

ВІДГУК

офіційного опонента

на дисертаційну роботу *Вакулюк Поліни Василівни* «Модифіковані полімерні мембрани із заданими функціональними властивостями» представлена на здобуття наукового ступеня доктора технічних наук за спеціальністю

05.17.06 - технологія полімерних і композиційних матеріалів

Мембранні технології сьогодні знайшли застосування в багатьох сферах сучасного життя зокрема в біотехнології, медицині, харчовій промисловості, будівництві, в космічній галузі тощо. Проте, найширшого застосування вони знайшли в галузі захисту, моніторингу та очищення навколишнього середовища від техногенного забруднення, зокрема, це стосується очищення природних і стічних вод. Ця проблема для країн всього світу є проблемою пріоритетною.

Слід підкреслити, що чільне місце серед матеріалів, з яких виготовляють мембрани, що використовуються в процесах очистки води, посідають полімери. Проте, хоча чимало з них можна вважати потенційними мембранами, лише лічені, придатні для отримання якісних мембран, зокрема це полісульфони, поліакрилонітрил, поліетилентерефталат, поліпропілен та флуоровмісні мембрани, які завдяки унікальному поєднанню механічної міцності та хімічної стійкості використовують для мікро- та ультрафільтрації в галузях водопідготовки, очистки водних стоків тощо. Тому одним з нагальних і актуальних завдань сучасної науки про мембранні технології та мембранні матеріали, було, є і буде розробка ефективних способів отримання нових полімерних мембран або модифікування вже існуючих з метою надання їм специфічних властивостей, що якнайкраще б відповідали поставленим вимогам сьогодення. Зауважимо, що ефективність їх функціонування, як показує практика, значною мірою залежить від властивостей їх поверхні. Так, існує серйозна проблема інтенсивного біологічного та бактеріального забруднення – блокування поверхні полімерних мембран внаслідок адсорбції різних речовин, біоблокування тощо, що сильно знижує її транспортні характеристики та продуктивність. Створення мембран, стійких до такого забруднення при збереженні основних робочих параметрів, продуктивність і селективність, є не тривіальною задачею, а її комплексне розв'язання **актуальною проблемою** та одним з основних напрямів сучасної технології полімерів та полімерних композиційних матеріалів як з точки зору науки, так і практики.

Саме таке завдання було поставлено і розв'язане Вакулюк Поліною Василівною у її дисертаційній роботі, яка присвячена розробленню наукових основ технології одержання модифікованих полімерних мембран із заданими функціональними та покращеними селективними і антибактеріальними властивостями з використанням комплексу нових технологічно обґрунтованих модифікувальних речовин-додатків у формувальних розчинах, а також поверхневого модифікування полімерних мембран за допомогою прищеплення функціональних мономерів, полімераналогічних перетворень та іммобілізації біоцидних речовин. Отже, **актуальність** проведених автором досліджень не викликає сумніву, що підтверджує їх зв'язок з планами науково-дослідних робіт кафедри хімії Національного університету «Києво-Могилянська академія» в рамках науково-дослідницьких 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 водо підготовки»; «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 гідрофобних порожнисто-волоконних мембран для мембранно-дистиляційних 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.).

Ведучи мову про **ступінь обґрунтованості наукових положень і висновків, які викладені в дисертації**, слід зазначити, що вони базуються на детальному аналізі та вивченні проблеми, пов'язаної з процесами отримання мембран методом інверсії фаз з різних полімерів і визначення впливу на властивості та експлуатаційні характеристики мембран таких чинників як: тривалість витримки політих розчинів, природи та вмісту активних функціональних груп, антибактеріальної активності тощо. Автор докладно опрацював літературу з питань вибраної теми і обґрунтував доцільність досліджень, щодо розроблення модифікованих полімерних мембран із заданими функціональними та покращеними селективними і антибактеріальними властивостями з використанням комплексу нових технологічно виправданих модифікувальних речовин-додатків у формувальних розчинах, а також поверхневого модифікування полімерних мембран за допомогою прищеплення функціональних мономерів, полімераналогічних перетворень та іммобілізації біоцидних речовин. Щодо **достовірності наукових результатів**, ідей та експериментальних результатів дисертанта, отриманих за допомогою ефективних методів досліджень, зокрема ІЧ-спектроскопії, ЯМР, сканувальної та трансмісійної електронної мікроскопії, методу потенціалу протікання, мікробіологічних методів, то вони не викликають сумнівів.

Отже, **ступінь обґрунтованості наукових положень і висновків**, які викладено в дисертації, досить переконливі й повністю відображають основний зміст і результати експериментальних досліджень, що були одержані при виконанні роботи.

Новизна наукових результатів дисертації полягає, перед усім, в тому, що в **вперше** 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. При цьому автором вперше отримано ультра- та мікрофільтраційні полімерні мембрани-основи методом інверсії фаз і встановлено вплив комплексу фізико-хімічних чинників і хімічної природи та будови полімеру на перебіг їхнього поверхневого та об'ємного модифікування; розроблено основи технології об'ємного та поверхневого модифікування

мембран із залученням 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. Автором також вперше встановлено особливості впливу типу модифікувальних олігомерів і полімерів на структуру та властивості одержаних полімерних мембран, що дозволило отримати нові ультрафільтраційні мембрани з гідрофілізованою та зарядженою поверхнею, що забезпечило підвищення продуктивності та селективності при фільтруванні розчинів білків, гумінових кислот, барвників та низькомолекулярних електролітів, а також подовжило термін їхньої експлуатації завдяки зменшенню їх забруднення. Встановлено взаємозв'язок між хімічною будовою йоногенних нітрогенвмісних олігомерних і полімерних антибактеріальних агентів різного походження та продуктивністю, селективністю й стійкістю до біологічного забруднення отриманих мембран, що дозволило одержати полімерні мембрани із бажаними властивостями. Вперше розроблено технологію одержання нових полімерних мембран з підвищеною стійкістю до біологічного забруднення за допомогою їх об'ємного та поверхневого модифікування, із застосуванням нових йоногенних модифікаторів і вивчено селективні та функціональні властивості одержаних мембран.

Оцінюючи *практичну цінність роботи*, слід зазначити, що вона не викликає сумніву, позаяк у додатку до дисертації подано перелік технологічної документації та актів випробувань отриманих функціоналізованих мембран. Це свідчить, що їх можна використовувати у процесах водопідготовки, концентрування та розділення речовин різної природи. Зокрема, було розроблено технічні умови на дослідно-промислову партію вискоефективних рулонних мембранних елементів на основі модифікованих полімерних ультра- і мікрофільтраційних мембран. 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 також використовували у навчальному процесі в Національному університеті «Києво-Могилянська академія» під час викладання курсів «Методи синтезу та модифікування мембранних матеріалів», «Нанокompозитні полімери та мембрани».

Загальна характеристика дисертаційної роботи Вакулюк П.В.

Структура дисертаційної роботи традиційна. Вона складається з анотації, вступу, шести розділів, висновків, списку використаних джерел та додатків. Основний зміст роботи викладено на 322 арк., а 4 додатки на 52 арк. друкованого тексту. Робота містить 100 таблиць, 102 рисунки. Список використаних джерел становить 295 посилань на роботи вітчизняних і зарубіжних авторів.

В анотації подану загальну інформацію про роботу.

У *вступній* частині дисертації автором обґрунтовано актуальність теми дисертаційної роботи, сформульовані мета і завдання досліджень. Зазначено, роботу присвячено розробленню фізико-хімічних і технологічних засад одержання функціоналізованих полімерних мембран з підвищеною стійкістю до біологічного забруднення шляхом об'ємного або поверхневого модифікування новими

йоногенними функціоналізованими олігомерами і полімерами біостатичної та біоцидної дії. Подано коротку інформацію про структуру та обсяг роботи.

У *першому розділі* ґрунтовно проаналізовано та оцінено сучасний стан досліджень в царині полімерних мембран і мембранних технологій, зокрема щодо використання 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. Зокрема, автор детально розглянув фазово-інверсійний метод одержання мембран з розчинів. Проведений аналіз літературних даних дозволив обґрунтувати вибір об'єктів і методів дослідження, які дають можливість отримати полімерні мембрани із заданими функціональними властивостями, та сформулювати мету й завдання досліджень.

У *другому розділі* подано опис характеристик матеріалів і реагентів, які використано у роботі, та опис інструментальних методів і методик, якими дисертант користувався в своїх дослідженнях.

У *третьому розділі* наведено експериментальні результати, щодо розроблення технологічних засад формування полісульфонових, флуорвмісних і поліакрилонітрилових мембран. Спираючись на результати експериментальних досліджень визначено оптимальні технологічні параметри формування методом інверсії фаз базових мембран на основі зазначених полімерів для подальшого їхнього модифікування. Подано детальний опис отримання полімерних мембран методом інверсії фаз.

У *четвертому розділі* наведено 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 було використано нові йоногенні і комплексні сполуки з олігомерами лінійної та розгалуженої будови з функціональними гуанідинієвими, піридинієвими, сульфатними групами, олігоестер-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 гуанідинісвими, піридинісвими, 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 ζ -потенціалу поверхні мембрани окрім структури ланцюга впливає ще й заряд груп модифікатора. 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 – налідиксовної 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 ζ -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 прищепленням 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 біокоолоїдного 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).

В додатках до роботи подано технічну документацію та акти випробувань отриманих і модифікованих мембран, які свідчать, що розроблені функціональні мембрани можна використовувати у процесах очищення промислових і комунальних стічних вод.

Загалом, дисертантом проведено велику за обсягом експериментальну роботу, що дозволило йому оптимізувати технологію одержання низки нових функціоналізованих мембран. Дуже вдалим і доцільним є використання в роботі широкого спектру фізико-

хімічних методів досліджень. Одержані із застосуванням цих методів дані добре підтверджують обґрунтованість наукових положень і висновків дисертаційної роботи.

Наукові публікації та автореферат досить повно відображають зміст дисертації, основні наукові результати якої опубліковані у фахових журналах та доповідались на міжнародних і вітчизняних конференціях.

Принагідно слід зауважити, що опубліковані результати дисертації відповідають вимогам наказу Міністерства освіти і науки України від 17 жовтня 2012 року №112 (зі змінами) «Про опублікування результатів дисертацій на здобуття наукових ступенів доктора і кандидата наук», зокрема підпункту 2.2.

Разом з тим, до дисертації є зауваження.

Зауваження стосовно оформлення автореферату та дисертації, а також викладення матеріалу.

Перший висновок фактично не є висновком, оскільки не розкриває, що встановлено в результаті дослідження. Решта висновків, навпаки, занадто деталізовані та об'ємні. Наприклад, у висновку 2, варто було б залишити лише останнє речення.

В роботі цілком обґрунтовано для отримання відтворюваних результатів використано мембрани власного виготовлення. Однак, враховуючи її практичну цілеспрямованість, слід було б провести порівняння за основними показниками з промисловими мембранами.

В дисертації на Рис.3.12. (стор.121) наведено діаграму фазового стану, проте не зазначено чи побудована діаграма автором з використанням свої даних, чи взята з літератури; якщо так, то слід було б навести відповідне посилання. Не зрозуміло також чи міркування на підставі даної діаграми носять теоретичний характер, чи практичний.

Як базову суміш для виготовлення ПАН мембран було вибрано 14 %-й розчин ПАН у воді, при якому водопроникність мембрани складає $J_v = 177 \text{ л}\cdot\text{м}^{-2}\cdot\text{год}^{-1}$, а коефіцієнт затримки $R=11 \%$ (стор. 123) тоді як мембрани з такими параметрами в табл. 3.5 немає.

В розділі 3 на стор. 123 показано, що об'ємний потік води зменшується зі зміною розчинника, причому найвищий показник має ДМСО, а найменший ДМФА. На це вказують залежності, наведені на рис.3.16. Проте в роботі чомусь як один з компонентів формувального розчину переважно використовується саме ДМФА.

В розділі 5 на Рис. 5.35 (стор. 208) наведено схему комплекси хітозану, а на стор. 211 також на Рис. 5.35 наведено залежності ξ -потенціалу від тривалості іммобілізації.

В розділах 4 і 5 практично відсутні дані електронної мікроскопії, хоча інформація про порувату структуру мембран, отриманих внаслідок об'ємної модифікації або поверхневої модифікації (тут йдеться про прищеплення на поверхню мембран активних компонентів) були б корисними, як з наукової, так і технологічної точок зору. Взагалі, в роботі, на мою думку, мало приділено уваги кількісним параметрам оцінки поруватості.

Щодо мови й стилю викладення матеріалу, то загалом текст дисертації залишає гарне враження. Проте, в дисертаційній роботі трапляються орфографічні та друкарські помилки. Зокрема, в дисертації й авторефераті трапляються поширені серед здобувачів

вчених ступенів систематичні орфографічні помилки. Йдеться про написання іменників чоловічого роду другої відміни у родовому відмінку. Наприклад, в тексті дисертації написано *коефіцієнту, мономеру, каталізатору*, а слід писати відповідно *мономера, коефіцієнта, каталізатора* (хоча в деяких випадках написання таких іменників в роботі відповідає правилам граматики.) Трапляються й інші помилки.

В роботі також трапляються повторювання. Так, опис способу отримання мембран методом інверсії фаз наведено в розділі 1, 2 та 3. На стор.68-69 двічі подано один і той же текст.

Проте, зроблені зауваження мають лише частковий характер, не торкаються основного змісту і загальної високої оцінки дисертації Вакулюк Поліни Василівни, у роботі якої 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.

Враховуючи вищевикладене вважаю, що за обсягом, рівнем виконання, актуальністю, науковою новизною сформульованих положень та практичною значимістю представлена дисертаційна робота «Модифіковані полімерні мембрани із заданими функціональними властивостями» повністю відповідає вимогам «Порядку присудження наукових ступенів», затвердженого Постановою Кабінету Міністрів України від 24 липня 2013 року № 567, а її автор Вакулюк Поліна Василівна заслуговує на присудження наукового ступеня доктора технічних наук за спеціальністю 05.17.06 – технологія полімерних і композиційних матеріалів.

Офіційний опонент:

Директор Інституту хімії високомолекулярних сполук НАН України, завідувач відділу фізикохімії полімерів Інституту хімії високомолекулярних сполук НАН України
д.х.н., с.н.с.

О.О. Бровко

