдного забруднення. Вперше встановлено вплив гідрофільності, поверхневого заряду, рН, бактерицидності та хімічної

природи і будови полімеру (поліакрилонітрил, полісульфон, флуоровмісні полімери, поліетилентерефталат) на процес їх поверхневого та об'ємного модифікування йоногенними олігомерами лінійної та розгалуженої будови з функціональними гуанідинієвими, піридинієвими, сульфатними групами, олігоетер-гуанідинієвими комплексами з йонами металів і полімерами, які забезпечують підвищення продуктивності та селективності під час фільтрування розчинів білків, гумінових кислот, барвників та низькомолекулярних електролітів; а також подовження терміну експлуатації мембран завдяки зменшенню їх забруднення. Встановлено вплив хімічної будови йоногенних нітрогенвмісних олігомерних і полімерних антибактеріальних агентів природного та синтетичного походження на продуктивність, селективність і стійкість до біологічного забруднення розроблених мембран, що дозволило одержати нові полімерні мембрани конкретного використання із заданими функціональними властивостями.

Проведені дослідження дозволили створити низку нових функціалізованих мембран з широким діапазоном властивостей і удосконалити технологічні процеси одержання гідрофільних, заряджених та бактерицидних полімерних мембран з підвищеною ефективністю їх використання у водопідготовці, концентруванні та фракціонуванні речовин різної природи.

Практичне значення одержаних результатів

Розроблено основи технології одержання модифікованих полімерних мембран різної природи з використанням об'ємного і поверхневого модифікування, обґрунтовано технологічні стадії процесів та встановлені раціональні технологічні параметри процесів формування та модифікування.

Розроблено універсальний метод створення нових модифікованих полімерних мембран, який поєднує в собі комплекс способів формування і модифікування мембран з метою надання їм заданих функціональних властивостей, зокрема підвищення ступеня гідрофільності, необхідного заряду, антибактеріальної активності, а також запропоновано ефективні способи регулювання структурних і транспортних властивостей одержаних мембран. Запропоновані технологічні рішення дозволять у 2-4 рази збільшити термін експлуатації розроблених мембран.

Обґрунтовано технологічні стадії та параметри, а також розроблено тимчасовий технологічний регламент виготовлення експериментальної партії модифікованих полімерних ультра- і мікрофільтраційних мембран, які відзначаються гідрофілізованою і зарядженою поверхнею, що дозволило подовжити тривалість їхньої експлуатації завдяки зменшенню біоколоїдного забруднення. Поряд з цим, впроваджено дослідно-експериментальну установку та виконано дослідно-промислові випробування технології доочищення стічних і оборотних вод з використанням модифікованих поліакрилонітрильних мембран на ТОВ «НВП «УКРОРГСИНТЕЗ».

Для виготовленої експериментальної партії модифікованих полімерних ультра- і мікрофільтраційних мембран розроблено технічні умови на дослідно-промислову партію вискоєфективних рулонних мембранних елементів. Результати випробувань підтвердили доцільність очищення і знезараження води за допомогою запропонованої технології з використанням модифікованих мембран на підприємстві ТОВ «НВО «ЕКОСОФТ» (м. Київ).

Одержані результати наукових досліджень використовуються у навчальному процесі в НаУКМА під час викладання курсів «Методи синтезу та модифікування мембранних матеріалів», «Нанокмпозитні полімери та мембрани», а також під час проведення наукових досліджень під час виконання бакалаврських і магістерських кваліфікаційних робіт та кандидатських дисертацій.

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

Матеріали дисертаційної роботи в повній мірі апробовані на всеукраїнських та міжнародних наукових конференціях. За темою дисертаційних досліджень опубліковано 55 робіт, у тому числі 15 статей у наукових фахових виданнях, 6 статей у виданнях, що індексуються у наукометричній базі *Scopus*; 14 тез доповідей в збірниках наукових конференцій; 12 патентів України.

Автореферат і опубліковані у наукових виданнях праці повністю відображають зміст дисертації, основні результати та наукову новизну. Зміст

автореферату та основних положень дисертаційної роботи Вакулюк П.В. ідентичні та оформлені згідно вимог МОН України.

Структура та зміст дисертації

Дисертація складається зі вступу, списку позначень і скорочень, 6 розділів, висновків, списку використаних джерел та додатків. Матеріали дисертації викладені на 322 сторінках і містять 102 рисунки, 100 таблиць, а також містять 4 додатки на 52 стор., список використаних джерел включає 295 посилань на роботи вітчизняних і зарубіжних авторів на 32 сторінках.

У *вступі* висвітлено та обґрунтовано актуальність теми дисертаційної роботи; відзначено зв'язок дисертаційних досліджень з науковими програмами, планами і темами та особистий внесок здобувача; сформульовані мета і основні задачі досліджень, наукова новизна і практичне значення одержаних результатів; приведені відомості про апробацію роботи та її структуру. Об'єкт та предмет дослідження в повному обсязі відповідають поставленим завданням, що вирішуються в даній роботі.

Перший розділ присвячено аналізу проблем одержання та модифікування полімерних мембран на основі критичного огляду науково-технічної і патентної літератури. Наведено огляд сучасних методів модифікування полімерних мембран. Особлива увага приділена дослідженню фізико-хімічних чинників, що впливають на схильність полімерних мембран до біоколоїдного забруднення. На підставі здійсненого аналізу зроблено висновок про актуальність досліджень з поверхневого модифікування полімерних мембран прищепленням функціональних мономерів, а також полімераналогічними перетвореннями та іммобілізацією біоцидних речовин.

У *другому розділі* наведені основні характеристики використаних полімерних мембран, а також властивості застосованих різноманітних модифікаторів. Описано методи дослідження морфології та властивостей одержаних полімерних мембран залежно від природи полімерної основи та модифікаторів. Наведено методики одержання, а також модифікування полімерних мембран різної природи залежно від способу модифікування.

У *третьому розділі* розроблено засади технологій одержання полісульфонових, поліакронітрильних та флуорвмісних мембран інверсією

фаз як основ для подальшого модифікування. Виявлено, що морфологія одержаних мембран залежить від швидкості фазового розділення та визначається складом і температурою коагуляційної ванни. На підставі результатів визначення коефіцієнтів затримання ПЕГ різної молекулярної маси побудовано криві молекулярно-масового затримання, що дозволило встановити значення cut-off мембран. Встановлено, що природа розчинника суттєво впливає на структуру та характеристики мембран і з підвищенням температури коагуляційної ванни формуються мембрани з більшим діаметром пор. Обґрунтовано технологічні стадії процесу та технологічні параметри формування ультра- та мікрофільтраційних мембран як основ для подальшого об'ємного та поверхневого модифікування.

Четвертий розділ присвячений технологічним особливостям одержання полісульфонових, флуорвмісних і поліакрилонітрильних мембран з необхідними функціональними властивостями внаслідок об'ємного модифікування. Для об'ємного модифікування мембран у процесі їх формування були використані нові синтезовані йоногенні і комплексні сполуки на основі олігомерів лінійної та розгалуженої будови з функціональними гуанідинієвими, піридинієвими, сульфатними групами, олігоетер-гуанідинієвими комплексами з йонами металів. Встановлено, що введення у формувальний розчин йоногенних і ряду комплексних сполук завдяки їхній специфічній орієнтації в об'ємі та на поверхні пор мембран сприяє зміні таких їх фізико-хімічних властивостей як гідрофільність, знак і величина заряду поверхні, резистентність до забруднення. Виявлено, що полісульфонові мембрани, одержані в присутності йоногенних олігомерів, значно ефективніше затримують йоногенні високомолекулярні речовини, барвники, електроліти завдяки електрохімічному затримуванню. Введені у формувальний розчин йоногенні модифікатори ефективно гідрофілізують мембрани, змінюють заряд їх поверхні, що сприяє підвищенню стійкості до біоколоїдного забруднення.

У **п'ятому розділі** розроблено основи технології поверхневого модифікування полімерних мембран фізико-хімічними та хімічними методами. Розроблено способи модифікування поверхні одержаних

полімерних мембран-основ за допомогою прищеплення функціональних мономерів, полімераналогічних перетворень та іммобілізації відповідних функціональних та біоцидних сполук. Розроблено методи модифікування полімерних мембран йоногенними олігомерами з функціональними гуанідинієвими, піридинієвими, сульфатними групами, що дозволяють цілеспрямовано регулювати величину і знак заряду поверхні мембран. Встановлено, що величина кута змочування модифікованих мембран залежить від розгалуженості олігомерного модифікатора. Вперше поєднано активування поверхні полімерних мембран завдяки полімераналогічним перетворенням, прищепленої полімеризації функціональних мономерів з наступною іммобілізацією йоногенних полімерних антибактеріальних агентів (хітозану, полігексаметиленгуанідин хлориду, гуанідиновмісних олігомерів; комплексу полівінілпіролідону з йодом і антибіотика хінолонового ряду – налідиксовної кислоти). Розроблено методи модифікування поверхні ПЕТФ мембран хітозаном, гуанідинвмісним олігомером, полігексаметиленгуанідином з попереднім активуванням поверхні мембран завдяки окисненню, омиленню або прищеплення МАК.

У шостому розділі подано рекомендації щодо використання розроблених модифікованих полімерних мембран в харчовій промисловості, фармації, а також у технологіях очищення води. На підставі одержаних результатів обґрунтовано технологічні стадії та технологічні параметри, а також розроблено тимчасовий технологічний регламент на виготовлення експериментальної партії модифікованих ультра- і мікрофільтраційних мембран, які відзначаються гідрофілізованою і зарядженою поверхнею, що дає можливість подовжити термін їхньої експлуатації завдяки зменшенню біоколоїдного забруднення. Розроблено дослідно-експериментальну установку та здійснено промислові випробування технології доочищення стічних і оборотних вод з використанням модифікованих поліакрилонітрильних мембран на підприємстві ТОВ «НВП «УКРОРГСИНТЕЗ» (м. Київ). Для виготовленої експериментальної партії модифікованих полімерних ультра- і мікрофільтраційних мембран було розроблено технічні умови на дослідно-промислову партію

високоєфективних рулонних мембранних елементів. Результати випробувань модифікованих мембран у процесі очищення води показали доцільність очищення та знезараження води за допомогою запропонованої технології на підприємстві ТОВ «НВО «ЕКОСОФТ» (м. Київ).

Зауваження

Незважаючи на високий рівень дисертаційної роботи, є ряд зауважень, а саме:

1. У підрозділі 1.1 «Технологічні особливості формування полімерних мембран» огляду науково-технічної літератури недостатньо уваги приділено обґрунтуванню технологічних стадій і параметрів формування полімерних мембран (вибору середовища, температури, тиску, концентраційних чинників тощо) і їх впливу на властивості.
2. У підрозділі 1.3.2 «Модифікування поверхні», що викладений аж на 25 сторінках (стор. 44 - 68), надзвичайно ґрунтовно висвітлені методи модифікування полімерних мембран, але при цьому основна увага звернена на способи їх активування та природу матеріалу мембрани і модифікатора. Поза увагою залишились технологічні умови проведення процесів модифікування.
3. У методологічній частині не вказані які методики були використані для визначення таких показників, як температура плавлення ($T_{пл}$), температура склування (T_c), температура деструкції ($T_{5\%}$), міцність під час розривання (σ).
4. Не зовсім зрозуміло чим зумовлено використання у різних розділах роботи таких характеристик розроблених полімерних мембран як об'ємний потік води (стор. 104-108, 113, 114) та водопроникність (стор. 133, 137, 181), що мають однакове позначення – J_v і розмірність – $л/(м^2 \cdot год)$; яка різниця між ними і який їх фізичний зміст.
5. У розділі 3 одержано полімерні мембрани методом інверсії фаз як основ для подальшого модифікування з різних полімерів: полісільфону, флуорвмісних, поліакрилонітрилу; відзначено, що «обґрунтовано технологічно раціональні параметри формування мембран-основ» та

вибрано компонентний склад композицій, але не показано як це було здійснено.

6. Для визначення ступеня прищеплення модифікаторів на поверхні полімерних мембран (прищеплена полімеризація МАК на поверхні ПЕТФ мембран, вінілових мономерів до флуорвмісних мембран тощо) поряд з гравіметричним методом, який використано в роботі, доцільно було б застосувати і інші методи (інструментальні та хімічні), що дало б можливість підтвердити сам факт прищеплення та обґрунтованіше зробити висновки про ефективність прищеплення та середню молекулярну масу прищепленого ланцюга.
7. Не зрозуміло на підставі яких досліджень (власних чи з літератури) стверджується, що «у ПВП-йоді утворюється система, де дві групи зв'язуються з йодом, до того ж в середньому 80% вінілпіролідольних ланок у молекулі не зв'язується з йодом» (стор. 264). Поряд з цим, у роботі в недостатній мірі експериментальними дослідженнями підтверджено утворення комплексу ПВП-йод на ПАН мембрані.
8. У розділі 6, де наведені принципові технологічні схеми модифікування полімерних мембран, обґрунтування стадій процесів, слід було б більше уваги приділити вибору апаратурного оформлення процесів, конкретного технологічного устаткування та його характеристик.
9. У загальних висновках до роботи (висновки 10 і 11) акцентовано увагу, що «розроблено *методики* модифікування поверхні» поліетилентерефталатних і поліакрилонітрильних мембран. Але ці висновки слід було б розширити щодо розроблення основ технологій або ж методів, технологічних процесів та стадій, оскільки результати досліджень, які одержані під час виконання дисертаційної роботи, відображають у повній мірі ці технологічні аспекти.

Наведені вище зауваження не знижують загального позитивного враження від роботи, а можуть бути предметом дискусії та побажаннями для подальшої творчої дослідницької роботи.

Висновки

Дисертаційна робота Вакулук П.В. «Модифіковані полімерні мембрани із заданими функціональними властивостями» є завершеною науковою роботою, основні положення якої не викликають заперечень. Здобувачем вирішене важливе науково-прикладне завдання в області технології полімерних і композиційних матеріалів – розроблення фізико-хімічних і технологічних засад одержання функціоналізованих модифікованих полімерних мембран із підвищеною стійкістю до біологічного забруднення.

Вважаю, що за актуальністю теми, ступенем обґрунтованості наукових положень, достовірністю, науковою новизною, теоретичною та практичною цінністю, об'ємом і рівнем отриманих результатів, висновків, сформульованих у дисертації, повнотою їх викладення в опублікованих працях, представлена дисертаційна робота відповідає вимогам до робіт на здобуття наукового ступеня доктора технічних наук, зокрема, пп. 9, 10, 12 Положення про «Порядок присудження наукових ступенів», затвердженого Постановою Кабінету Міністрів України №567 від 24.07.2013, а її автор Вакулук Поліна Василівна заслуговує присудження наукового ступеня доктора технічних наук за спеціальністю 05.17.06 – технологія полімерних і композиційних матеріалів.

Офіційний опонент,
професор кафедри хімічної технології
переробки пластмас Національного університету
"Львівська політехніка",
доктор технічних наук, професор

В.Є. Левицький

Підпис проф. В.Є. Левицького
з а с в і д ч у ю

Вчений секретар
НУ «Львівська політехніка»



Р.Б. Брилинський