

ВІДГУК

офіційного опонента на дисертаційну роботу Ларука Юрія Валерійовича
«Розроблення полівінілхлорид-полістирольних пластикатів і
композитів на їхній основі»,

представлену на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю 05.17.06 – технологія полімерних і композиційних матеріалів

1. Актуальність теми дисертаційної роботи

Сьогодні полівінілхлоридні матеріали знайшли широке використання в найрізноманітніших галузях. Без них не можливим було б виготовлення сучасних виробів для будівельної галузі: віконні профілі, водопровідні і каналізаційні труби, лінолеум, миючі шпалери, дренажні мембрани тощо, для електротехнічної галузі: ізоляція кабелю і проводів, для легкої – штучна шкіра та інші нетканні матеріали, для пакувальної – стрейч-плівка для пакування продуктів, для меблевої – покриття плит ДСП і МДФ, для медицини – еластичні вироби різноманітного призначення тощо. Така різноманітність використання обумовлена як комплексом технологічних і експлуатаційних властивостей, притаманних полівінілхлоридним матеріалам, так і широким спектром ефективних методів переробки полівінілхлоридних матеріалів: лиття під тиском, екструзія, каландрування, напилення, ротаційне формування тощо.

У той же час, виникає необхідність модифікування матеріалів та композитів на основі ПВХ, оскільки підвищуються вимоги до їх експлуатаційних та технологічних властивостей, що обумовлено розширенням спектру використання виробів на їхній основі. Ефективний вплив на морфологію ПВХ матеріалів, а отже, і на їхні властивості досягається завдяки фізичному модифікуванню цих матеріалів додатками різної природи, зокрема, полімерними та неорганічними.

У зв'язку з цим, дисертаційна робота Ларука Юрія Валерійовича, яка присвячена розробленню термостійких модифікованих полівінілхлоридних пластикатів і композитів на їхній основі з регульованими фізико-механічними і теплофізичними властивостями є актуальною та викликає науковий і практичний інтерес.

Слід відзначити, що дисертаційна робота є складовою частиною наукового напрямку кафедри хімічної технології переробки пластмас Національного університету “Львівська політехніка” і виконувалась в межах тем “Розроблення термопластичних та термореактивних плівкових матеріалів на основі модифікованих полімер-неорганічних композитів” (№ держ. реєстр. 0114U005077) та “Розроблення теоретичних основ створення та переробки композитів і нанокомпозитів на основі модифікованих зв’язних” (№ держ. реєстр. 0110U006170).

2. Наукова новизна одержаних результатів

Наукова новизна отриманих результатів полягає у наступному:

- вперше розроблено ефективний метод модифікування ПВХ матеріалів розчиненим у діестерфталатному пластифікаторі полістиролом суспензійним, полістиролом удароміцним або акрилонітрилбутадієнстирольним пластиком, що призводить до рівномірного розподілу модифікатора, підвищення технологічної сумісності між різнорідними макромолекулами та формування спільної флуктуаційної сітки, а також дозволяє направлено впливати на морфологію та властивості модифікованих матеріалів;

- встановлено взаємозв’язок параметра сумісності полімерів, характеру міжмолекулярних і міжфазних взаємодій залежно від природи модифікатора і пластифікатора з фізико-хімічними та технологічними закономірностями процесу модифікування ПВХ пластикатів полістирольними пластиками, що дозволило розробити модифіковані матеріали з підвищеними фізико-механічними, теплофізичними і фізико-хімічними властивостями;

- встановлено, що введення полістирольного модифікатора і дрібнодисперсних металовмісних полімер-силікатних наповнювачів призводить до зменшення рухливості молекул пластифікатора в полімерній матриці та ущільнення флуктуаційної сітки, і тим самим до збільшення індекса текучості розтопу, зростання значення поверхневої твердості і числа пружності та збільшення значення теплостійкості за Віка модифікованих ПВХ матеріалів і композитів на їхній основі.

3. Практична цінність роботи

Практична цінність роботи полягає в тому, що під час виконання дисертаційної роботи:

- розроблені основи технологій одержання полівінілхлорид-полістирольних матеріалів та композитів на їхній основі; запропоновано раціональні технологічні параметри процесу виробництва модифікованих матеріалів і композитів, розроблено принципову технологічну схему і обґрунтовано стадії технологічного режиму, а також розроблений тимчасовий технологічний регламент на виготовлення експериментальної партії полівінілхлорид-полістирольних композитів;

- розроблені модифіковані ПВХ матеріали відзначаються підвищеними міцністю під час розривання, поверхневою твердістю, теплостійкістю за Віка, а також зменшеним ступенем вивільнення пластифікатора;

- розроблені модифіковані матеріали на основі ПВХ-ПС пластикатів і дрібнодисперсних Ва-, Zn-вмісних полімер-силікатних наповнювачів відзначаються підвищеною термостабільністю, а це призводить до підвищення технологічності під час їхньої переробки у виробі та розширює температурні інтервали експлуатації.

4. Обґрунтованість наукових положень в дисертації та їх достовірність

Наукові положення, висновки та рекомендації дисертаційної роботи є обґрунтованими. Достовірність результатів, які одержані дисертантом, не викликає сумніву. Підтвердженням достовірності досліджень є комплексне використання стандартних методик та сучасних методів досліджень (сканувальна електронна і оптична мікроскопія, ІЧ спектроскопія, рентгенографічний аналіз, динамічно-механічний термічний аналіз, віскозиметрія, фотоколориметрія, потенціометрія тощо), аргументоване залучення відомих наукових уявлень і теорій, результати промислових випробувань.

5. Структура та зміст дисертації

Дисертаційна робота складається з вступу, п'яти розділів, висновків, списку використаних джерел, який включає 223 найменування, двох додатків, містить 48 рисунків і 16 таблиць. Повний обсяг дисертації – 172 стор.

Дисертація і автореферат включають в себе всі необхідні структурні розділи, написані державною мовою й оформлені відповідно до вимог ДАК України.

У *вступі* у повній мірі обґрунтовано актуальність теми роботи; подано мету і задачі досліджень, а також наукову новизну і практичну цінність роботи. Відзначено зв'язок проведених досліджень з тематикою наукових програм і планів, звернена увага на особистий внесок здобувача. Також приведені відомості про апробацію основних наукових положень роботи і характер наукових публікацій.

У *першому розділі* висвітлено стан проблеми, якій присвячено дисертаційні дослідження. Підвищена увага приділена напрямкам модифікування полівінілхлориду полімерами різної природи, зокрема полістирольними пластиками. Розкриті фізико-хімічні основи модифікування полівінілхлоридних пластикатів додатками полімерної природи, висвітлені особливості суміщення ПВХ з іншими полімерами; основні чинники впливу на морфологію і властивості модифікованих матеріалів. Відзначено технологічні особливості одержання композитів на основі полівінілхлоридних пластикатів, їхні технологічні і експлуатаційні властивості та сфери використання.

Слід відзначити, що огляд науково-технічної літератури містить біля 50 % посилань, які видані за останні десять років.

У *другому розділі* подано основні характеристики вихідних матеріалів і методики проведених досліджень. Розроблено методики одержання модифікованих полівінілхлоридних матеріалів і зразків для досліджень, а також методики стандартизованих та спеціальних випробувань. Опрацьовано методики досліджень реологічних, фізико-механічних, теплофізичних та фізико-хімічних властивостей ПВХ пластикатів залежно від природи та вмісту полістирольних модифікаторів, металовмісних полімер-силікатних наповнювачів та пластифікаторів.

У *третьому розділі* «Вплив фізико-хімічних і технологічних чинників на процес модифікування полівінілхлоридних пластикатів полістирольними пластиками» приведені фізико-хімічні та технологічні засади одержання модифікованих полівінілхлоридних матеріалів. Наведені результати віскозиметричних і фотоколориметричних досліджень з встановлення впливу природи і вмісту полістирольного модифікатора та пластифікатора на параметр сумісності компонентів і характер міжмолекулярних взаємодій між компонентами системи. Виявлено, що за вмісту модифікатора полістиролу суспензійного до 10 мас.ч. відносно 100 мас. ч. ПВХ у розчині діестерфталатного пластифікатора спостерігаються додатні значення параметра сумісності і максимальне значення оптичної густини, що свідчить про притягання між різнорідними макромолекулами ПВХ і модифікатора та впорядкування макромолекул полімерів, зменшення їхньої рухливості і зміни міжфазних характеристик. Зміну міжфазних характеристик під впливом полістирольного модифікатора підтверджено значеннями роботи адгезії і кута змочування полівінілхлоридної поверхні. На підставі реологічних досліджень виявлено вплив полістирольного модифікатора та процесу желювання на характер кривих течії. Введення модифікаторів призводить до зменшення внутрішнього тертя та зміщення початку аномалії в'язкості, що підтверджено встановленими значеннями індексу течії, кесонівської в'язкості і границі текучості. Слід відзначити, що введення полістирольного модифікатора призводить до зростання значення границі текучості ПВХ композицій, які не піддавались желюванню і до зниження – після желювання. Виявлені фізико-хімічні і технологічні закономірності модифікування ПВХ матеріалів дали можливість розробити і обґрунтувати принципову технологічну схему одержання модифікованих ПВХ матеріалів, норми технологічного режиму, тимчасовий технологічний регламент. Слід звернути увагу на те, що пріоритетність одержаних результатів підтверджено патентами України на модифіковану ПВХ композицію та спосіб її виробництва.

У *четвертому розділі* «Встановлення взаємозв'язку морфології та властивостей модифікованих полівінілхлоридних пластикатів» виявлено вплив природи і вмісту полістирольного модифікатора на морфологію та

експлуатаційні властивості полівінілхлоридних пластикатів. Звернена увага на те, що морфологічні особливості модифікованих ПВХ матеріалів значною мірою визначаються сумісністю компонентів, залежать від природи і вмісту модифікатора і пластифікатора та технологічних параметрів процесів їх одержання. Виявлено, що вплив модифікатора на ступінь щільності структури модифікованих ПВХ композицій менш відчутний для жельованих матеріалів, що обумовлено формуванням за підвищених температур щільнішої флуктуаційної сітки з переважаючими вузлами зачеплень між макромолекулами ПВХ. Введення полістирольного модифікатора призводить до зменшення ступеня вивільнення діестерфталатного пластифікатора з об'єму матеріалу, підвищення значення теплостійкості за Віка на 5 – 25 К, поверхневої твердості на 15 – 20 МПа, міцності під час розривання на 12 – 22 МПа, а також підтримання на високому рівні пружних характеристик пластифікованих ПВХ матеріалів. Зроблено висновок, що природою та вмістом полістирольного модифікатора та діестерфталатного пластифікатора можна направлено впливати на пружні, міцнісні та теплофізичні властивості ПВХ матеріалів.

У *п'ятому розділі* «Технологічні засади одержання модифікованих полівінілхлоридних матеріалів на основі полімер-неорганічних наповнювачів» розроблено підходи до створення полівінілхлорид-полістирольних композитів з дрібнодисперсними металовмісними наповнювачами різної природи. На підставі залежностей Кесона і кривих течій виявлено, що матеріали на основі Ва-, Zn-вмісного полімер-силікатного наповнювача, які модифіковані удароміцним полістиролом, на відміну від суспензійного полістиролу, відзначаються вищими значеннями напруження зсуву, що в більшій мірі проявляється для жельованих композицій. Встановлено, що максимальні значення поверхневої твердості спостерігаються за вмісту наповнювача 1 – 3 % мас. Введення металовмісного полімер-силікатного наповнювача до вмісту 10 % мас. призводить до підвищення теплостійкості за Віка модифікованих ПВХ матеріалів.

На підставі результатів дериватографічних і потенціометричних досліджень виявлено, що введення полістиролу суспензійного та Ва-, Zn-вмісного полімер-силікатного наповнювача обумовлює підвищення

термостабільності модифікованих ПВХ матеріалів, а також обґрунтовано хімізм їхньої дії на деструктивні процеси під час переробки та експлуатації.

Загальні висновки відображають у повній мірі основні результати дисертаційних досліджень.

Зміст автореферату відповідає основним положенням і висновкам дисертації.

6. Апробація положень і результатів дисертації та повнота їх викладення в роботах, що опубліковані

Наукові положення, висновки і рекомендації дисертації переконливо обґрунтовані на підставі теоретичних і експериментальних досліджень. Результати дисертаційної роботи у повному обсязі викладено у 8-ми наукових фахових статтях, дві з яких опубліковані у журналах, що входять до міжнародних наукометричних баз та апробовано на 18 міжнародних та вітчизняних науково-технічних конференціях. Отримано патент України на корисну модель.

Оформлення рукопису дисертації та автореферату відповідає вимогам ДАК України до дисертацій та авторефератів дисертацій.

Зміст автореферату відповідає основним положенням і висновкам дисертації. Зміст автореферату та рукопису дисертації і опублікованих праць узгоджений.

7. Зауваження до дисертаційної роботи:

1. В огляді науково-технічної літератури доцільно було б детальніше розглянути технологічні особливості переробки полівінілхлоридних пластикатів з наповнювачами різної природи, зокрема вплив технологічних параметрів переробки і природи та вмісту наповнювача на продуктивність процесів, якість виробів, технологічні і експлуатаційні властивості.

2. У експериментальній частині роботи багато уваги звернено на стадію желювання модифікованих полівінілхлоридних композицій, вплив температурно-часових параметрів желювання на морфологію і властивості розроблених матеріалів, але в огляді науково-технічної літератури не наведено

майже ніякої інформації про фізико-хімічні і технологічні аспекти цієї важливої стадії.

3. Під час розроблення полівінілхлоридних композитів (Розділ 5) велика увага приділяється вибору термостабілізаторів. Проте, у роботі не приведено порівняльних досліджень термостабільності розроблених ПВХ матеріалів з матеріалами, які містили б промислові комбіновані металовмісні термостабілізуючі системи.

4. Не зовсім обґрунтовано на підставі ІЧ спектроскопічних досліджень робити висновок про наявність міжмолекулярних взаємодій між різнорідними макромолекулами у досліджуваних системах.

5. У недостатній мірі опрацьовані результати рентгенографічних досліджень модифікованих ПВХ композитів. Слід було б більше уваги приділити відмінностям характеру рентгенограм немодифікованих, модифікованих і наповнених ПВХ матеріалів.

6. У роботі автор доречно використовує термін “щільність структури”, наводить цей показник залежно від вмісту ПСС (рис. 3.5) і від швидкості зсуву (рис. 4.1), але у розділі 2, який присвячений методології експериментальних досліджень не вказано на підставі яких досліджень і розрахунків він був визначений.

7. У підписі до рис. 3.1 (с. 51) та описі у тексті зазначаються різні температури проведення досліджень з пластифікатором діізонілфталатом. У підписі до рис. 3.5 (с. 56) не вказано, який пластифікатор було використано для одержання ПВХ пластикату.

8. У табл. 3.4 “Норми технологічного режиму” температура подана у Кельвінах, проте в назві колонки вказані градуси Цельсія.

Висновок

У дисертаційній роботі здобувачем отримані нові науково обґрунтовані теоретичні та експериментальні результати в області технології полімерних і композиційних матеріалів, які вирішують важливу науково-прикладну задачу – розроблення термостійких модифікованих полівінілхлоридних пластикатів і композитів на їхній основі з регульованими пружно-пластичними

властивостями. Зауваження, які зроблені до окремих положень дисертації не стосуються кваліфікаційних ознак роботи і не зменшують її загального наукового рівня. Дисертантом виконано актуальні дослідження, які необхідні для кандидатських дисертацій.

Загалом, слід зазначити, що дисертаційна робота Ларука Юрія Валерійовича «Розроблення полівінілхлорид-полістирольних пластикатів і композитів на їхній основі» є завершеним науковим дослідженням в області технології полімерних і композиційних матеріалів, відзначається актуальністю, має наукову і практичну цінність та відповідає вимогам до робіт на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук, зокрема, пунктам 9, 11, 12 Положення про «Порядок присудження наукових ступенів», затвердженого Постановою Кабінету Міністрів України № 567 від 24 липня 2013 р.

Автор дисертаційної роботи Ларук Юрій Валерійович заслуговує присудження наукового ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю 05.17. 06 – технологія полімерних і композиційних матеріалів.

Офіційний опонент

Доцент кафедри екологічної безпеки
Львівського державного університету
безпеки життєдіяльності, к.т.н.



У.В. Хром'як

Підпис к.т.н. Хром'як У.В. засвідчую

Вчений секретар

Львівського державного університету
безпеки життєдіяльності,
д.с-г.н., професор



А.Д. Кузик