

67-72-127/1

22.11.16

ВІДГУК

офіційного опонента на дисертаційну роботу Масюка Андрія Сергійовича
«Основи технологій одержання полімерних композитів на основі
модифікованих осаджених силікатів»,
представлену на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук за
спеціальністю 05.17.06 – технологія полімерних і композиційних матеріалів

1. Актуальність теми дисертаційної роботи

Сьогодні полімерні композиційні матеріали знайшли широке використання в найрізноманітніших галузях господарства. Використання полімерних композитів забезпечує можливість створення принципово нових технологій, матеріалів з комплексом унікальних експлуатаційних і технологічних властивостей, конструкцій та різноманітних виробів. У цей же час, одним з перспективних напрямів технології полімерних і композиційних матеріалів та полімерного матеріалознавства є створення нових композитів на основі термопластичних матриць і силікатних наповнювачів, а тому їх розробці приділяється значна увага.

У цей же час, створення таких композитів обмежене низькою технологічною сумісністю силікатного наповнювача та полімерної матриці, і як наслідок, погіршення експлуатаційних та технологічних властивостей. У зв'язку з цим, для підвищення технологічної сумісності наповнювачів з полімерною матрицею композиту доцільно проводити їх попереднє модифікування. Серед ефективних фізико-хімічних методів модифікування слід відзначити методи, які ґрунтуються на використанні функційноактивних високомолекулярних сполук, що дає можливість направлено регулювати властивості наповнювача, зокрема поверхневі.

Серед значної кількості промислових термопластів особливу увагу привертають широко розповсюджені полікапроамід, як полімер з полярними функційноактивними групами, а також поліпропілен, як термопластичний полімер неполярної природи.

У зв'язку з цим, дисертаційна робота Масюка Андрія Сергійовича, яка присвячена розробленню модифікованих металовмісних полімер-силікатних наповнювачів з підвищеною технологічною сумісністю до полімерної матриці і

термопластичних композитів на їхній основі 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 теми “Розроблення термопластичних та термореактивних плівкових матеріалів на основі модифікованих полімер-неорганічних композитів” (№ держ. реєстр. 0114U005077).

2. Наукова новизна одержаних результатів

Наукова новизна отриманих результатів полягає у наступному:

- вперше розроблено ефективний метод одержання та модифікування силікатних матеріалів, що включає сумісне осадження натрієвого рідкого скла та полімерних модифікаторів – ПВП і ПВС під дією хлоридів металів різної природи, що призводить до рівномірного розподілу модифікатора в структурі матеріалу і підвищення його технологічної сумісності з термопластичною матрицею композиту;

- встановлено взаємозв'язок природи осаджувача, природи і способу введення полімерного модифікатора в систему, концентраційних чинників і фізико-хімічних закономірностей процесу одержання, морфології та властивостей металовмісних полімер-силікатних матеріалів. Виявлено, що ефективність одержання та модифікування розроблених матеріалів визначається перерозподілом міжмолекулярних взаємодій в системі і зростає під час введення ПВП в натрієве рідке скло, а ПВС в розчин хлориду металу;

- виявлено вплив розроблених модифікованих металовмісних полімер-силікатних матеріалів, як наповнювачів термопластів, на структуру і властивості поліпропіленових і полікапроамідних композитів на їх основі, зокрема відзначено збільшення ступеня кристалічності ПП композитів на 4-7 % та ПА-6 композитів на 15-22%.

Практична цінність роботи

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

- розроблені основи ефективних технологій одержання металовмісних полімер-силікатних матеріалів на основі натрієвого рідкого скла та полімерних модифікаторів – ПВС та ПВП спільним осадженням під дією хлоридів металів різної природи; запропоновано раціональні технологічні параметри процесу одержання металовмісних полімер-силікатних матеріалів, що відповідають максимальному виходу полімер-силікатного матеріалу з високою ефективністю модифікування і направленим впливом на їх морфологію і властивості;

- розроблено принципову технологічну схему і обґрунтовано стадії технологічного процесу, а також розроблений тимчасовий технологічний регламент на виготовлення експериментальної партії металовмісного полімер-силікатного матеріалу; промисловими випробуваннями підтверджена технологічність і ефективність одержання та використання модифікованих металовмісних силікатних матеріалів і термопластичних композитів на їхній основі;

- розроблені термопластичні поліпропіленові і полікапроамідні композити на основі металовмісного полімер-силікатного наповнювача, що мають покращені технологічні (ПТР, технологічна усадка, водопоглинання), теплофізичні (теплостійкість за Віка зростає на 10-20 К, коефіцієнт лінійного теплового розширення зменшується у 3-5 разів) і фізико-механічні (зростають поверхнева твердість на 30-35 %, міцність під час розтягування на 10-20%, модуль пружності на 20-30 %) властивості.

- розроблений Ва-, Zn-вмісний полімер-силікатний матеріал є ефективним термостабілізатором композитів на основі полівінілхлориду.

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 мікроскопія, ІЧ спектроскопія, рентгенографічний аналіз, енергодисперсійний елементний аналіз, динамічно-механічний термічний аналіз, фотоколориметрія, потенціометрія тощо), аргументоване залучення відомих наукових уявлень, теорій і результатів промислових випробувань.

5. Структура та зміст дисертації

Дисертаційна робота складається з вступу, п'яти розділів, висновків, списку використаних джерел, який включає 245 найменування, трьох додатків на 18 стор., містить 54 рисунки і 27 таблиць. Повний обсяг дисертації – 199 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 наукові публікації.

У **першому розділі** висвітлено стан проблеми, якій присвячено дисертаційні дослідження. Підвищена увага приділена напрямкам одержання металовмісних силікатних матеріалів на основі водорозчинних силікатів. Встановлені фізико-хімічні основи та раціональні параметри модифікування силікатних наповнювачів для створення полімерних композиційних матеріалів. Відзначено вплив модифікованих силікатних наповнювачів на технологічні експлуатаційні властивості полімерних композитів. Огляд науково-технічної літератури містить біля 60 % посилань, які видані за останні десять років.

У **другому розділі** подано основні характеристики вихідних матеріалів і методики проведених досліджень. Розроблено методики одержання модифікованих металовмісних полімер-силікатних матеріалів і

термопластичних композитів на їхній основі, а також методики стандартизованих та спеціальних досліджень. Опрацьовано методики потенціометричних, гравіметричних, фотоколориметричних досліджень та СЕМ, ІЧ спектроскопічного, сорбційного, енергодисперсійного елементного аналізу, а також фізико-механічних, теплофізичних та технологічних досліджень властивостей ПА-6 та ПП композитів.

У **третьому розділі** Встановлено технологічні і фізико-хімічні закономірності одержання металовмісних полімер-силікатних матеріалів внаслідок сумісного осадження натрієвого рідкого скла та ПВП і ПВС під дією хлоридів металів (Ni, Zn, Ba, Cu, Co, Fe), а також комбінованого осаджувача за участі хлоридної кислоти. На підставі результатів гравіметричних, потенціометричних і фотоколориметричних досліджень багатокомпонентних систем: полімерний модифікатор – натрієве рідке скло – хлорид металу виявлено, що міжмолекулярні взаємодії в системі в значній мірі визначаються природою і концентрацією компонентів системи, а також черговістю їх введення. У цей же час, найвища ефективність модифікування силікатних матеріалів полівініловим спиртом і полівінілпіролідом спостерігається за концентрації водних розчинів натрієвого рідкого скла і хлоридів металів 10-15 % мас. та мольному співвідношенні хлорид металу – $\text{Na-PC} = 0,8-1$ і концентрації полімеру $\approx 0,15-0,25$ осн.-моль/л. Встановлено, що у досліджуваних системах під час утворення полімер-силікатного матеріалу відбувається утворення силікатних зародків за участі силанольних та силандіольних груп та катіонів металу і взаємодія завдяки водневим зв'язкам силікатних утворень між собою та з макромолекулами ПВП та ПВС. При цьому, максимальна ефективність модифікування та одержання металовмісних полімер-силікатних матеріалів відзначається під час попереднього розчинення ПВП в розчині натрієвого рідкого скла, а ПВС – у розчині хлориду металу.

На підставі проведених досліджень розроблені тимчасовий технологічний регламент та принципова технологічна схема одержання металовмісних полімер-силікатних матеріалів і встановлено норми технологічного режиму.

У **четвертому розділі** встановлено вплив природи полімерних модифікаторів та осаджувача на структуру і властивості розроблених металовмісних полімер-силікатних матеріалів. На підставі інструментальних методів досліджень (ІЧ спектроскопії, СЕМ, енергодисперсійного елементного аналізу) встановлено вплив природи полімерного модифікатора і осаджувача та морфологічні особливості розроблених металовмісних полімер-силікатних матеріалів. Автором виявлено, що модифіковані металовмісні полімер-силікатні частинки відзначаються зменшеним розміром та дисперсністю порівняно з немодифікованими. Встановлено, що введення модифікатора призводить до зміни структури силіцій-оксигенового каркасу: переходу від тривимірних силікатних утворень до – ланцюгових, стрічкових, шаруватих, а використання, як співосаджувача, хлоридної кислоти призводить до одержання полісилікатних структур.

На підставі сорбційних досліджень встановлено, що використання полімерного модифікатора призводить до блокування активних груп поверхні силікатного матеріалу (силандіольних, силанольних, силоксанових) внаслідок міжмолекулярних взаємодій з функційними групами полімеру. Використання полімерних модифікаторів, не залежно від природи металу, призводить до зниження кількості активних центрів, значення питомої площі активної поверхні та вологопоглинання розроблених матеріалів, що пов'язано із зростанням гідрофобності поверхні модифікованих силікатних матеріалів. При цьому, як у випадку модифікованих матеріалів, так і немодифікованих найбільша активність поверхні проявляється щодо кислотно-основного індикатора – метиленового синього та діамантового зеленого, а найнижча – бромкризолового пурпурного. Виявлено, що металовмісні полімер-силікатні матеріали впливають на кінетичні закономірності тверднення ненасичених поліестерних композицій, а також підвищують термостабільність ПВХ композитів, що підтверджені проведеними промисловими випробуваннями (акт промислових випробувань на ТДВ «СтрийАвто» від 02.12.2014).

У **п'ятому розділі** автором встановлено вплив модифікованого металовмісного полімер-силікатного матеріалу як наповнювача термопластів, зокрема ПА-6 та ПП. Встановлено, що розроблені композити відзначаються

підвищеною технологічною сумісністю між компонентами та збільшеним ступенем кристалічності на 15-22 % для ПА-6 та на 4-7 % для ППІ, а також зменшеним усередненим розміром кристалітів. Виявлено, що частинки металовмісного силікатного матеріалу виступають додатковими центрами зародкоутворення кристалічної фази в розроблених композитах, що призводить до збільшення швидкості кристалізації і ступеня кристалічності. Внаслідок міжмолекулярних взаємодій (переважно гідрофобного характеру) наповнювача і модифікатора з макромолекулами термопластів відбуваються зміни у міжфазних шарах композиту з утворенням щільніших надмолекулярних структур і зростанням їх фізико-механічних показників (зростають поверхнева твердість на 30-35 %, модуль пружності на 20-30 %, міцність під час розривання на 10-20%). При цьому, наповнені матеріали на основі ПА-6 і ППІ мають покращені технологічні (ПТР, технологічна усадка і водопоглинання) та теплофізичні (теплостійкість за Віка зростає на 10-20 К, коефіцієнт лінійного теплового розширення зменшується у 3-5 разів) властивості.

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 статтях, три з яких опубліковані у журналах, що входять до міжнародних наукометричних баз, розділі монографії та апробовано на 19 міжнародних та вітчизняних науково-технічних конференціях. Отримано 2 патенти України на винахід і 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 слід було б в більшій мірі висвітлити питання, що стосуються фізико-хімічних процесів під час модифікування водорозчинних силікатів додатками різної природи.

2. У розділі 1.3 огляду науково-технічної літератури поряд з описом впливу силікатних наповнювачів на властивості полімерних композитів в меншій мірі розкритий їх вплив на надмолекулярну структуру таких композитів.

3. У роботі автор доречно використовує термін “ефективність одержання”, наводить цей показник залежно від природи хлоридів металів, способу введення і концентрації полімерних модифікаторів, але у розділі 2, який присвячений методології експериментальних досліджень не вказано на підставі яких розрахунків він був визначений.

4. На підставі результатів ІЧ спектроскопічних досліджень металовмісних полімер-силікатних матеріалів не зовсім обґрунтованим видається висновок про характер і природу міжмолекулярних взаємодій силіцій-оксигенового каркасу і полімерного модифікатора.

5. Для кращого сприйняття представлених результатів досліджень слід було б привести час (рис. 4.13 і рис. 4.14) та температуру (рис. 4.15 і рис. 4.17) до єдиної системи розмірностей.

6. Деякі одержані результати досліджень в недостатній мірі описані та узагальнені, зокрема це стосується результатів досліджень зі встановлення впливу природи полімерного модифікатора і осаджувача на характерні довжини хвиль поглинання зв'язків силікатних матеріалів (табл. 4.1) та результатів досліджень зі встановлення впливу Ni-вмісного полімер-силікатного наповнювача на пружно-деформаційні властивості поліпропіленових і полікапроамідних композитів (табл. 5.7).

7. У підписі до рис. 4.13 дисертаційної роботи не вказано, яка поліестерна смола була використана для одержання поліестерних матеріалів. У підписі до рис. 11 автореферату під позицією 4 відзначено композит з Ni-вмісним силікатним наповнювачем, модифікованим полівінілпіролідом, але на діаграмі його вплив на коефіцієнт лінійного теплового розширення термопластичних композитів не відображений.

8. Для поліестерних матеріалів, поряд з наведеними результатами досліджень їх тверднення в присутності розроблених полімер-силікатних наповнювачів, доцільно було б встановити вплив наповнювачів на фізико-механічні та теплофізичні властивості композитів.

9. Не зовсім зрозуміло, чому з великої кількості розроблених у роботі металовмісних полімер-силікатних наповнювачів для створення полікапроамідних і поліпропіленових композиційних матеріалів були використані лише Ni-вмісні наповнювачі.

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 модифікованих металовмісних полімер-силікатних матеріалів та термопластичних композитів на їхній основі з підвищеними експлуатаційними та технологічними показниками. 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, дисертаційна робота Масюка Андрія Сергійовича «Основи технологій одержання полімерних композитів на основі модифікованих осаджених силікатів» 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 Масюк Андрій Сергійович заслуговує присудження наукового ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю 05.17.06 – технологія полімерних і композиційних матеріалів.

Офіційний опонент
професор кафедри прикладної екології,
технології полімерів та хімічних волокон
Київського національного університету
технологій та дизайну, д.т.н.



Б.М. Савченко

Підпис д.т.н. Савченка Б.М. засвідчую

Вчений секретар
Київського національного університету технологій
та дизайну



В. Первая