

ВІДГУК

офіційного опонента на дисертаційну роботу

Вакулюк Поліни Василівни

"Модифіковані полімерні мембрани із заданими функціональними властивостями", представлену на здобуття наукового ступеня доктора технічних наук за спеціальністю 05.17.06 - технологія полімерних і композиційних матеріалів

Одним із найбільш вживаних та сучасних методів очищення води від різних забруднювачів є використання мембран. Так, мембранні технології широко використовуються для опріснення морської води, видалення шкідливих мікроорганізмів, колоїдних частинок та йонів важких металів, і що дуже важливо для одержання питної води.

Перевага мембранних процесів фільтрування полягає в тому, що вони працюють у різних режимах (безперервних або періодичних), споживають значно менше енергії, ніж традиційні процеси розділення, не змінюють хімічну структуру розділюваних молекул, легко інтегруються в буді-які розділювальні агрегати через модульну природу і компактний розмір мембранних установок.

Дисертаційна робота Вакулюк П.В. "Модифіковані полімерні мембрани із заданими функціональними властивостями" присвячена розробленню технології одержання модифікованих полімерних мембран із заданими функціональними та покращеними селективними і антибактеріальними властивостями з використанням цілого комплексу нових технологічно обґрунтованих модифікувальних речовин-додатків в формувальних розчинах, а також поверхневого модифікування полімерних мембран за допомогою прищеплення функціональних мономерів, полімераналогічних перетворень та іммобілізації біоцидних речовин.

Таким чином, дослідження і подальші кроки стосовно модифікування мембран, які дозволяють впливати на ефективність їх фізико-хімічних і експлуатаційних характеристик в процесах фільтрування, а саме: гідрофільність

поверхні, вузький розподіл пор за розмірами, висока водопроникність (або питома продуктивність), високі значення коефіцієнта затримки речовин мембраною, хімічна стійкість до дії середовища, механічна міцність, відсутність виносу матеріалу мембрани у фільтрат, є безперечно вельми **актуальним напрямом**, пов'язаним з мембранними процесами і технологіями.

Представлена дисертаційна робота була виконана на кафедрі хімії Національного університету “Києво-Могилянська академія” в рамках наукових тем: „Розробка технологій отримання полімерних матеріалів та мембран з бактеріостатичними властивостями”, 2004-2006 рр. № держ. реєстрації 0104U000852; гранту УНТЦ, проект №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. реєстрації 0105U001621; грант 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. реєстрації 0107U000974; «Розробка гідрофобних порожнисто-волоконних мембран для мембраннодистиляційних процесів водоочищення та водопідготовки», 2012 – 2013 рр., № держ. реєстрації 0112U003162; «Розробка методів одержання новітніх функціональних полімерів та полімерних мембран для потреб водопідготовки та фармації» (2013-2015 рр.).

Основні доробки роботи:

Було розроблено мембрани-основи і проведена їх модифікація (об’ємна та поверхнева). Це пов’язано з тим, що важко дослідити структурні зміни в готовій мембранній плівці при об’ємному модифікуванні і не можливо об’єктивно порівняти

мембрани, отримані в лабораторних умовах та в промисловості, через відсутність інформації про склад та умови формування промислових мембран. До того ж, наявність підкладки в промислових полімерних мембранах вносить похибку у вимірювання фізико-хімічних та транспортних характеристик мембран.

Проведено роботу з дослідження фізико-хімічних властивостей мембран, структури їх поверхні й об'єму і показано вплив різних чинників на транспортні характеристики матеріалу мембран. Розроблено фізико-хімічні і технологічні основи одержання різних типів функціоналізованих полімерних мембран з підвищеною стійкістю до біологічного забруднення завдяки об'ємному і поверхневому модифікуванню новими йоногенними функціоналізованими олігомерами і полімерами біостатичної та біоцидної дії. У цьому полягає **наукова новизна роботи**, оскільки в попередніх дослідженнях такого профілю об'єктом вивчення були виключно транспортні властивості.

Розроблено наукові основи технології об'ємного та поверхневого модифікування полімерних мембран за допомогою нових йоногенних функціоналізованих олігомерів і полімерів для створення полімерних мембран з селективним поверхневим шаром, що дає можливість направлено змінювати функціональні властивості мембран.

Одержано ультра- та мікрофільтраційні полімерні мембрани-основи методом інверсії фаз і встановлено вплив комплексу фізико-хімічних чинників (зокрема, гідрофільність, заряд, рН-чутливість, біо- та гемосумісність, бактерицидність) і хімічної природи та будови полімеру (поліакрилонітрил, полісульфон, флуоровмісні полімери, поліетилентерефталат) на процес їх поверхневого та об'ємного модифікування.

Розроблено основи технології у процесах об'ємного та поверхневого модифікування мембран за допомогою нових синтезованих олігомерних йоногенних сполук лінійної і розгалуженої будови з різними функціональними групами та комплексами з йонами металів і встановлено їх вплив на характеристики поверхні та морфологію одержаних мембран. Встановлено особливості впливу типу (йоногенні і комплексні сполуки з олігомерами лінійної

та розгалуженої будови з функціональними гуанідинієвими, піридинієвими, сульфатними групами, олігоетер-гуанідинієвими комплексами з йонами металів) модифікувальних олігомерів і полімерів на механічні, теплофізичні властивості і структурні характеристики одержаних полімерних мембран, що дозволило отримати нові ультрафільтраційні мембрани з гідрофілізованою та зарядженою поверхнею, які забезпечують: підвищення продуктивності і селективності у процесах 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 біоколоїдного забруднення отриманих мембран, що дозволило одержати нові полімерні мембрани із заданими функціональними властивостями.

Розроблено технології одержання нових полімерних мембран з підвищеною стійкістю до біоколоїдного забруднення за допомогою об'ємного та поверхневого модифікування мембран з використанням нових типів йоногенних модифікувальних агентів і вивчено селективні та функціональні властивості одержаних мембран. За результатами досліджень створено низку нових функціоналізованих мембран з широким діапазоном властивостей та удосконалено технологічні процеси одержання гідрофільних, заряджених і бактерицидних полімерних мембран для підвищення ефективності їх використання у процесах водопідготовки, концентрування та розділення речовин різної природи.

Практичний інтерес даної роботи полягає в тому, що на основі отриманих результатів було розроблено технологію одержання низки модифікованих полімерних мембран з використанням об'ємного і поверхневого модифікування, обґрунтовано технологічні стадії процесів та встановлено 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, позитивного чи негативного 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 отриманих мембран, порівняно з традиційними, що сприяє значному економічному ефекту від їх застосування. На підставі отриманих результатів обґрунтовано технологічні стадії та технологічні параметри, а також розроблено технологічний регламент і виготовлено експериментальні партії модифікованих полімерних ультра- і мікрофільтраційних мембран, які відзначаються гідрофілізованою і зарядженою поверхнею, що дає можливість подовжити тривалість їхньої експлуатації завдяки зменшенню їхнього біоколоїдного забруднення і впроваджено відповідну дослідно-експериментальну установку та виконано дослідно-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 5 партію високоефективних рулонних мембранних елементів. Результати пілотних випробувань процесу очищення поверхневої води показали доцільність очищення і знезараження води за допомогою запропонованої технології з використанням модифікованих мембран на підприємстві ТОВ «НВО «Екософт» (м. Київ). Результати наукових досліджень використовуються у навчальному процесі в Національному університеті «Києво-Могилянська академія» під час викладання курсів «Методи синтезу та модифікування мембранних матеріалів», «Нанокompозитні полімери та мембрани», а також під час виконання наукових досліджень для захисту бакалаврських і магістерських кваліфікаційних робіт і кандидатських дисертацій.

Основні положення та результати дисертаційного дослідження повністю відображені у 55 наукових працях, з них 15 статей у наукових фахових виданнях України, 1 статті у виданнях України, які включено до міжнародних

наукометричних баз даних; 4 статті у науковому періодичному виданні іншої держави, включеному до міжнародних наукометричних баз даних; 9 публікацій у виданнях інших держав та інших наукових виданнях; 12 патентах України, з них 1 патенті України на винахід, 14 тезах доповідей на міжнародних і вітчизняних конференціях. Вважаю, що в опублікованих працях повною мірою відображено суть дисертаційної роботи.

Представлена дисертаційна робота оформлена у відповідності до вимог МОН України. Дисертаційна робота складається зі вступу, шести розділів, списку використаних літературних джерел.

У **першому розділі** подано ґрунтовний аналіз літератури щодо полімерних мембран на основі полісульфону, флуорвмісних полімерів, поліетилентерфталату і поліакрилонітрилу. Докладно розглянуто технології формування та методи модифікування полімерних мембран з метою надання їм заданих функціональних властивостей і проаналізовано переваги та недоліки цих методів. Обґрунтовано вибір об'єктів і методів дослідження, які дають можливість отримати полімерні мембрани із заданими функціональними властивостями для запобігання біоколоїдному забрудненню. Обґрунтовано мету і завдання досліджень.

У **другому розділі** описано властивості й наведено характеристики використаних реагентів, а також наведено опис методик експериментальних досліджень.

У **третьому розділі** на підставі комплексу експериментальних досліджень обґрунтовано технологічні параметри формування мембран-основ на основі полісульфону, полівініліденфлуориду і його кополімерів, поліакрилонітрилу для подальшого модифікування, що визначають їхні раціональні експлуатаційні характеристики.

У **четвертому розділі** описано результати щодо розроблення технології отримання полімерних мембран із заданими функціональними властивостями за допомогою об'ємного модифікування, а також результати дослідження структури і властивостей отриманих мембран. Для об'ємного модифікування полімерних мембран у процесі їх формування синтезовано нові йоногенні і комплексні

сполуки з олігомерами лінійної та розгалуженої будови з функціональними гуанідинієвими, піридинієвими, сульфатними групами, олігоетер-гуанідинієвими комплексами з йонами металів. За допомогою синтезованих сполук вперше одержані нові ПС, ФВм і ПАН мембрани з покращеними властивостями. Встановлено, що йоногенні і комплексні сполуки завдяки специфічній орієнтації в пористому тілі та на поверхні пор мембран здатні цілеспрямовано змінювати їх фізико-хімічні властивості: гідрофільність, знак і величину заряду поверхні, резистентність до забруднення.

У п'ятому розділі описано результати досліджень механізму утворення поверхневих селективних шарів мембран внаслідок комплексного поєднання методу поверхневого модифікування їхньої поверхні іммобілізацією олігомерів і полімерів з функціональними групами одночасно з попереднім активуванням поверхні хімічними, фізико-хімічними та фізичними методами, а також властивості отриманих полімерних мембран. Розроблено способи модифікування поверхні одержаних полімерних мембран-основ за допомогою прищеплення функціональних мономерів, полімераналогічних перетворень та іммобілізації відповідних функціональних та біоцидних сполук. Вивчено вплив типу модифікування на хімічну природу поверхні і структуру отриманих мембран, їхні функціональні та експлуатаційні характеристики. 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 модифікувального агента, а на величину ξ -потенціалу поверхні мембрани окрім структури ланцюга впливає ще й заряд груп модифікувального агента. Встановлено, що модифікування поверхні ПС мембран ЗОС суттєво змінює їх селективні характеристики щодо гумінових кислот (ГК), БСА, та неорганічних солей. Вперше поєднано активування поверхні полімерних (ПАН, ПС, ПЕТФ і ФВм) мембран за допомогою полімераналогічних перетворень прищепленої полімеризації функціональних мономерів з наступною

іммобілізацією йоногенних полімерних антибактеріальних агентів (хітозану, полігексаметиленгуанідин хлориду, гуанідиновмісних олігомерів; комплексу полівінілпіролідону з йодом і антибіотика хінолонового ряду – налідиксовнової кислоти). Показано, що внаслідок хімічної взаємодії функціональних груп активованої поверхні мембран з функціональними групами іммобілізованих агентів відбувається зміна заряду полімерних мембран, а також гідрофілізація їхньої поверхні, яка дозволяє регулювати селективність і продуктивність одержаних мембран. Встановлено залежності ξ -потенціалу одержаних мембран від кількості іммобілізованих на поверхні мембран йоногенних функціональних речовин і полімерів. Розроблено методики модифікування поверхні ПЕТФ мембран хітозаном, гуанідинвмісним олігомером, полігексаметиленгуанідином з попереднім активуванням поверхні мембран за допомогою окиснення, омилення та прищеплення метакрилової кислоти.

У шостому розділі сформульовано рекомендації щодо використання розроблених модифікованих полімерних мембран в харчовій, хімічній промисловості, фармації, а також у технологіях очищення природних та бактеріально- й технічно забруднених вод. На підставі отриманих результатів обґрунтовано технологічні стадії та технологічні параметри, а також розроблено технологічний регламент на виготовлення експериментальної партії модифікованих полімерних ультра- і мікрофільтраційних мембран, які відзначаються гідрофілізованою і зарядженою поверхнею, що дає можливість подовжити тривалість їхньої експлуатації завдяки зменшенню їхнього біоколоїдного забруднення, а також впроваджено відповідну дослідно-експериментальну установку та виконано дослідно-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 вискоєфективних рулонних мембранних елементів і результати пілотних випробувань з використанням модифікованих мембран

процесу очищення поверхневої води показали доцільність очищення та знезараження води за допомогою запропонованої технології на підприємстві ТОВ «НВО «ЕКОСОФТ» (м. Київ).

Матеріали дисертаційної роботи викладені з логічною послідовністю представленого матеріалу, чіткою зрозумілою науковою мовою. Автореферат дисертації як за структурою, так за змістом відповідає основним положенням дисертаційної роботи.

Представлені в дисертаційній роботі теоретичні викладки підтверджуються значною кількістю систематизованого експериментального матеріалу, отриманого з використанням таких методів досліджень: ІЧ-спектроскопія з перетворенням Фур'є, сканувальна електронна мікроскопія, вимірювання ξ -потенціалу поверхні мембран методом потенціалу протікання для визначення заряду поверхні, мікробіологічні методи (для дослідження антибактеріальних властивостей).

Вміле поєднання різних методів дослідження дало змогу дисертантці глибоко проаналізувати отримані результати і зробити виважені висновки та узагальнення. Ключові постулати добре узгоджуються між собою та доповнюють один одного.

Зауваження щодо змісту і оформлення дисертації та автореферату:

1. Чому саме ПЕГ і саме з ММ 35000 вибрано для вивчення селективності мембран ?
2. На жаль, в дисертації не використано тих можливостей, які надають ПЕТФ мембрани як модельні об'єкти, що характеризуються строго циліндричною формою пор для дослідження процесів модифікування мембран, трансмембранного перенесення. Зокрема не оцінено зміну розміру пор при активуванні мембран, при прищепленій полімеризації метакрилової кислоти, при модифікуванні активованих мембран антибактеріальними агентами, при аналізі розділових характеристик мембран.
3. Стор. 151 дисертації: «Одним з підходів регулювання характеристик полімерних мембран, їхньої молекулярної архітектури та біосумісних властивостей є введення традиційних йоногенних ПАР як компонентів

формувальних розчинів полімерів. Однак в цьому випадку не вдається досягти необхідного рівня функціоналізації поверхні мембран в силу вимивання названих сполук як в процесі формування мембран, так і подальшої їхньої експлуатації. З метою надання мембранам функціональних властивостей в даній частині роботи було досліджено введення у матрицю мембрани низькомолекулярних полімерів, що містять четвертинні амонієві групи, які надають мембранам бактерицидності». Чому автор вважає, що саме ці низькомолекулярні полімери, що містять четвертинні амонієві групи, не повинні вимиватись з полімерної матриці ?

4. Стор. 208. «Дослідження антибактеріальних властивостей модифікованих мембран (табл. 5.33) показує, що мембрани, модифіковані розчинами AgNO_3 , характеризуються 100 % бактерицидною активністю і зберігають її протягом 56 діб». Чи визначали яка кількість аргентум нітрату прищепилася до поверхні мембрани?

Вважаю, що наведені зауваження та недоліки не є принциповими і не впливають на загальну позитивну оцінку роботи, а також на наукову та практичну цінність представленої роботи.

Висновок про відповідність дисертації вимогам положень ДАК МОН України.

У роботі «Модифіковані полімерні мембрани із заданими функціональними властивостями» на підставі системних теоретичних і практичних досліджень вирішена важлива науково-технічна проблема, зокрема, розроблено технології одержання модифікованих полімерних мембран із заданими функціональними та покращеними селективними і антибактеріальними властивостями з використанням цілого комплексу нових технологічно обґрунтованих модифікувальних речовин-додатків в формувальних розчинах, а також поверхневого модифікування полімерних мембран за допомогою прищеплення функціональних мономерів, полімераналогічних перетворень та іммобілізації біоцидних речовин.

Робота виконана на високому науковому рівні, є актуальною, має фундаментальне та практичне значення.

Вважаю, що за актуальністю та об'ємом виконаних досліджень, новизною одержаних результатів, їх теоретичним та практичним значенням, ступенем обґрунтованості наукових положень дисертаційна робота "Модифіковані полімерні мембрани із заданими функціональними властивостями" повністю відповідає вимогам згідно пп. 9, 11 та 12 положення МОН про "Порядок присудження наукових ступенів і присвоєння вченого звання старшого наукового співробітника", затвердженого Постановою Кабінету Міністрів України № 567 від 24 липня 2013 року, а її авторка Вакулюк Поліна Василівна заслуговує на присвоєння наукового ступеня доктора технічних наук за спеціальністю 05.17.06 - технологія полімерних і композиційних матеріалів.

Офіційний опонент –

ректор ДВНЗ «Український державний
хіміко-технологічний університет»,
доктор технічних наук, професор

підпис Сухого К.М. засвідчую



К.М. Сухий

О.В. Зайцева