

ВІДГУК

опонента Баннікова Леоніда Петровича
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.

Сучасний рівень наукового та промислового розвитку характеризується високим попитом на створення та використання функціональних полімерних матеріалів і композитів з особливим спектром характеристик, таких як висока механічна міцність та хімічна стабільність. Важливе значення має розробка гібридних полімерних матеріалів, що поєднують у собі хімічно різні компоненти, зазвичай органічні та неорганічні. Це поєднання дозволяє досягти синергетичного ефекту корисних властивостей у готовому гібриді, що значно розширює функціональні можливості таких матеріалів та збільшує сфери їх застосування.

У дисертації обґрунтовано важливість полімер-силікатних, полімер-металевих та полімер-вуглецевих композитів, які вже широко використовуються в машинобудівній, аерокосмічній, медичній та інших галузях промисловості. У цьому дослідженні основну увагу зосереджено на застосуванні похідних бурого вугілля як гібридних модифікаторів полімерів. Похідні бурого вугілля, завдяки унікальній структурі, природним сорбційним та іонообмінним властивостям, а також високому вмісту біологічно активних гумінових речовин, мають значний потенціал для модифікації полімерних матеріалів.

Особливо перспективними є гібридні полімерні матеріали з використанням гумінових речовин, які здатні позитивно впливати на механічну міцність та стійкість полімерів, а також покращувати їх експлуатаційні характеристики. Дисертаційне дослідження присвячено створенню нових напрямів використання гумінових речовин як гібридних модифікаторів, що відповідає принципу сталого

розвитку «ZeroWaste» – одному з ключових принципів сучасної глобальної економіки.

Дисертаційна робота Лебедева Володимира Володимировича є актуальною і своєчасною, оскільки розробка та впровадження гібридних полімерних матеріалів з використанням природних гумінових речовин відкриває нові можливості для промисловості України та інших країн світу.

Актуальність теми роботи підтверджується так само й тим, що вона виконувалася 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.

Наукові положення, висновки та рекомендації, представлені в дисертаційній роботі Лебедева В.В., мають високий ступінь обґрунтованості. Вони спираються на аналіз науково-технічних джерел з досліджуваної проблематики, чітко сформульовану мету та задачі дослідження, застосування сучасних дослідницьких методів, порівняння та критичний аналіз отриманих результатів з даними інших дослідників, а також на якісне формулювання висновків.

Обґрунтованість наукових положень, висновків і рекомендацій, викладених у дисертаційній роботі, підтверджується результатами експериментальних досліджень, проведених за допомогою сучасних методів аналізу, які проводились із застосуванням технічного, елементного, хімічного, спектрального, мікроскопічного аналізів, а також методами віскозиметрії, кондуктометрії, потенціометричного титрування, термічного аналізу, рентгеноструктурного аналізу.

Для класифікації сировинної бази бурого вугілля було використано

теоретичні методи дослідження, зокрема узагальнення, систематизацію та класифікацію.

Отримані результати критично проаналізовані і співставлені у порівнянні з результатами інших дослідників, з існуючими аналогічними матеріалами. Це теж підтверджує обґрунтованість наукових положень, висновків і рекомендацій, викладених в дисертаційній роботі результатів дослідження.

Достовірність результатів досліджень.

Достовірність результатів дисертаційного дослідження забезпечується коректністю постановок задач; врахуванням представницької кількості факторів, які впливають на розв'язання задачі з гібридної модифікації різних матеріалів гуміновими речовинами бурого вугілля; застосуванням стандартних процедур математичної статистики. Про достовірність отриманих результатів свідчить їх взаємоузгодженість з теоретичними та експериментальними даними провідних наукових шкіл та фахівців в галузі технології полімерних матеріалів. Достовірність отриманих в роботі результатів підтверджена актами впровадження та позитивними результатами напівпромислових випробувань.

До основних нових наукових результатів дисертації слід віднести наступне:

- встановлено, що фенольні гідроксильні $-OH$ та карбоксильні $COO-$ групи у кількості 2-4 мас. % визначають здатність гумінових речовин вугілля виступати гібридним модифікатором по відношенню до полімерних матеріалів (біодеградабельних речовин) за рахунок таких механізмів: хімічної 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 дозволяє підвищити комплекс технологічних, міцнісних та експлуатаційних властивостей полімерів;

- встановлено, що гібридна модифікація гуміновими речовинами бурого вугілля гідрогелів желатину відбувається за механізмом матричного синтезу за рахунок водневих зв'язків 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 дозволяє підвищити експлуатаційні властивості гідрогелів: ступінь набрякання та час втрати липкості;

- встановлено, що гібридна модифікація гуміновими речовинами вугілля полівінілового спирту (ПВС) відбувається за механізмом матричного синтезу і пов'язана з диполь-дипольними взаємодіями і водневим зв'язком між гідроксильною групою ланцюгів ПВС та гідроксильними та карбоксильними групами гуміновими речовинами вугілля, що дозволяє 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 структури полімеру, в яких гумінові речовини вугілля виконують роль агенту зшивання ланцюгів, що дозволяє отримувати біодеградабельні плівки з підвищеними міцністю та водостійкістю;

- встановлено, що гібридна модифікація 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 агломерацією та посиленням процесів структуроутворення полімеру, що дозволяє отримувати біодеградабельні плівки з підвищеними міцністю та водостійкістю;

- встановлено, що гібридна модифікація гуміновими речовинами вугілля полілактиду (ПЛА) відбувається за механізмом матричного синтезу за рахунок 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 дозволяє 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.

Наукова значимість отриманих результатів полягає у встановленні здатності гумінових речовин вугілля діяти як гібридний модифікатор для широкого спектра біодеградабельних полімерних матеріалів завдяки механізмам хімічної взаємодії. Крім того, систематизовані механізми гібридної модифікації гуміновими речовинами вугілля для різних полімерів, зокрема гідрогелів на основі желатину, біодеградабельних плівок ПВС і ГПМЦ та композитів ПЛА, що розширює розуміння хімічної взаємодії та модифікації полімерних матеріалів.

Практична значущість отриманих результатів для хімічної промисловості України полягає в тому, що на основі проведених досліджень та розроблених наукових засад створення гібридних полімерних матеріалів, модифікованих гуміновими речовинами бурого вугілля, визначені оптимальні склади гібридних гідрогелів на основі желатину, біодеградабельних плівок ПВС і ГПМЦ, а також композитів ПЛА із заданими експлуатаційними характеристиками. Вони можуть бути застосовані для виробництва антибактеріальних гелів, патчів, косметичних масок, міцних водостійких плівок з антибактеріальними властивостями для продовження терміну зберігання сухих і вологих харчових продуктів, упаковки, високоселективних мембран і компонентів для мікроелектроніки.

Повнота викладення результатів досліджень в опублікованих працях.

Основні положення та результати дисертаційної роботи достатньо повно опубліковані у 56 наукових працях: 16 статей – у наукових періодичних фахових виданнях України категорії «А», «Б»; 14 статей – у наукових періодичних

фахових виданнях з наукометричних баз SCOPUS або WEB of Science, 4 статей – у наукових періодичних виданнях України та інших держав, 2 розділи колективної монографії (у співавторстві), 17 у матеріалах апробаційного характеру, отримано 3 патента України на корисну модель. Рівень і кількість публікацій та апробації матеріалів дисертації на конференціях повністю відповідають вимогам МОН України.

Оцінка змісту дисертаційної роботи:

Дисертаційна робота Лебедєва Володимира Володимировича складається зі вступу, сімох основних розділів, висновків, списку використаних джерел, 9 додатків.

У вступі обґрунтовано актуальність проблеми, показано зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами, сформульовано мету та напрямки її досягнення, наукову новизну та практичне значення отриманих результатів, охарактеризовано особистий внесок здобувача та апробацію роботи.

У першому розділі розглянуто специфіку одержання та властивості гібридних матеріалів, виконано аналіз сучасного стану та сформульовано перспективи використання гумінових речовин бурого вугілля як гібридних модифікаторів біодеградабельних матеріалів, розглянуто особливості структури, властивостей та функціональних напрямів застосування гумінових речовин бурого вугілля. У літературному огляді дисертантом проаналізовано 310 літературних джерел, більшість з котрих є закордонними публікаціями у високорейтінгових наукових періодичних виданнях за останні 5-10 років.

Другий розділ містить характеристики сировинних матеріалів, обґрунтовано вибір методик досліджень, надано опис розрахункових методів досліджень, використаних у роботі. Слід відзначити значну кількість сучасних методів досліджень, та використаних матеріалів. Дисертант виконав суттєвий обсяг експериментальної роботи, що опосередковано підтверджується достатньо високою кількістю сторінок другого розділу при досить стислому викладенні опису методів дослідження.

У третьому розділі виконано класифікацію сировинної бази бурого вугілля

та визначено напрями його переробки в Україні, встановлено необхідність пошуку та розробки неенергетичних способів його використання, а також створення та вдосконалення промислових технологій раціонального непаливного використання бурого вугілля для отримання нових і модифікації існуючих матеріалів. Експериментально досліджено потенціал непаливного використання похідних бурого вугілля у вигляді рідких і твердих речовин. Встановлено, що для створення ефективних полімер-модифікованих бітумів з покращеними характеристиками оптимальним є склад із 40 мас. % гумового порошку та 5 мас. % смоли бурого вугілля після термодеструкції. Спектроскопічні дослідження гумінових речовин показали їх значну функціональність завдяки великій кількості фенольних $-OH$ і карбоксильних $COO-$ груп. Ці речовини виступають гібридними модифікаторами для полімерів через утворення естерних і пептидних зв'язків, а також завдяки водневим зв'язкам і конформаційним змінам. Експерименти показали нанодисперсність гумінових речовин (52–380 нм) та їх придатність для створення біодеградабельних матеріалів, таких як гідрогелі, плівки, композити та інші матеріали з різними функціями.

У четвертому розділі наведено дослідження, спрямовані на розробку наукових основ гібридної модифікації гідрогелів желатину гуміновими речовинами (ГК) через водневі зв'язки та структурні зміни. Встановлено, що ступінь метаморфізму бурого вугілля впливає на в'язкість гідрогелів: зі збільшенням летких речовин і кисню в'язкість знижується. Гібридна модифікація забезпечує підвищене набрякання гідрогелів, антибактеріальні властивості та скорочення часу втрати липкості. Одержані гідрогелі рекомендовано для створення антибактеріальних засобів, косметичних виробів і капсул для біологічно активних речовин, що сприяє покращенню водно-ліпідного балансу шкіри. Розділ 4 містить значний обсяг цікавого експериментального матеріалу, висновки повністю відображають результати проведених досліджень.

У п'ятому розділі встановлено, що гібридна модифікація плівок на основі

ПВС і ГПМЦ за механізмом матричного синтезу відбувається завдяки взаємодії функціональних груп гумінових речовин вугілля (ГК) з полімерами. У ПВС це спричиняє зшивання ланцюгів через водневі зв'язки, посилення кристалізації та утворення надмолекулярних структур, а в ГПМЦ – багаточкову хелатну взаємодію з карбоксильними групами, що сприяє агломерації та структуроутворенню. Усі типи ГК знижують умовну в'язкість розчинів, полегшуючи виготовлення міцних біодеградабельних плівок, причому ефекти залежать від властивостей ГК у порядку: $ГК3 > ГК2 > ГК1$. Розділ містить обґрунтовані висновки щодо механізму взаємодії ГК з модифікованими речовинами на основі даних ІЧ-спектроскопії, ТГ-ДТГ, рентгеноструктурного аналізу та результати широкого обсягу експериментальних досліджень.

У шостому розділі наведено дослідження з гібридної модифікації ГР бурого вугілля при одержанні біодеградабельних композитних матеріалів на основі ПЛА. Отримано математичні залежності для прогнозування експлуатаційних властивостей гібридних біодеградабельних матеріалів. Встановлено, що гібридна модифікація ГР у системі ПЛА – ГР із 0,5 мас. % ГР підвищує ударну в'язкість та руйнівну напругу при вигині. Композити на основі ПЛА, 50 мас. % кавової гущі та 0,5 мас. % ГР зберігають біодеградацію протягом 6 місяців та мають гідрофобні властивості до основних харчових середовищ. Експериментально розроблено п'ять гібридних біодеградабельних матеріалів на основі систем ПЛА – ГР для переробки їх різними методами: екструзія, екструзія з роздувом, методом поливу плівок та лиття під тиском. У розділі гармонійно поєднані теоретичні дослідження фізико-хімічних особливостей гібридної модифікації з великим обсягом проведеної експериментальної роботи.

У сьомому розділі представлено розробку технологічних основ створення гібридних полімерних матеріалів із використанням гумінових речовин бурого вугілля. Описано технологічну схему отримання таких матеріалів, а також схеми гібридної модифікації гумінових кислот для виготовлення біодеградабельних гідрогелів на основі желатину та біоплівки з ПВС і ГПМЦ. Наведено рецептури

для проведення гібридної модифікації гумінових кислот в процесах виготовлення біодеградабельних плівок з ПВС та ГПМЦ, а також викладено розрахунки економічної ефективності виробництва гібридних матеріалів, включаючи гідрогелі, біоплівки, кавонаповнені композити та композитні матеріали. У розділі представлено повний опис технології розроблених процесів.

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

Список використаних джерел досить повний і охоплює сучасні вітчизняні та зарубіжні публікації із 362 найменувань.

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

По дисертаційній роботі можна зробити наступні зауваження:

1. У заголовку першого розділу роботи відсутнє ключове слово «критичність», що призвело до недостатнього акценту на критичному огляді сучасного стану непаливного використання бурого вугілля та існуючих підходів до застосування гумінових кислот як модифікатора. Варто було детальніше виявити прогалини в існуючих дослідженнях, зокрема через критичний аналіз наявних відомостей. Це дозволило б підкреслити науковий внесок дисертанта у розвиток відповідної галузі знань.

2. На сторінці 52 порушено послідовність посилань на літературні джерела: після посилання на джерело [179] йдуть посилання на джерела [228–230].

3. У розділі 2 методи модифікації, навіть якщо вони не потребують складного лабораторного обладнання, описано недостатньо докладно. Наприклад, для ПВС-ГК не вказано температуру процесу, а також не зрозуміло, чи відбуваються при цьому реакції з утворенням сильних хімічних зв'язків, таких як естерифікація між спиртом (ПВС) і кислотою (ГК).

4. Загальновідомі літературні дані, наведені у таблицях 3.3–3.7 та на рисунку 3.8 третього розділу, доцільно перенести до Розділу 1. Крім того,

підрозділ 3.2 містить значний обсяг експериментального матеріалу, обговорення якого варто було б розширити за рахунок відповідного скорочення розділу 3.1.

5. На сторінках 109–110 наведено результати визначення крайового кута змочування бітуму з адгезійними добавками на червоному граніті. Однак не зазначено похибку вимірювання, зважаючи на дані табл. 3.16, де розбіжність для зразків 1–5 становить 2–4°. Крім того, не вказано, за якою методикою проводилося визначення отриманих даних.

6. На сторінках 111 та 117 розділу 3 наведено результати вимірювання величини адгезії бітуму зі смолою бурого вугілля, ударної в'язкості, ступеня зшивання композицій, а також теплостійкості бітумно-полімерних композицій протягом 2 годин. Однак відповідні методики визначення цих показників не зазначені.

7. У розділі 4 (с. 151) аналіз результатів, представлених у таблицях 4.9–4.11 та 4.4–4.5, завершується досить стислим висновком: «зі збільшенням виходу летких речовин та вмісту кисню у зразках бурого вугілля спостерігається зменшення умовної в'язкості розчинів». Однак не розглянуті фактори, що впливають на в'язкість, і чи є вони колінеарними. Результати є суттєвими, але пояснення їх не надано. Це ж стосується трактовки даних в'язкості ГК у ГМПЦ (рис. 5.16, с. 186, розділ 5).

8. Сторінки 177–179, розділ 5. У роботі проведено експериментальне дослідження впливу гібридної модифікації гумінових кислот з різних типів бурого вугілля на умовну в'язкість розчинів ПВС (рис. 5.6–5.8). На осі x відкладено τ , хв. Проте жодного пояснення щодо зв'язку цього параметра з гібридною модифікацією не наведено. Лише з даних таблиці 5.4 можна дійти висновку, що τ означає тривалість приготування розчинів.

Крім того, у тексті відсутня оцінка колінеарності факторів процесу та характеристик бурого вугілля, які впливають на умовну в'язкість розчинів ПВС. Це обмежує розуміння взаємозв'язків між параметрами.

9. Рис. 6.13, сторінка 221. Зазвичай швидкість зсуву розглядається як незалежна змінна, а напруга зсуву — як залежна. Тому бажано було б подати

дані саме в такому форматі. Крім того, у розділі 2 слід було зазначити тип віскозиметра, за допомогою якого були отримані криві течії композитів.

10. У підрозділі 6.1 «Дослідження фізико-хімічних особливостей технології гібридної модифікації гуміновими речовинами біодеградабельних композитних матеріалів» наведено відповідні дослідження, але в назві підрозділу недоцільно використовувати термін «технологія». Його слід замінити на термін «процеси», оскільки технологія є більш комплексним поняттям, що охоплює такі аспекти, як технологічний режим, послідовність операцій, обладнання, управління ресурсами, контроль якості, методи захисту від корозії тощо.

11. У таблиці 6.8 (стор. 233) та висновках до розділу 6 не вказано розмірність розрахованого коефіцієнта дифузії, а також не уточнено, який компонент дифундує і в якому середовищі.

12. На жаль, виконаний переклад на українську мову з закордонних публікацій дисертанта іноді супроводжується нечітким формулюванням термінів. Наприклад, на сторінці 101 вказується на «гудрон, що утворюється внаслідок розкладання органічних речовин бурого вугілля», а на сторінці 103 (табл. 3.13) згадується «гудрон з західноукраїнських олій» і т. п.

Вказані недоліки не впливають на загальну позитивну оцінку виконаної роботи. Опонент вважає за необхідне відзначити вдале поєднання дисертантом технології твердого палива і технології пластмас, а також значний обсяг виконаних теоретичних і експериментальних досліджень з використанням сучасних методів.

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 у розв'язує важливу наукову задачу, суть якої полягає в розробці науково-технологічних основ створення гібридних

полімерних матеріалів з використанням гумінових речовин бурого вугілля. 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 здобувач Лебедев Володимир Володимирович, заслуговує присудження наукового ступеня доктора технічних наук за спеціальністю 05.17.07 – Хімічна технологія палива і паливно-мастильних матеріалів.

Опонент

завідувач хімічного відділу
Державного підприємства
«Український державний науково-дослідний
вуглехімічний інститут (УХІН)»,
доктор технічних наук

21.11.2024

Леонід БАННІКОВ

*Підпис Баннікова Леоніда Петровича
застігнуто.*

Ст. інспектор з кадрів



Т.В.