

ВІДГУК

офіційного опонента на дисертаційну роботу Є.О. Коломійця
**«Морфологічні особливості та сорбційні властивості аніонообмінних
полімер-неорганічних композитів, які містять гідратовані оксиди
багатовалентних металів»**, поданої на здобуття наукового ступеня
кандидата хімічних наук

Вступ.

Проблема видалення токсичних йонів з води, таких як арсенат- та хромат-йони, сьогодні є надзвичайно актуальною. Перспективним для її вирішення є концентрування йонних сполук на активній поверхні органічних полімерних іонообмінних смол, модифікованих гідратованими оксидами багатовалентних металів. Гідратовані оксиди багатовалентних металів вже самі по собі виявляють селективність по відношенню до багатозарядних йонів. Останнім часом подібні сорбенти успішно застосовуються для вилучення з водних розчинів арсенат- та хромат-йонів.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Роботу присвячено розробці новітніх сорбційних матеріалів та вивченню їх функціональних властивостей. Дослідження виконано в рамках науково-дослідних робіт: «Створення ефективних наноструктурованих гібридних сорбційних і мембранних речовин з покращеними функціональними властивостями на основі органічних полімерів та оксидів багатовалентних металів (Ti, Zr, Mn, Fe)» (№ державної реєстрації 0110U000615, 2012-2013 рр.), «Структурна самоорганізація сполук металів IV групи в пористій полімерній матриці та її вплив на фізико-хімічні властивості гібридних речовин» (№ державної реєстрації 0114U000399, 2013-2017 рр.), «Розроблення матеріалів і процесів для вилучення цінних і токсичних компонентів із рідин біогенного та техногенного походження» (№ державної реєстрації 0118U003903, 2018-2019 рр.), а також конкурсної тематики «Гібридні органо-неорганічні та неорганічні наноконпозиційні матеріали для мембранних процесів розділення» в рамках Державної цільової науково-технічної програми «Нанотехнології та наноматеріали» (№ державної реєстрації 0111U003270, 2012-2014 рр.). Дана тема досліджень є **актуальною**, тому що мали місце як планові, так і конкурсні тематики.

Виходячи з цього, я вважаю, що представлена робота, де розглядається синтез сорбентів на основі полімерних смол, які модифіковані гідратованими оксидами титану, олова, цирконію та заліза, а також дослідження їхніх сорбційних властивостей по відношенню до арсенат- і хромат-йонів, є важливою для фізичної хімії, хімічної технології та захисту довкілля.

Короткий аналіз змісту дисертації

Дисертація складається з анотації, вступу, огляду літератури (розділ 1), опису методик синтезу сорбційних матеріалів, а також методів аналізу їх властивостей (розділ 2), основного змісту роботи (розділи 3-5), висновків, списку використаних джерел. Рукопис має 187 сторінок друкованого тексту, 3 додатки, містить 8 таблиць та 62 рисунки, включає 146 посилання.

Анотація та вступ за змістом та обсягом відповідають існуючим вимогам до кандидатських дисертацій. У вступі обґрунтована актуальність теми, сформульована мета та завдання роботи, міститься наукова новизна та практичне значення отриманих результатів, наведені дані про особистий внесок здобувача та публікації за темою дисертації.

У першому розділі «**Огляд літератури. Органо-неорганічні матеріали для процесів розділення**» приділено увагу матеріалам на основі іонообмінних смол та матеріалам на їх основі, а також сорбційним та іншим функціональним властивостям. Огляд дає детальну картину вивченості таких матеріалів та оцінку їх перспективності. Показано, що органо-неорганічні композиційні матеріали здатні ефективно поглинати з розчинів різні іонні сполуки. Зазначено, що сорбційно активні аніонообмінні матеріали є перспективними, але ступінь їх вивчення на сьогодні недостатня.

Другий розділ «**Матеріали. Методики експериментів**» дає вичерпну інформацію щодо методик синтезу органо-неорганічних сорбційних матеріалів і методів, які дозволяють дослідити їхні сорбційні (по відношенню до арсенат- та хромат-йонів) й інші функціональні властивості.

Третій розділ «**Цілеспрямоване регулювання стану та розміру неорганічних частинок у полімерній матриці**» містить як теоретичне, так і практичне вивчення явищ і процесів, які супроводжують хімічне модифікування органічних полімерних іонообмінних смол з використанням сучасних фізичних методів (інфрачервона спектроскопія, дериватографія, рентгенографія, електронна мікроскопія, тощо) та сорбційні процеси.

Запропоновані теоретичні підходи до процесів осадження гідратованих оксидів металів в аніонообмінному полімері, що дозволяють оцінювати та прогнозувати розміри частинок, які утворюються в процесі інкорпорування модифікатора в полімерну матрицю.

Метод малокутового розсіювання рентгенівських променів може бути використаний лише для вивчення полімерної смоли, але не підходить для ідентифікації неорганічної складової композиту. Метод ІЧ-спектроскопії дозволяє з'ясувати, що у випадку введення двокомпонентного модифікатора, тоді як менш розчинний оксид утворює фазу, навколо якої осаджується більш розчинний оксид. Найменші частинки утворюють розчинні гідроксиди цирконію та стануму. За даними еталонної контактної порометрії встановлено, що ті наночастинки, які не є агрегованими, блокують пори гідрофільної природи. Це приводить до зміни пористої структури полімерної складової та змінює властивості всього композиту. Дані термогравіметрії свідчать, що у випадку вихідної полімерної смоли втрата маси через випаровування починається раніше, ніж у композиційних сорбентів. На практиці це означає, що робоча температура композиту вища, ніж полімерної смоли.

Четвертий розділ **«Вплив інкорпорованих частинок неорганічних іонітів на функціональні властивості композитів»** присвячено вивченню змін характеристик композиційних сорбентів, які мають місце при введенні неорганічних компонентів у полімерні матриці. Детально розглянуто сорбційні та електропровідні властивості синтезованих композиційних сорбентів, які свідчать про вищу швидкість переносу іонів у випадку використання композитів, порівняно з вихідною полімерною смолою. Описано шляхи покращення сорбційних та інших властивостей іонообмінних матеріалів.

П'ятий розділ **«Практичне застосування органо-неорганічних іонітів»** містить відомості щодо застосування синтезованих композитів та їх порівняння з усіма немодифікованими (вихідними) іонообмінними смолами. Багатократні експерименти обґрунтовано стверджують, що композити мають вищу динамічну ємність, більші показники селективності та здатності до регенерації.

Композити також успішно застосовуються для знесолення нанофільтраційного пермеату молочної сироватки, що дозволяє отримати

добавки з органічними домішками для добрив, придатних для лужних ґрунтів.

Наукова новизна роботи, як це бачить опонент:

Отримані автором результати базуються на застосуванні сучасних фізико-хімічних методів, які дозволили пошукачу отримати однозначні результати. При вивченні сорбційних властивостей композиційних матеріалів, що містять гідратовані оксиди багатовалентних металів, отримано важливі результати:

- уперше запропоновано та верифіковано теоретичний підхід для оцінки та прогнозування розмірів неорганічних компонентів у пористій матриці полімерної смоли;
- уперше досліджено вплив неагрегованих наночастинок гідратованого діоксиду цирконію та модифікатора в присутності органічного розчинника на пористу структуру в об'ємі полімерної смоли;
- уперше експериментально доведена селективність сорбції композитів, які містять неагреговані наночастинок, по відношенню до арсенат-аніонів;
- уперше виявлено, що осадження неорганічного модифікатора в присутності органічного розчинника приводить до формування нових селективних центрів у композиційному іоніті.

Практичне значення одержаних результатів:

показано, що модифікування гідратованими оксидами багатовалентних металів (такими як Sn, Fe, Zr, Ti) є перспективним для отримання ефективних і селективних по відношенню до арсенат- і хромат-йонів;

доведено доцільність використання модифікаторів для збільшення сорбційної ємності, швидкості переносу йонів і селективності по відношенню до арсенат- і хромат-йонів сорбентів;

запропоновано методики синтезу та використання композиційних сорбентів для селективного вилучення арсенат- і хромат-йонів;

іоніти застосовано для знесолення нанофільтраційного пермеату молочної сироватки з метою отримання стабільного розчину та добрив.

Ступінь обгрунтованості наукових положень та висновків і достовірність результатів, сформульованих у дисертаційній роботі, є необхідним та достатнім і заснований на розгляді літературних джерел, вказаних в роботі. В дисертації чітко визначено мету та завдання для її реалізації, а також виконано достатню кількість експериментальних досліджень. Проведено аналіз результатів експериментів та коректно оформлені висновки роботи.

До дисертаційної роботи необхідно зробити зауваження, а також поставити деякі запитання та висловити побажання:

1. У роботі не наведено опис підготовки іонообмінних смол, які були задіяні для синтезу композиційних іонітів.
2. Використання терміну «Еволюція:» [вмісту модифікатора (с.17), електропровідності (с.40), функціональних властивостей (с.105), сорбційної ємності (с.107), коефіцієнту розподілу (с.121)] не завжди є доречним.
3. Не враховано граматичні нюанси вживання дієслів «приводить» і «призводить».
4. Не завжди вірно використовуються терміни «вміст» і «концентрація» (с. 6, 17, 27, 44, 48, 179-180).
5. Чи можна вважати: обробку водно-гліцеринової суміші – «імпрегнуванням» (с. 96), а прогрів зразків при 70°C – «термічною обробкою»?
6. Що означають вирази (?):
 - «експериментально верифіковано» (с.2),
 - «осмотичні центри полімеру» (с. 35, 57, 97, 126),
 - «оптимальні морфологічні особливості частинки» (с. 26),
 - «певний критицизм» (с. 33),
 - «утворення колоїдного розчину при осадженні» (с. 101),
 - «вихідна смола відіграє функцію іонообмінної колонки» (с.149),
 - «...в пористих основах. Основою такого підходу...» (Висновки п.1),
 - «Легенда» (с.41),

«частинки із нерівними краями» (с. 77).

7. Чи не було б більш інформативним визначати селективність синтезованих композиційних сорбентів щодо арсенат-йонів, порівнюючи її з фосфат-йонами, а не сульфат- та хлорид-йонами?
8. У дисертаційній роботі є друкарські помилки, про які автору повідомлено.
9. Пропонується звернути увагу на більш глибокий аналіз ІЧ-спектрів, зокрема розглянути не лише частоти певних груп, але й коефіцієнти екстинкції.
10. Цікаво було б отримати інформацію щодо можливості застосування полімерних іонообмінних смол з іншим ступенем сшивки (кількістю стиролу) для модифікування їх неорганічною складовою.

Вказані зауваження не впливають на загальне позитивне враження від дисертації.

Робота й автореферат **оформлені належним чином й відповідно до вимог державних стандартів і МОН України**. Проведений аналіз змісту дисертації, автореферату та публікацій за темою свідчить, що вони мають високий науковий рівень. Основні положення та висновки відображені в 17 публікаціях, з них 7 статей та 10 тез доповідей. Опубліковані наукові роботи оформлені згідно чинних вимог ДАК МОН України та передають основний зміст експериментальної частини та отриманих результатів.

Загальне враження опонента від представленої дисертації:

- в дисертації якісно та на високому науковому рівні описано спосіб синтезу композиційних сорбентів, які модифіковані гідратованими оксидами багатовалентних металів;
- досліджені властивості синтезованих композиційних сорбентів, на мій погляд, свідчать про їх значну перспективність;
- разом з тим, варто було б все ж більш уваги приділити практичному застосуванню композиційних сорбентів.

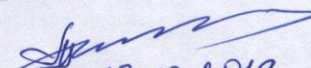
Заключна оцінка дисертаційної роботи

Виконане значне наукове дослідження, яке дає вагомий внесок у розвиток фізичної хімії та відкриває перспективи подальшої роботи.

На основі зазначеного вважаю, що робота повністю відповідає вимогам п.п.9.11 до кандидатських дисертацій, передбаченим «Порядком присудження наукових ступенів», затвердженим постановою КМ України №567 від 24 липня 2013, а її автор – Євген Олександрович Коломієць заслуговує на присудження наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 02.00.04 – фізична хімія.

І, насамкінець. Хоча виконана робота є дуже важливою, але мені вважається, що найцікавіше ще попереду, а саме: методологія синтезу та використання розроблених матеріалів є загальною для сорбційних і мембранних процесів.

Інститут хімії поверхні ім. О.О.Чуйка НАН України
Провідний науковий співробітник відділу
фізико-хімії вуглецевих наноматеріалів,
доктор хімічних наук, професор


23.10.2019.

Ю.О.Тарасенко

Власноручний підпис Ю.О.Тарасенка засвідчую
Вчений секретар ІХП НАН України,
кандидат хімічних наук



А.М.Дацюк