

ВІДГУК

офіційного опонента на дисертаційну роботу Катрук Діани Сергіївни „Основи технологій одержання композитів на основі поліестер-полівінілхлоридних зв'язних”, представлену на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю 05.17.06 – технологія полімерних і композиційних матеріалів

1. Актуальність теми дисертаційної роботи

Прогрес в нових областях науки і технологій, створення виробів з необхідними характеристиками, перехід від традиційних матеріалів до використання нових, багатофункціональних, можуть бути досягнуті шляхом розроблення матеріалів із варійованим комплексом властивостей. Особливу увагу привертають композиційні матеріали на основі ненасичених поліестерних смол, оскільки завдяки високим міцнісним та адгезійним властивостям, хімічній стійкості та стійкості до атмосферного впливу, а також високим діелектричним характеристикам вони широко використовуються для виготовлення виробів і матеріалів різного функціонального призначення, зокрема штучного каменю, наливних підлог, ламінатів, лаків, емалей, листових та блокових формувальних сумішей тощо.

Розробка способів отримання композиційних матеріалів на основі ненасичених поліестерних смол ведеться в різних напрямках, одним з яких є метод модифікування різноманітними додатками, зокрема полімерними та неорганічними, що дозволяє змінювати їх первинні властивості і тим самим отримувати нові матеріали. Введення полівінілхлориду (ПВХ), як полімерного модифікатора, та наповнювачів різної природи в поліестерну матрицю дозволить впливати на технологічні і експлуатаційні властивості одержаних матеріалів, змінюючи їх в необхідному напрямі.

У зв'язку з цим, дисертаційна робота Катрук Діани Сергіївни, яка присвячена розробленню технологій одержання поліестер-полівінілхлоридних композитів, зокрема високонаповнених матеріалів на їхній основі є актуальною та викликає науковий та практичний інтерес.

Слід відзначити, що дисертаційна робота є складовою частиною науково-дослідної роботи за напрямом кафедри хімічної технології переробки пластмас Національного університету “Львівська політехніка” і виконувалася 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 в наступному:

- вперше розроблено ефективний метод модифікування ненасичених поліестерних олігомерів полімерним модифікатором полівінілхлоридом, який супроводжується набряканням і частковим розчиненням полівінілхлориду у стирольному розчині поліестеру і пластифікаторі, дифузією компонентів системи, осадженням полімерних макромолекул, що дало можливість одержати полімерні матриці для композитів з дрібнодисперсними наповнювачами, які відзначаються підвищеною технологічною сумісністю компонентів;

- встановлено, що закономірності модифікування полівінілхлоридом поліестерних матеріалів обумовлені характером міжфазних і міжмолекулярних взаємодій в системі та призводять до формування модифікованих поліестерних матеріалів з напіввзаємопроникними сітками. Виявлено, що формування просторової сітки відбувається через стадію утворення областей локальної впорядкованості, зокрема через стадію мікрогелеутворення;

- виявлено вплив вмісту полівінілхлориду на морфологію, фізико-механічні, теплофізичні, адгезійні, пружно-деформаційні властивості та технологічну усадку матеріалів на основі поліестер-полівінілхлоридних зв'язних, зокрема відзначено зростання значення поверхневої твердості на 10 – 20 %, збільшення теплостійкості за Віка на 10 К;

- встановлено, що металовмісні силікатні наповнювачі впливають на фізико-хімічні закономірності тверднення поліестерних композитів, а також на їх фізико-механічні властивості, зокрема підвищують значення поверхневої твердості на 15 – 75 МПа;

- виявлено вплив неорганічних дрібнодисперсних наповнювачів на термічну стійкість композитів на основі поліестер-полівінілхлоридних зв'язних.

3. Практична цінність роботи

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

- розроблено засади одержання поліестер-полівінілхлоридних зв'язних і композитів на їхній основі та обґрунтовано умови і технологічні параметри процесу виробництва поліестер-полівінілхлоридних матеріалів; розроблено тимчасовий технологічний регламент на виготовлення експериментальної партії поліестер-полівінілхлоридних матеріалів;

- розроблено модифіковані поліестерні матеріали, що мають покращені фізико-механічні (поверхнева твердість зростає на 10 – 50 МПа, міцність адгезійних з'єднань на - 5 %), теплофізичні (підвищення теплостійкості за Віка на 13 К) і технологічні (пониження технологічної усадки) властивості;

- одержано покриття на основі композиційних поліестерних матеріалів з металовмісними полімер-силікатними наповнювачами, що відзначаються підвищеними фізико-механічними та антикорозійними властивостями. Промисловими випробуваннями підтверджена ефективність використання шпаклівки на основі поліестер-полівінілхлоридних зв'язних і дрібнодисперсних металовмісних силікатних наповнювачів;

- розроблено високонаповнені модифіковані поліестерні матеріали, які відзначаються підвищеними значеннями поверхневої твердості на 12 – 17 МПа, ударної в'язкості на 30 – 46 кДж/м² і високою теплостійкістю за Віка; ефективність їх використання підтверджено промисловими випробуваннями для виробництва формотвірних деталей.

4. Обґрунтованість наукових положень в дисертації та їх достовірність

Ступінь обґрунтованості наукових положень, сформульованих в роботі висновків та практичних рекомендацій дисертаційної роботи є високим, чітко поставлено мету і задачі досліджень. Достовірність результатів, які одержані

дисертантом, не викликають сумніву. Підтвердженням достовірності результатів є комплексне використання стандартних методик та сучасних методів досліджень (сканувальної електронної мікроскопії, ІЧ спектроскопії, термогравіметричного та диференційно-термічного аналізів, віскозиметричних, потенціометричних, фотоколориметричних досліджень тощо).

5. Структура та зміст дисертації

Дисертаційна робота складається із вступу, п'яти розділів, загальних висновків та списку використаної літератури, що включає 248 посилань, чотирьох додатків на 21 стор., містить 53 рисунки та 26 таблиць. Повний обсяг дисертаційної роботи - 221 сторінка друкованого тексту.

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

У **вступі** в повній мірі обґрунтовано актуальність теми роботи; подано мету і завдання 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 дисертанта. Також приведені відомості про апробацію основних наукових положень роботи і наукові публікації.

У **першому розділі** висвітлено стан проблеми, якій присвячено дисертаційні дослідження. Представлено ґрунтовний опис методів і напрямів одержання модифікованих ненасичених поліестерних смол додатками різноманітної природи. Надано інформацію щодо впливу модифікаторів на морфологію і властивості поліестерних матеріалів. На основі огляду літератури сформульовано мету та основні напрями досліджень.

У **другому розділі** представлено характеристики досліджуваних матеріалів, методики проведення експериментів і методики аналізів, що використовувались у дослідженнях. Розроблено методику модифікування ненасичених поліестерних смол, що передбачає попереднє набрякання та часткове розчинення полівінілхлориду у стирольному розчині поліестерної смоли та пластифікаторі з суттєвим впливом на морфологію та властивості

одержаних матеріалів. Запропонована методика дослідження захисних властивостей модифікованих поліестерних покриттів, що полягає у встановленні складових імпедансу системи метал – покриття.

У **третьому розділі** розроблено фізико-хімічні основи модифікування поліестерних олігомерів полімерним модифікатором полівінілхлоридом, а також встановлено взаємозв'язок умов одержання, морфології та властивостей поліестер-полівінілхлоридних зв'язних. На підставі результатів реологічних, потенціометричних, ІЧ спектроскопічних та фотоколориметричних досліджень багатокомпонентних систем, що містить ненасичені поліестерні олігомери, макромолекули ПВХ, стирол і ДБФ виявлено, що введення в поліестерну матрицю полівінілхлориду призводить до змін в закономірностях структурування поліестерних олігомерів та свідчить про виникнення активних взаємодій між поліестерною матрицею і макромолекулами модифікатора з формуванням напіввзаємопроникних просторових сіток. У цей же час, закономірності модифікування полівінілхлоридом поліестерних матеріалів також обумовлено характером міжфазних і міжмолекулярних взаємодій в системі. Виявлено, що на морфологічні особливості матеріалу значний вплив має технологічність приготування композиції, що сприяє формуванню модифікованих поліестерних матеріалів з менш вираженою гетерофазністю.

Встановлено, що розроблені модифіковані поліестерні матеріали відзначаються підвищеними фізико-механічними (зростання значень поверхневої твердості та твердості за маятником), теплофізичними (зростання теплостійкості за Віка), пружно-деформаційними (зростання значень рівноважного модуля пружності і умовно-миттєвого модуля пружності) і технологічними (пониження значень технологічної усадки) властивостями, а пріоритетність проведених досліджень, наведених у цьому розділі, підтверджено патентом України на винахід.

У **четвертому розділі** розроблено технологічні засади одержання модифікованих поліестерних композитів з металовмісними полімер-силікатними наповнювачами. За результатами ротаційної віскозиметрії, потенціометричних та ІЧ спектроскопічних досліджень встановлено вплив наповнювачів на морфологію і властивості композитів на основі поліестер-

полівінілхлоридних зв'язних. Автором виявлено, що Ni-, Cu-вмісні силікатні наповнювачі пришвидшують процес тверднення модифікованих поліестерних композицій, а Zn-, Co-вмісні – сповільнюють. Встановлено, що введення металовмісних силікатних наповнювачів призводить до зміни характеру взаємодій в модифікованих поліестерних системах.

За результатами фізико-механічних досліджень встановлено, що введення металовмісних силікатних наповнювачів в модифіковану поліестерну матрицю призводить до підвищення значень поверхневої твердості та міцності адгезійних з'єднань модифікованих матеріалів. Використання полівінілового спирту та полівінілпіролідону, як полімерних модифікаторів металовмісних силікатних наповнювачів призводять до зростання значень поверхневої твердості поліестерних композитів. Автором відзначено, що поліестер-полівінілхлоридні покриття на основі немодифікованого Ni-вмісного силікатного наповнювача мають підвищену корозійну стійкість, що підтверджено промисловими випробуваннями (акт промислових випробувань на ТЗОВ «ВЕЕМ Металавтопром»).

У **п'ятому розділі** автором розроблено основи технології одержання високонаповнених поліестер-полівінілхлоридних композитів та встановлено вплив CaCO_3 і Al_2O_3 на властивості поліестер-полівінілхлоридних композитів. Встановлено, що введення дрібнодисперсних наповнювачів, незалежно від їх природи, сприяє зростанню значень поверхневої твердості на 55 – 60 МПа, а також твердості за Брінелем. Модифіковані поліестерні матеріали з дрібнодисперсними наповнювачами CaCO_3 і Al_2O_3 відзначаються зниженими значеннями технологічної усадки, які становлять 5,6 і 5,8 % відповідно. Виявлено, що показники ударної в'язкості як модифікованих, так і немодифікованих поліестерних матеріалів за введення наповнювачів незалежно від їх природи зростають з 12,2 кДж/м² (для поліестерної смоли) до 27,1 і 35,9 кДж/м² (для наповненої CaCO_3 і Al_2O_3 відповідно). Вплив дрібнодисперсних наповнювачів на пружно-деформаційні властивості поліестерних композитів та формування напіввзаємопроникної сітки між структурованим поліестером і макромолекулами ПВХ підтверджено підвищенням коефіцієнта структури матеріалу в присутності ПВХ.

За результатами комплексного термічного аналізу виявлено, що для модифікованих поліестерних матеріалів характерне багатостадійне проходження процесу термолізу.

За результатами проведених досліджень розроблено тимчасовий технологічний регламент та принципову технологічну схему одержання високонаповненого поліестер-полівінілхлоридного композиту і встановлено норми технологічного режиму. Пріоритетність наведених у даному розділі досліджень підтверджено промисловими випробуваннями та патентом України на корисну модель.

Загальні висновки в повній мірі відображають основні результати дисертаційних досліджень.

Додатки містять затверджений в установленому порядку тимчасовий технологічний регламент на виготовлення експериментальної партії поліестер-полівінілхлоридного композиту масою 100 кг, акти акти випробувань та впровадження основних наукових положень дисертації у виробництво.

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 дисертаційної роботи обґрунтовані на підставі теоретичних і експериментальних досліджень. Результати досліджень у повному обсязі опубліковано в 8-ми статтях, три яких у виданнях, які включено до міжнародних наукометричних баз, патентах України на винахід та корисну модель, розділі монографії та апробовано на 17 міжнародних та вітчизняних науково-технічних конференціях.

Оформлення рукопису дисертаційної роботи і автореферату відповідає вимогам ДАК України до дисертацій і авторефератів дисертацій.

Зміст автореферату та рукопису дисертації і опублікованих праць узгоджені.

7. Зауваження до дисертаційної роботи

1. В огляді науково-технічної літератури слід було б в більшій мірі висвітлити питання, що стосуються впливу фізико-хімічних чинників на закономірності модифікування ненасичених поліестерних смол додатками полімерної природи.

2. Чому не приведені результати досліджень закономірностей процесу структурування поліестерних композицій за вмісту полімерного модифікатора понад 5 мас. ч.?

3. У підпису до рис. 3.11 не зовсім зрозумілим є твердження: «концентрація розчинів полімерів становить 1 %».

4. У підрозділі 3.4.3, (стор. 104) введено поняття «коефіцієнт структури». Який фізичний зміст цієї характеристики?

5. Поряд з використанням полівінілхлориду марки Lacovyl PB1156 вбачається доцільним і використання ПВХ відходів, як високомолекулярного модифікатора досліджуваних матеріалів.

6. Не зовсім обґрунтовано використання для наповнення поліестерних композицій таких наповнювачів як алюмінію оксид та кальцію карбонат.

7. У підрозділі 2.1, при характеризуванні вихідних матеріалів, слід робити посилання на стандарти або технічні умови використаних хімічних сполук (наприклад, поліестерні смоли трьох марок, полівінілхлорид, пластифікатори, неорганічні дрібнодисперсні наповнювачі - алюмінію оксид, кальцію карбонат та ін.).

8. У роботі зустрічаються окремі граматичні помилки за текстом (наприклад, стор. 22), стилістичні неточності (стор. 112, абзац 2), а також в оформленні позицій списку використаної літератури, зокрема п. 46, 47, 55.

Висновок

У дисертаційній роботі здобувачем отримані нові науково обґрунтовані теоретичні та експериментальні результати в області технології полімерних і композиційних матеріалів, які вирішують важливу науково-практичну задачу - розроблення поліестер-полівінілхлоридних матеріалів і композитів на їхній основі, що характеризуються підвищеною технологічною сумісністю

компонентів та відзначаються підвищеними фізико-механічними, теплофізичними і адгезійними 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, дисертаційна робота Катрук Діани Сергіївни «Основи технологій одержання композитів на основі поліестер-полівінілхлоридних зв'язних» є завершеним науковим дослідженням в області технології полімерних і композиційних матеріалів, відзначається актуальністю, обґрунтованістю отриманих результатів, має наукову й практичну цінність, достатню повноту викладених матеріалів в опублікованих працях та відповідає вимогам до робіт на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук, зокрема, пунктам 9, 11, 12 Положення про «Порядок присудження наукових ступенів».

Автор дисертаційної роботи Катрук Діана Сергіївна заслуговує присудження наукового ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю 05.17.06 – технологія полімерних і композиційних матеріалів.

Офіційний опонент

професор кафедри машинобудування
та інженерної механіки ДВНЗ

«Український державний хіміко-
технологічний університет», д.т.н.

В.М. Анісімов

Підпис д.т.н. Анісімова Володимира Миколайовича засвідчую

Учений секретар

ДВНЗ «Український державний
хіміко-технологічний університет»



О.В. Охтіна