

ВІДГУК

офіційного опонента Гринишина Олега Богдановича на дисертаційну роботу Лебедева Володимира Володимировича «**Наукові основи отримання гібридних полімерних матеріалів модифікованих гуміновими речовинами бурого вугілля**», представлену на здобуття наукового ступеня доктора технічних наук за спеціальністю 05.17.07 – Хімічна технологія палива і паливно-мастильних матеріалів

Актуальність теми.

Україна володіє значними запасами бурого вугілля, які в наш час використовуються дуже обмежено. Перспективним на сьогодні є напрямок неенергетичного та непаливного використання сировинної бази бурого вугілля, що в повній мірі відповідає реалізації принципу сталого розвитку «ZeroWaste», який є одним з найважливіших в сучасній глобальній економіці.

Значний інтерес в цьому плані викликають гумінові речовини, виділені з бурого вугілля. Ці продукти можна використовувати для підвищення родючості ґрунтів, відновлення та біоремедіації початкових екологічних показників ґрунту та земель, у процесах водоочищення тощо. Перспективним є використання гумінових речовин бурого вугілля як модифікатора нафтових бітумів, а також у процесах функціонального модифікування полімерів і полімерних композиційних матеріалів.

Науково-дослідні роботи в цих напрямках з наступним їх впровадженням у промисловість є надзвичайно важливими, оскільки вони зможуть наблизити вирішення багатьох проблем сучасності – створення нового напрямку використання бурого вугілля; одержання нових типів високоякісних бітумних матеріалів; одержання нових типів біодеградабельних гібридних полімерних матеріалів різного призначення.

В дисертаційній роботі Лебедева В.В. розроблено новий комплексний підхід до процесу непаливного використання бурого вугілля, який охоплює вищезгадані напрямки. Тому вважаю, що актуальність цієї дисертаційної роботи не викликає жодного сумніву.

Актуальність теми роботи також підтверджується і тим, що вона

пов'язана з виконанням в рамках ініціативних та прикладних держбюджетних тем МОН України: «Дослідження і розробка полімерних композиційних матеріалів з різними функціональними властивостями» (ініціативна тема №0119U002559), «Розробка кровоспинних гідрогелевих і мікроголчастих трансдермальних пластирів для невідкладної стабілізації поранених в бойових умовах» (ДР № 0124U001414).

Ступінь обґрунтованості наукових положень, висновків і рекомендацій, сформульованих в дисертаційній роботі.

Ступінь обґрунтованості наукових положень, висновків і рекомендацій, сформульованих в дисертаційній роботі Лебедева В.В. є високим й базується на аналізі науково-технічних джерел за даною проблемою, чіткій постановці мети і завдань дослідження, використанні сучасних методів дослідження, зіставленні і критичному аналізі отриманих результатів у порівнянні з результатами інших дослідників і якісному формулюванні отриманих висновків.

Достовірність результатів досліджень.

Достовірність результатів дисертаційного дослідження забезпечується коректністю постановки завдань, використанням загальноприйнятих стандартизованих або науково-обґрунтованих методів досліджень, коректним обробленням експериментальних результатів, а також перевіркою окремих результатів сторонніми організаціями з наданням відповідних актів.

До основних нових наукових результатів дисертації слід віднести наступне:

- встановлено, що фенольні гідроксильні –ОН та карбоксильні COO– групи в кількості 2-4 мас. % визначають здатність гумінових речовин вугілля виступати гібридним модифікатором біодеградабельних полімерних матеріалів завдяки таким механізмам: хімічній взаємодії за метилен гідроксильними групами з утворенням естерних зв'язків, координаційного зв'язування з аміногрупами з утворенням пептидних груп -CONH-, диполь-дипольної взаємодії з присутністю водневих

зв'язків та конформаційних змін, що дає змогу покращити технологічні, міцнісні та експлуатаційні властивості полімерів;

- встановлено, що гібридне модифікування гуміновими речовинами бурого вугілля гідрогелів желатину відбувається за механізмом матричного синтезу завдяки водневим зв'язкам між гуміновими речовинами та желатином, перебудови первинних амідів в суміші желатину з гуміновими речовинами вугілля, які при взаємодії з молекулами води «секвеструють» їх, перешкоджаючи координації з ланцюгами желатину та викликають конформаційні зміни вторинної структури желатину, що дає змогу підвищити експлуатаційні властивості гідрогелів, зокрема ступінь набрякання та час втрати липкості;
- встановлено, що гібридне модифікування гуміновими речовинами вугілля полівінілового спирту (ПВС) відбувається за механізмом матричного синтезу і пов'язана з диполь-дипольними взаємодіями у вигляді водневого зв'язку між гідроксильною групою ланцюгів ПВС та гідроксильними та карбоксильними групами гумінових речовин вугілля, що дає змогу інтенсифікувати утворення надмолекулярних структур полімеру;
- встановлено, що між функціональними групами гумінових речовин вугілля та ПВС виникають додаткові взаємодії, відбувається посилення кристалізації ланцюгів ПВС, утворюються надмолекулярні структуру полімеру, в яких гумінові речовини вугілля виконують роль агенту зшивання ланцюгів, що дає змогу отримувати біодеградабельні плівки з підвищеними міцністю та водостійкістю;
- встановлено, що гібридне модифікування гуміновими речовинами вугілля гідроксипропілметилцелюлози (ГПМЦ) відбувається за механізмом матричного синтезу пов'язаного зі зшиванням ГПМЦ за рахунок багатоточкової хелатної взаємодії з карбоксильною групою гумінових речовин вугілля; при цьому, збільшення вмісту гумінових речовин вугілля у досліджуваних розчинах ГПМЦ спричиняє агломерацію та

- посилення процесів структуроутворення полімеру, що дає змогу отримувати біодеградабельні плівки з підвищеними міцністю та водостійкістю;
- встановлено, що гібридне модифікування гуміновими речовинами вугілля полілактиду (ПЛА) відбувається за механізмом матричного синтезу завдяки наявності водневих та естерних зв'язків між ПЛА і гуміновими речовинами вугілля, що спричиняє утворення більш жорсткої сітчастої структури та підвищення ступеня кристалізації в порівнянні з вихідним полімером, що дає змогу підвищити міцність композитів на основі ПЛА;
 - набули подальшого розвитку дослідження механізму отримання гібридних гідрогелів желатину, біодеградабельних плівок ПВС і ГПМЦ та композитів ПЛА та сформовані наукові основи отримання гібридних полімерних матеріалів модифікованих гуміновими речовинами вугілля.

Значимість отриманих результатів для науки і практичного використання.

Автором дисертаційної роботи вперше розроблений комплексний підхід до непаливного використання бурого вугілля.

Розроблені двостадійні схеми технологічних процесів отримання гібридних полімерних матеріалів модифікованих гуміновими речовинами бурого вугілля. При цьому на першій стадії одержують гумінові речовини бурого вугілля – гібридні модифікатори, а на другій стадії здійснюють гібридну модифікацію гідрогелів желатину, біодеградабельних плівок ПВС, ГПМЦ і композитів ПЛА отриманими на першій стадії модифікаторами. Зокрема, за вказаними двостадійними схемами одержують біодеградабельні гібридні матеріали та наповнені композити на основі ПЛА, кавової гущі та гумінових речовин при їх сумарному вмісті 0,5 мас. % з високими міцнісними (максимальні ударна в'язкість 45 кДж/м² та межа міцності при згині 520 МПа), мембранними (селективність по відношенню Cu^{2+} – 95 % та Pb^{2+} – 94 %; а для таких Cd^{2+} , Hg^{2+} , Zn^{2+} , та Co^{2+} – 82 – 89%) та електричними (опір 25 – 31 Ωsq^{-1}) властивостями.

Визначені раціональні склади гібридних гідрогелів желатину, біодеградабельних плівок ПВС та ГПМЦ і композитів ПЛА, модифікованих гуміновими речовинами бурого вугілля, з заданими експлуатаційними властивостями, придатних для одержання антибактеріальних гелів, патчів, масок для шкіри людини, міцних водостійких плівок з антибактеріальними властивостями для сухих та вологих харчових продуктів з подовженим терміном зберігання, тари та пакування харчових продуктів, високоселективних мембран та деталей мікроелектроніки.

Практична значимість розробок підтверджена 3 патентами України на корисну модель. Отримані результати пройшли успішні напівпромислові випробовування в умовах ТОВ «ЕВА ГЛОБАЛ ТЕХНОЛОДЖІ», ТОВ «НВП «МАТЕРІАЛ ВІЗАРД», Державного підприємства «Український державний науково-дослідний вуглехімічний інститут «УВХІН», що підтверджено відповідними актами.

Теоретичні та практичні результати, які отримані під час виконання дисертаційної роботи, використовуються в навчальному процесі на кафедрі технології переробки нафти, газу і твердого палива НТУ «ХП» та на кафедрі військової фармації Української військово-медичної академії (м. Київ).

Повнота викладення результатів досліджень в опублікованих працях.

Усі основні положення дисертаційної роботи висвітлені в наукових публікаціях. За темою дисертації опубліковано 56 наукових праць, з них 16 статей у наукових періодичних фахових виданнях України категорії «А», «Б»; 14 статей у наукових періодичних фахових виданнях що входять до міжнародних наукометричних баз SCOPUS або WEB of Science, 4 статті у наукових періодичних виданнях України та інших держав, 2 розділи колективної монографії (у співавторстві), 17 матеріалів та тез доповідей на наукових конференціях різного рівня, 3 патенти України на корисну модель.

Оцінка змісту дисертаційної роботи.

Дисертаційна робота Лебедева Володимира Володимировича складається зі вступу, семи розділів, висновків, списку використаних джерел та 9 додатків.

У «Вступі» обґрунтовано актуальність проблеми, сформульовано мету та задачі досліджень, а також наукову новизну та практичне значення одержаних результатів. показано зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами, охарактеризовано особистий внесок здобувача та апробацію роботи.

У першому розділі «Сучасний стан та перспективи непаливного використання гумінових речовин та кислот вугілля як гібридних модифікаторів матеріалів», обсягом 48 с., наведений аналіз джерел літератури стосовно структури, властивостей та функціональних напрямів застосування гумінових речовин, особливостей одержання та властивостей гібридних матеріалів. Окреслено перспективи використання гумінових кислот та речовин з метою покращення властивостей гібридних біодеградабельних матеріалів та композитів.

У другому розділі «Об'єкти та методи досліджень», обсягом 20 с., описано методики експериментів та аналізів, а також перелічено вихідні речовини, які використовувалися для проведення досліджень.

У третьому розділі «Дослідження сировинної бази для одержання похідних бурого вугілля та оцінці їх потенціалу непаливного застосування», обсягом 53 с., описано класифікаційний розподіл сировинної бази бурого вугілля України для одержання його похідних. Продемонстровано можливість непаливного застосування похідних бурого вугілля та їх здатності до гібридної модифікації, зокрема для модифікування бітумів та полімерних матеріалів.

У четвертому розділі «Технологія гібридної модифікації гуміновими кислотами гідрогелів: фізико-хімічні особливості одержання, властивості та матеріали», обсягом 30 с., описані особливості одержання гібридно модифікованих гуміновими кислотами біодеградабельних гідрогелів на основі желатину з підвищеним ступенем набрякання та покращеними антибактеріальними властивостями, що можуть використовуватися для одержання антибактеріальних гелів, патчів, масок для шкіри людини, а також для виготовлення пакувальних капсул для біологічно-активних речовин.

У п'ятому розділі «Технологія гібридної модифікації гуміновими кислотами біодеградабельних плівок: фізико-хімічні особливості одержання, властивості та матеріали», обсягом 37 с., описані особливості процесу гібридного модифікування гуміновими кислотами плівок полівинілового спирту та гідроксипропілметилцелюлози з метою одержання міцних водостійких плівок з антибактеріальними властивостями, що можуть використовуватися для одержання пакування для харчових продуктів.

У шостому розділі «Технологія гібридної модифікації гуміновими речовинами біодеградабельних композитних матеріалів: фізико-хімічні особливості одержання, властивості та матеріали», обсягом 43 с., описані особливості одержання гібридно модифікованих гуміновими речовинами біодеградабельних композитних матеріалів полілактиду в тому числі кавонаповнених. Останні можуть використовуватися для одержання багаторазового посуду, тари та пакування харчових продуктів, а також окремих матеріалів для мікро- та наноелектроніки.

У сьомому розділі «Розробка технологічних основ використання похідних бурого вугілля для одержання гібридно модифікованих матеріалів», обсягом 12 с., описані основи технології виробництва гумінових кислот та гумінових речовин, а також технології гібридної модифікації ГК при одержанні гібридних біоградабельних гідрогелей желатину, технології гібридної модифікації ГК при одержанні гібридних біодеградабельних плівок ПВС та ГПМЦ, технології процесу екструзії гібридних біодеградабельних полімерних плівок та технології гібридної модифікації ГК при одержанні гібридних біодеградабельних кавонаповнених композитів на основі ПЛА та ГР.

Висновки до розділів та загальні висновки за результатами дисертаційної роботи сформульовані достатньо чітко і виразно та відповідають змісту дисертаційної роботи.

Список використаних джерел з 362 найменувань є достатньо повним і охоплює сучасні вітчизняні та зарубіжні публікації за тематикою дисертаційної роботи Лебедева В.В.

Зміст автореферату відображає основний зміст дисертації та достатньо повно розкриває внесок здобувача в наукові результати та практичну цінність роботи.

До дисертаційної роботи можна зробити такі зауваження:

1. Розділ 1 доцільно було б скоротити. Також у ньому відсутня інформація про використання гумінових кислот як додатку до дорожніх бітумів з метою сповільнення їхнього технологічного старіння.
 2. У розділі 3 (підрозділ 3.2) досліджено використання продуктів переробки бурого вугілля для модифікування нафтових бітумів. Однак відсутнє чітке формулювання – якого саме результату добивався автор. Які з показників бітуму він прагнув покращити і чи отриманий модифікований бітум відповідає вимогам чинних нормативних документів.
 3. Потребує додаткового пояснення характер зміни групового складу бітуму (табл. 3.15, С.104) при його модифікуванні продуктами переробки бурого вугілля.
 4. В дисертаційній роботі наголошується, що гібридне модифікування гуміновими речовинами бурого вугілля дозволяє надати усім дослідженим матеріалам (гідрогелям желатину, біодеградабельним плівкам полівінілового спирту і гідроксипропілметилцелюлози та композитам полілактиду) антибактеріальні властивості. З іншого боку, здатність матеріалу до біодеградації пов'язана з їх руйнуванням завдяки дії різних бактерій та мікроорганізмів. Це фактично два протилежних чинники, однак в тексті роботи їх взаємовплив в розроблених біодеградабельних гібридних полімерних матеріалів, модифікованих гуміновими речовинами, не досліджено.
 5. В науковій новизні дисертаційної роботи наголошується, що здатність гумінових речовин вугілля виступати гібридним модифікатором по відношенню до біодеградабельних полімерних матеріалів зумовлена наявністю фенольних гідроксильних –ОН та карбоксильних COO– груп у кількості 2-4 % мас., в той же час, в дисертації відмічається вплив ступеня
-

метаморфізму бурого вугілля (збільшенням ступеня метаморфізму, виходу летких речовин та вмісту кисню) різних зразків на рівень умовної в'язкості розчинів досліджених біодеградабельних полімерів та фактичну здатність гумінових речовин до гібридної модифікації. Таким чином, чітко не зрозуміло, які саме характеристики гумінових речовин бурого вугілля підвищують та визначають їх здатність до гібридної модифікації.

6. Не зрозуміло, чим саме відрізняються технологічні схеми одержання гідрогелів та біоплівки без використання гумінових кислот та з їх використанням. Що саме автор запропонував нового в плані технології?
7. Незважаючи на хороші результати, отримані при дослідженні біодеградабельних кавонаповнених композитів викликає певний сумнів реалістичність використання кавової гуші у технологічних процесах великої продуктивності. Зокрема незрозуміло, яким чином можна зібрати десятки тон цього продукту для реалізації промислового виробництва.
8. У розділі 7 відсутні технологічні карти процесів одержання ГК та ГР, а також процесів одержання гібридних полімерних матеріалів з використанням гумінових речовин бурого вугілля. Також відсутні матеріальні баланси цих процесів, що суттєво ускладнює їх сприйняття з практичної точки зору.
9. В дисертаційній роботі присутні окремі помилки та неточності. Зокрема некоректна назва табл. 2.4. (С.70); некоректні терміни «Гудрон виготовляють із західноукраїнських олій / орховицької олії» в табл. 2.6 (С.71) та табл. 3.13 (С.103).

Однак, вказані зауваження не є принциповими і не знижують достатньо високого рівня проведених наукових досліджень та технічного оформлення дисертаційної роботи.

Висновок

Дисертаційна робота Лебедева Володимира Володимировича «Наукові основи отримання гібридних полімерних матеріалів модифікованих гуміновими

речовинами бурого вугілля» за своїм змістом відповідає паспорту спеціальності 05.17.07 – Хімічна технологія палива і паливно-мастильних матеріалів. Дисертація є завершеною науково-дослідною роботою, яка вирішує важливу науково-прикладну проблему, а саме створено науково-технологічні основи непаливного використання гумінових кислот та гумінових речовин бурого вугілля як гібридних модифікаторів біодеградабельних полімерних матеріалів, які характеризуються підвищеною міцністю та покращеними експлуатаційними властивостями. Дисертація «Наукові основи отримання гібридних полімерних матеріалів модифікованих гуміновими речовинами бурого вугілля» Лебедева В.В. виконана із дотриманням принципів академічної доброчесності. Дисертаційна робота відповідає вимогам п.п. 7, 8, 9 «Порядку присудження та позбавлення наукового ступеня доктора наук», затвердженого постановою Кабінету Міністрів України від 17 листопада 2021 року № 1197, а її автор – Лебедев Володимир Володимирович – заслуговує присудження наукового ступеня доктора технічних наук за спеціальністю 05.17.07 – Хімічна технологія палива і паливно-мастильних матеріалів.

Офіційний опонент
завідувач кафедри хімічної технології
переробки нафти і газу
Національного університету
«Львівська політехніка»,
доктор технічних наук, професор

Гринишин О.Б.

Підпис д.т.н. Гринишина О.Б. засвідчую:

Вчений секретар
Національного університету
«Львівська політехніка»



Брилинський Р.Б.

21.11.2024 р.