

## ВІДГУК

*офіційного опонента про дисертаційну роботу Кліма Юрія Володимировича на тему «Розроблення основ технології одержання термопластичних нанокомпозитів на основі монтморилоніту та полівінілпіролідону», яка подана на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю 05.17.06 — технологія полімерних і композиційних матеріалів*

**Актуальність теми дисертації.** Сучасний рівень техніки та виробництва вимагає створення нових полімерних матеріалів з високими і стабільними експлуатаційними характеристиками. Одним з важливих і ефективних напрямків покращення експлуатаційних властивостей полімерів є створення нанокомпозитів, які наповнені неорганічними або органо-неорганічними наночастинками. З огляду на це, використання монтморилоніту на основі алюмосилікатних наноструктур для модифікування промислових термопластичних полімерних матеріалів відкриває широкі можливості для створення нанокомпозитів з підвищеними механічними, теплофізичними та іншими експлуатаційними властивостями. У зв'язку з цим, дисертаційна робота Кліма Юрія Володимировича, яка направлена на створення наукових основ технології одержання термопластичних нанокомпозитів з використанням монтморилоніту, який інтеркальований полівінілпіролідом, є актуальною і має чітке практичне спрямування.

Дисертаційна робота є складовою частиною науково-дослідної роботи кафедри хімічної технології переробки пластмас Національного університету «Львівська політехніка» "Теоретичні і прикладні аспекти одержання, модифікування, суміщення і переробки функціоналізованих (ко)полімерів, полімерних (нано)композитів, гідрогелів; розроблення технологій одержання виробів (литєвих, конструкційних, ізоляційних, оптичних, плівкових, мембран, імплантатів, лікарських форм, клейових, адгезивів, синтетичних волокон, тканин і технологічних рідин) зі спеціальними властивостями" і була виконана в межах держбюджетних НДР "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).

## **Ступінь обґрунтованості наукових положень, висновків і рекомендацій, їхня достовірність.**

У дисертаційній роботі здобувачем отримані нові науково обґрунтовані теоретичні і експериментальні результати в галузі технології полімерних і композиційних матеріалів, що в сукупності вирішують важливу наукову і прикладну проблему, зокрема створені наукові основи одержання нових, модифікованих монтморилонітом за участі полівінілпіролідону, термопластичних композитів на основі поліпропілену та поліаміду, встановлені їх структура і визначені експлуатаційні та технологічні властивості.

Експериментальні дані одержані з використанням сучасних методів досліджень – фізико-механічних, теплофізичних, електричних, сорбційно-десорбційних, термометричних. Використані такі сучасні методи досліджень, як скануюча електронна мікроскопія (СЕМ), рентгено-структурний (РСА), термомеханічний (ТМА), термогравіметричний (ТГ), диференційний термічний (ДТА) аналізи.

Мета досліджень добре обґрунтована на підставі критичного аналізу наукової літератури за темою дисертаційної роботи і з використанням зростаючих вимог до полімерних матеріалів на сучасному етапі розвитку науки і техніки. Теоретичні висновки сформульовані на базі аналізу результатів різнопланових досліджень.

**Наукова новизна одержаних результатів.** Розроблено наномодифікатор нового типу для термопластів на основі монтморилоніту та полівінілпіролідону (ПВП), який використаний як компатибілізатор для одержання нанокомпозитів на основі ПА-6 та суміші поліпропілену з ПА-6. З використанням сучасних інструментальних методів досліджень вперше показано, що за умов змішування водних розчинів ПВП та монтморилоніту (ММТ) в ультразвуковому полі між ними відбувається фізична взаємодія з утворенням композиту з підвищеною термостійкістю.

Показано, що модифікація в розтопі полікапроаміду-6 одержаним композитом на основі полівінілпіролідону з ММТ сприяє підвищенню міцносних, теплофізичних, електроізоляційних та інших експлуатаційних властивостей поліаміду.

Вперше встановлено закономірності одержання нанокомпозитів на основі суміші ПП/ПА з модифікованим за допомогою ПВП монтморилонітом. У цих

нанокompозитах ПА-6 та ММТ сприяють підвищенню термостійкості матеріалу, а ПВП покращує сумісність полярного ПА-6 з гідрофобним ПП.

**Практичне значення отриманих результатів** полягає в тому, що внаслідок виконання роботи розроблено основи технології одержання нанокompозитів на основі суміші поліпропілену з поліамідом-6, модифікованого інтеркальованим полівінілпіролідом монтморилоніту, обґрунтовано оптимальний склад та температурно-часові параметри одержання композитів. Встановлено, що змішування в розтопі поліпропілену з поліамідом, який модифікований інтеркальованим за допомогою ПВП монтморилонітом, сприяє утворенню нанокompозиту з властивостями, які суттєво відрізняються від властивостей вихідних полімерів. Запропонована технологічна схема і норми технологічного режиму виробництва виробів на основі створених нанокompозитів.

Важливо зазначити, що за результатами досліджень виготовлена експериментальна партія полімерного композиційного матеріалу. Промисловими випробуваннями на ТзОВ «Браш» та ДП "Електронпобутприлад" підтверджено технологічність розроблених нанокompозитів в умовах лиття під тиском і необхідні експлуатаційні властивості одержаних виробів на їхній основі.

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»).

**Повнога викладу основних положень дисертації в опублікованих працях.**

Одержані дисертантом наукові результати доповідалися на наукових конференціях різних рівнів: на XVII міжнародній науковій конференції „Trends and Innovative Approaches in Business Processes“ (Кошице, Словаччина, 2014); VIII Ukrainian-Polish conference «Polymers of special applications» (Bukovel, Ukraine, 2014); міжнародній науково-практичній конференції “Technological and design aspects of modern methods of composite and nanocomposite processing” (Львів, 2015); VIII НТК "Поступ в нафто-газопереробній і нафтохімічній промисловості" (Львів, 2016).

За результатами дисертаційних досліджень опубліковано 9 наукових праць, серед них: 5 статей (2 статті опубліковано у виданнях, що входять до

наукометричних баз даних), 1 розділ монографії англійською мовою, 3 тези доповідей на міжнародних і вітчизняних конференціях, подано заявку на патент України на винахід.

Результати досліджень з кожного розділу експериментальної частини достатньо повно висвітлені у фахових виданнях.

Публікації та автореферат відображають основний зміст роботи.

### **Оцінка змісту дисертації.**

Дисертація викладена на 141 сторінці друкованого тексту, містить 20 таблиць і 59 рисунків. Вона включає анотацію українською та англійською мовами, вступ, огляд наукової літератури за темою дисертаційної роботи, експериментальну частину, висновки, список використаних джерел літератури – 101 найменування, додатки.

У вступі автором обґрунтовано актуальність теми дисертації, сформульовано мету і завдання досліджень, наукову новизну і практичне значення, вказано на особистий внесок здобувача та на апробацію результатів дисертації.

Розділ 1 присвячений огляду літературних даних про наповнення як ефективний спосіб покращення властивостей полімерів (термопластичні полімерні матеріали з дисперсними наповнювачами, наповнення термопластів наноматеріалами), властивості наноглини як силікатного наповнювача (включаючи методи одержання нанокомпозитів з використанням ММТ), специфіку одержання та структуру полімерних нанокомпозитів на основі алюмосилікатних глин, технології одержання композитів на основі сумішей з ПП.

На підставі виконаного літературного огляду сформульовано мету та завдання досліджень.

У розділі 2 охарактеризовано основні властивості вихідних матеріалів – монтморилоніту, полівінілпіролідону, поліпропілену та поліаміду ПА-6, методики одержання монтморилоніт-полівінілпіролідонної суміші, одержання композиту на основі поліаміду ПА-6 і монтморилоніт-полівінілпіролідонної суміші, одержання композиту на основі суміші поліпропілену, поліаміду ПА-6 і алюмосилікатного наповнювача та одержання зразків для досліджень, методики дослідження одержаних зразків.

У розділі 3 приведені дослідження методу одержання інтеркальованого монтморилоніту, зокрема монтморилоніт-полівінілпіролідонного модифікатора та встановлення його технологічності, а також досліджено фізико-механічні, теплофізичні та електроізоляційні властивості композитів на основі ПА-6 та

монтморилоніт-полівінілпіролідонітової суміші (МПС).

Розроблено напомодифікатор нового типу для термопластів на основі монтморилоніту та полівінілпіролідону (ПВП), який використаний як компатибілізатор для одержання нанокompозитів на основі ПА-6. З використанням сучасних інструментальних методів досліджень вперше показано, що за умов змішування водних розчинів ПВП та монтморилоніту (ММТ) в ультразвуковому полі між ними відбувається фізична взаємодія з утворенням композиту з покращеною термостійкістю.

Показано, що модифікація в розтопі поліаміду-6 одержаним композитом на основі полівінілпіролідону та ММТ сприяє підвищенню міцносних, теплофізичних, електроізоляційних та інших експлуатаційних властивостей поліаміду.

Встановлено, що позитивний ефект модифікування монтморилоніт-полівінілпіролідонітовою 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.

У четвертому розділі описано закономірності утворення термопластичних сумішей поліпропілену з поліамідом та додатками ММТ, зокрема, вплив складу сумішей поліпропілен-полікапроамід-монтморилоніт на температурні характеристики та фізико-механічні властивості композитів, та вплив малих додатків алюмосилікатного наповнювача на фізико-механічні і релаксаційні властивості композитів на основі сумішей поліпропілен-поліамід.

Встановлено, що полімерні композити на основі суміші поліпропілену з поліамідом, 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.

У п'ятому розділі описуються дослідження закономірностей та особливостей одержання термопластичних сумішей поліпропілену з поліамідом, компатибілізованим за допомогою МПС, а саме:

- розроблення основ технології одержання нанокompозитів на основі сумішей ПП з ПА-6 та модифікатора МПС;
- технологічні і експлуатаційні властивості композиту на основі сумішей ПП/ПА-6 з інтеркальованим ММТ;
- вплив малих додатків поліаміду, модифікованого полівінілпіролідонітовою сумішшю з

монтморилонітом, на технологічні властивості та термостійкість поліпропілену.

Встановлено, що змішування в розтопі поліпропілену з поліамідом-6, який модифікований інтеркальованим за допомогою ПВП монтморилонітом, сприяє утворенню нанокомпозиту з властивостями, які суттєво відрізняються від властивостей вихідних полімерів – показник текучості розплаву одержаних нанокомпозитів 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.

Хочу відзначити, що отримані внаслідок виконання дисертаційних досліджень матеріали та технологічні рішення були випробувані в промислових умовах, за результатами досліджень виготовлена експериментальна партія полімерного композиційного матеріалу.

Промисловими випробуваннями на ТОВ «Браш» та на ДП "Електронпобутприлад" підтверджено технологічність розроблених нанокомпозитів в умовах лиття під тиском і необхідні експлуатаційні властивості одержаних виробів на їхній основі, що підтвердило можливість їх впровадження у виробництво.

Додатки містять список публікацій за темою дисертації, акти промислових випробувань та акт впровадження результатів дисертаційних досліджень в 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»).

Висновки загалом відображають одержані здобувачем найважливіші наукові і практичні результати.

Дисертація і автореферат оформлені згідно ДСТУ 3008-95 „Документація. Звіти у сфері науки і техніки. Структура і правила оформлення”.

### Зауваження до роботи:

1. У назві дисертації двічі використано словосполучення «на основі». На мою думку, стилістично правильніше було б замість «...на основі монтморилоніту...» писати «... з використанням монтморилоніту...».
2. У розділі 1 в огляді літератури за темою дисертації більшої уваги заслуговують дослідження з інтеркаляції монтморилоніту і подальшого його використання для модифікації термопластів, які виконані, зокрема, у ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет».
3. Не достатньо, на мою думку, обгрунтовано використання для досліджень конкретних марок термопластів та монтморилоніту (монтморилоніт марки "Fluka" та ПА-6). Оригінальні методики варто було описати детальніше, а на стандартні методи досліджень дати лише посилання на літературу.
4. У підписах до табл.4.1-4.2 дисертації та табл.4-5 автореферату коректніше використовувати термін «композитів», а не «композицій».
5. Потребують уточнення у підписах до таблиць, де вказані ПТР композитів, умови їх визначення. Чи всі вони були виконані за однакових умов, які подані у п.2.14?
6. Більшої уваги потребують пояснення деяких одержаних у роботі позитивних результатів, зокрема зміни теплофізичних та фізико-механічних властивостей розроблених композитів, які містять монтморилоніт і полівінілпіролідон.
7. Потребують додаткового обгрунтування запропоновані стадії і технологічні параметри виробництва розроблених композиційних матеріалів і виробів на їхній основі.
8. По тексту роботи трапляються помилки граматичного та стилістичного характеру. Наприклад, у дисертації читаємо: *чистий* поліпропілен, замість *вихідний* поліпропілен (с. 34); *органосилікат розбухас*, замість *набрякає* (с. 43, с. 52); *зправа*, замість *праворуч* (с. 42); структура *трьохшарова*, замість структура *тришарова* (с. 72) і т.д.

Виявлені зауваження не знижують загального високого рівня дисертації.

### Висновок.

Загалом рецензована дисертація є актуальною і закінченою науковою працею, в якій отримані нові науково обгрунтовані теоретичні і експериментальні результати в галузі технології полімерних і композиційних матеріалів, і яка має наукову новизну, практичну і теоретичну цінність. У роботі


виконані дослідження, які в сукупності дозволили вдосконалити існуючу технологію одержання виробів з термопластичних композиційних матеріалів і покращити їхні технологічні та експлуатаційні властивості.

Висловлені зауваження не впливають на цінність виконаної науково-дослідної роботи та на формування кінцевого висновку.

Публікації та автореферат відображають основний зміст роботи.

Дисертаційна робота "Розроблення основ технології одержання термопластичних нанокompозитів на основі монтморилоніту та полівінілпіролідону" відповідає вимогам ДАК України, зокрема пп. 9, 11 та 12 Порядку присудження наукових ступенів (затвердженого Постановою Кабінету Міністрів України від 24 липня 2013 року зі змінами згідно Постанов Кабінету Міністрів від 19.08.2015 р. №656 і від 30.12.2015 р. №1159), а її автор, Клим Юрій Володимирович, заслуговує присудження йому наукового ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю 05.17.06 — технологія полімерних і композиційних матеріалів.

Офіційний опонент,  
доцент кафедри переробки пластмас  
та фото-, нано- і поліграфічних матеріалів  
Державного вищого навчального закладу  
«Український державний хіміко-технологічний  
університет», м. Дніпро,  
кандидат технічних наук, доцент



П.І. Баштаник.

Підпис доцента кафедри ПП та ФНПМ,  
канд. техн. наук П.І. Баштаника засвідчую:  
вчений секретар ДВНЗ УДХТУ



О.В. Охтіна