

ВІДГУК

на дисертаційну роботу Клима Юрія Володимировича
«Розроблення основ технології одержання термопластичних нанокомпозитів на
основі монтморилоніту та полівінілпіролідону», поданої на здобуття наукового
ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю
05.17.06 – технологія полімерних та композиційних матеріалів

Дисертаційна робота містить 141 сторінки: основний текст та анотація, ілюстрації, таблиці, список використаних джерел літератури і додатки. Дисертація та автореферат включають в себе всі необхідні структурні розділи, написані державною мовою і оформлені відповідно до вимог ДАК України.

Зміст автореферату відповідає основним положенням і висновкам дисертації.

Актуальність теми дисертації. На сучасному етапі розвитку науки і техніки використання полімерних нанокомпозитів є актуальною задачею сучасного матеріалознавства. Завдяки своїм унікальним властивостям неорганічні нанонаповнювачі дозволяють покращити механічні і теплофізичні властивості, мають широкий спектр галузей їх використання – від технічних до харчових.

На сьогоднішній день виникла потреба у матеріалах, які поряд з гідрофільністю володіли би й іншими характеристиками, наприклад, такими як стійкістю полімерів до дії різних агресивних середовищ, термічною стабільністю та покращені механічні властивості тощо. Дана проблема може бути вирішена двома способами – синтезом нових полімерних матеріалів, або ж модифікацією вже існуючих.

Саме модифікація існуючих матеріалів на основі шаруватого силікату забезпечить високу адгезію наповнювача з полімерною матрицею і відкриває принципово нові можливості їх використання. Це надасть можливості одержання нового класу полімерів із специфічними властивостями – полімерних композиційних матеріалів у інтеркаляції монтморилонітом.

Отже, розроблення нових неускладнених, високоефективних методів синтезу шарувато-силікатних полімерних нанокомпозитів є актуальною проблемою технології полімерів і визначає досягнення високих експлуатаційних властивостей. Дослідження закономірностей одержання таких матеріалів надасть можливість створення сучасних високоефективних технологій отримання модифікованих полімерів, що базуються на полівінілпіролідоні та на їх основі нових виробів з специфічними властивостями, що сприятиме суттєвому розширенню галузі їх застосування.

Робота відповідає паспорту спеціальності 05.17.06 – технологія полімерних та композиційних матеріалів.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Дисертаційна робота виконана на кафедрі хімічної технології переробки пластмас Національного університету «Львівська політехніка» відповідно з науковим напрямком кафедри «Теоретичні і прикладні аспекти одержання, модифікування, суміщення і переробки функціоналізованих (ко)полімерів, полімерних (нано)композитів, гідрогелів; розроблення технологій одержання виробів (литтєвих, конструкційних, ізоляційних, оптичних, плівкових, мембран, імплантів, лікарських форм, клейових, адгезивів, синтетичних волокон, тканин і технологічних рідин) зі спеціальними властивостями». Дисертаційна робота виконана в межах проектів «Наукові основи синтезу нових полімерних гідрогелевих (нано)композитів спеціального призначення» (№ держреєстрації 0117U004452) та «Фізико-хімічні основи технологій синтезу та модифікування селективно-сорбційних полімер-неорганічних (нано)композиційних матеріалів» (№ держреєстрації 0118U000263).

Достовірність результатів наукових досліджень. Щодо достовірності та обґрунтованості результатів і висновків, одержаних у дисертації, можна констатувати, що комплексний підхід, у якому поєднують дослідження технологічних умов одержання експериментальних зразків та дослідження властивостей розроблених матеріалів з використанням широкого комплексу незалежних експериментальних методів досліджень, дав змогу співставити і проаналізувати широкий набір експериментальних даних, одержаних різними методами, що надає результатам високий ступінь достовірності. Обґрунтованість висновків підтверджується основними положеннями дисертації, що побудовані на аналізі як теоретичних положень, так і експериментальних фактів, які в більшості випадків добре узгоджуються між собою та результатами робіт інших науковців у даній галузі.

Апробація положень і результатів дисертації та повнота їх викладення в роботах, що опубліковані. Результати роботи доповідались на ряді міжнародних конференцій. Положення, висновки і рекомендації у дисертації логічні і переконливо обґрунтовані теоретично та експериментально. Основний зміст роботи опубліковано у 9 наукових працях, з них 5 статей у наукових фахових виданнях України, 1 розділ монографії, 3 тез доповідей. Визначені автором задачі виконані та доведені до логічного завершення.

Характеристика змісту роботи. Дисертаційна робота має класичну структуру і складається з вступу, п'яти розділів, загальних висновків, списку літератури та додатків.

У першому розділі автором дисертації проведено аналіз технологічних особливостей та методів одержання композиційних шарувато-силікатних полімерних нанокомпозитних матеріалів. Проаналізовані особливості практичної їх реалізації, суть фізичних і хімічних явищ, на яких вони ґрунтуються. Проведено вивчення і аналіз вітчизняної, зарубіжної науково-технічної літератури, що стосується сучасних технологій створення полімер-силікатних матеріалів.

Другий розділ роботи присвячено методикам одержання та дослідження монтморилоніт-полівінілпіролідонової суміші та одержання зразків для досліджень. У розділі обґрунтовано вибір вихідних речовин та подано їх характеристику. Описані методики визначення міцності і модуля Юнга зразків під час розтягування, статичного згинання та відносного видовження під час розривання. У роботі приведено методики термомеханічного аналізу, диференційно-термічного та термогравіметричного аналізів тощо. Приведено деякі методики визначення згідно ГОСТів: твердості за Брінелем, теплостійкості за Віка, електроізоляційні властивості, водопоглинання, текучості для зразків композитів. Розглянуто методику статистичної обробки результатів досліджень.

У третьому розділі наведено розроблення технологій одержання інтеркальованого монтморилоніту. Доведено, що поверхня наповнювача приймає активну участь в полімеризації композицій. Побудовані рентгенограми дозволяють пояснити утворення флукуаційної сітки між макромолекулами модифікатора і передбачити найбільш повну фізичну взаємодію. Проведений диференційно-термічний і термогравіметричний аналізи модифікаторів. Розглянуто умови підвищення фізико-механічних властивостей ПА-6 за умови введення до його складу монтморилоніт-полівінілпіролідонової суміші. Встановлено раціональний склад наномодифікатора для полімерів для такої основи, встановлено співвідношення 5:1.

Четвертий розділ присвячено впливу складу сумішей поліпропілен-полікапроамід-монтморилоніт на температурні характеристики та фізико-механічні властивості композитів. Визначено характеристики деформованості методом термомеханічних кривих. Розглянуто вплив малих додатків алюмосилікатного наповнювача на фізико-механічні і релаксаційні властивості композитів на основі сумішей поліпропілен-полікапроамід. Встановлено, що композити на основі суміші ПП і ПА-6 з монтморилонітом у кількості 2% відзначаються значно вищою цупкістю (штивністю) при досить високій міцності, ніж вихідний ПП, проте мають значно вищі значення часів релаксації за кімнатної температури.

У п'ятому розділі дисертаційної роботи досліджено технологічні особливості одержання термопластичних сумішей поліпропілену з полікапроамідом.

Розроблено основи технології одержання нанокомпозитів на основі сумішей ПП з ПА-6 та модифікатором МПС. Запропоновано етапи змішування з метою одержання композитів із комплексом високих експлуатаційних та технологічних характеристик. Розроблена принципова технологічна схема одержання нанокомпозиту на основі сумішей ПП/ПА-6 та виготовлення виробів методом лиття під тиском. Досліджено технологічні і експлуатаційні властивості матеріалу.

Досліджено вплив малих додатків модифікованого поліаміду на технологічні властивості та термостійкість поліпропілену, зокрема реологічні характеристики. Це необхідно для встановлення здатності полімерних матеріалів до переробки та встановлення технологічних параметрів процесу. Розглянуто також фізико-механічні властивості композитів на основі ПП з модифікованим ПА-6.

Наукова новизна дисертації повністю обґрунтована результатами досліджень, наведеними автором у роботі:

- Вирішено важливе науково-прикладне завдання – розроблено основи технології одержання термопластичних нанокомпозитів поліпропілену та поліаміду з використанням нового наномодифікатора на основі інтеркальованого полівінілпіролідом монтморилоніту і встановлено вплив модифікатора на технологічні та експлуатаційні властивості одержаних матеріалів.

- Розроблено нові нанокомпозити на основі модифікованих інтеркальованим за допомогою ПВП монтморилонітом поліпропілену і поліаміду-6 та основи технології їх одержання. Розроблено наномодифікатор нового типу для термопластів на основі монтморилоніту та полівінілпіролідону, методами ДТА, ДТГ, ТГ та рентгенографічного аналізів показано, що за умов змішування водних розчинів ПВП та ММТ в ультразвуковому полі між ними відбувається фізична взаємодія з утворенням композиту з підвищеною на 60°C термостійкістю порівняно з вихідним ПВП.

- Показано, що модифікування в розплаві полікапроаміду-6 одержаним на основі полівінілпіролідону з ММТ композитом сприяє підвищенню міцнісних, теплофізичних та електроізоляційних властивостей ПА-6, хоча суттєво знижується його деформативна здатність.

- Вперше встановлено закономірності одержання нанокомпозитів на основі суміші ПП/ПА-6 з модифікованим за допомогою ПВП монтморилонітом. В цих нанокомпозитах ПА-6 та ММТ сприяють підвищенню термостійкості матеріалу, а ПВП покращує сумісність полярного ПА-6 з гідрофобним ПП. За результатами термогравіметричних досліджень встановлено, що нанокомпозити на основі сумішей ПП з модифікованим ПА-6 є однорідними.

- Встановлено, що полімерні композити на основі суміші поліпропілену з полікапроамідом-6, що містить монтморилоніт як нанонаповнювач, за вмісту

останнього в композиції від 1 до 2 % мас. мають значно вищі значення часів релаксації за кімнатної температури, що є наслідком утворення нової фізичної ґратки у суміші ПП з ПА-6.

Практична цінність результатів дисертаційної роботи є незаперечною. Вона полягає у розробленні основ технології одержання термопластичних нанокompозитів поліпропілену та поліаміду із використанням нового модифікатора і встановлено вплив модифікатора на технологічні і експлуатаційні властивості одержаних матеріалів та виробів на їх основі, зокрема:

Встановлено, що позитивний ефект модифікування монтморилонітполівінілпіроліденовою сумішшю проявляється в області концентрацій ММТ 5-7 %мас. до ПА-6, зокрема міцність та модуль пружності при згинанні зростають більше, ніж в 2 рази, твердість – в 3 рази, теплостійкість за Віка збільшується на 20 °С, питомий об'ємний електричний опір зростає на порядок.

Встановлено, що змішування в розтопі поліпропілену з поліамідом-6, який модифікований інтеркальованим за допомогою ПВП монтморилонітом, сприяє утворенню нанокompозиту з властивостями, які суттєво відрізняються від властивостей вихідних полімерів – показник текучості розплаву одержаних нанокompозитів є значно вищим, ніж чистих ПП та ПА-6. Також композити характеризуються значно вищими значеннями твердості, модуля пружності та теплостійкості порівняно з вихідним ПП.

Одночасно встановлено, що внаслідок змішування ПП з модифікованим поліамідом-6 відносно видовження та вимушено-еластична деформація зменшуються у 2 та 4 рази відповідно. Такі результати можна пояснити утворенням в структурі розроблених композитів інтерполімерних комплексів з фізичними зв'язками за участі ММТ та низькомолекулярного ПВП. З технологічного та економічного погляду, а також виходячи з експлуатаційних характеристик матеріалу, найоптимальніший вміст модифікованого поліаміду-6 в суміші з ПП 15...30 % мас.

За результатами досліджень виготовлена партія полімерного композиційного матеріалу. Промисловими випробуваннями на ТзОВ «Браш» та на ДП "Електронпобутприлад" підтверджено технологічність розроблених нанокompозитів в умовах лиття під тиском і добрі експлуатаційні властивості одержаних виробів на їхній основі, що підтвердило можливість їх впровадження у виробництво.

Результати досліджень впроваджено у навчальний процес підготовки магістрів у НУ «Львівська політехніка» за спеціальністю «Хімічні технології та інженерія» (спеціалізації «Хімічні технології високомолекулярних сполук») та

«Технологія переробки полімерних та композиційних матеріалів»).

Внаслідок аналізу дисертаційної роботи виникло ряд зауважень:

1. Більше уваги в літературному огляді необхідно було приділити технологічним особливостям одержання композитів, у тому числі нанокompозитів на основі моно та полівінілпіролідону.

2. У п. 2.5, 2.6, 2.10 – 2.14 дуже детально описано дослідження по ГОСТах, у чому на нашу думку немає необхідності.

3. У розділі 2, вважаю, не усі описані методи є задіяними у подальших дослідженнях.

4. При дослідженнях деструкційних процесів виявлено зміщення в іншу область температур. Слід було б на основі проведених досліджень пояснити фізичний зміст даного процесу з рекомендаціями для певних умов експлуатації.

5. Бажано було б привести результати дослідження питомої поверхні частинок монтморилоніту, яка значно може впливати на процес синтезу матеріалів.

6. Чим доведено утворення інтеркальованого нанокompозиту на основі ПА-6 та ММТ з ПВП, п. 3.2, с. 85. Бажано було б пояснити фізичний зміст по впливу наномодифікатора, с.86, на покращення властивостей композитів.

7. Що означає фраза «сильно залежить», с.87? Можливо структурні характеристики впливають на механічні характеристики композитів?

8. Чим доведено, с.90, процес перегрупування і орієнтації ланцюгів аморфної та кристалічної фракції. Адже у «методах» є описаний метод, що може показати зміну цих факторів до і після деформації.

9. На с.99 опис процесів релаксації напружень слід було б дати у Розділ 1? Тут же посилання на [77] є не зовсім коректне.

ВИСНОВОК

Вказані зауваження та побажання не впливають на загальну позитивну оцінку виконаної роботи. Дисертація Кліма Юрія Володимировича є важливою науковою працею, в якій отримані науково обгрунтовані результати, що дають змогу вирішити наукову проблему створення композиційних термопластичних нанокompозитів на основі монтморилоніту та полівінілпіролідону. Результати дисертації достатньо апробовані. Автореферат дисертації адекватно відображає її основні положення.

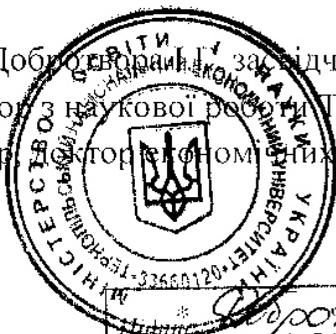
Отже, вважаю, що за актуальністю, науковою новизною, обсягом проведених експериментальних досліджень, їхньою науковою та практичною значимістю робота Кліма Юрія Володимировича «Розроблення основ технології одержання термопластичних нанокompозитів на основі монтморилоніту та полівінілпіролідону» відповідає вимогам «Порядку присудження наукових ступенів і присвоєння вченого звання старшого наукового співробітника», затвердженого постановою Кабінету Міністрів України від 24 липня 2013 року № 567, а її автор заслуговує на присудження йому наукового ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю 05.17.06 – технологія полімерних та композиційних матеріалів.

Професор кафедри ЕКІ ТНЕУ, доцент,
доктор технічних наук (05.17.06 – технологія полімерних
та композиційних матеріалів)
11.05.2019р.



Добротвор І.Г.

Підпис Добротвора І.Г. завіряю:
Проректор наукової роботи ТНЕУ
професор доктор технічних наук



Задорожний З.-М. В.

Завіряю:
Зав. загальною відділом Добротвора І.Г., Задорожний З.В.