

ВІДГУК

офіційного опонента про дисертаційну роботу Бардадим Юлії Володимирівни на тему: “Вплив магнітного та електричного полів на структуру і властивості епоксидних композитів”, яка подана на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю 05.17.06 — технологія полімерних і композиційних матеріалів.

Актуальність теми дисертації. Сучасні виробництва, особливо такі як хімічна промисловість, автомобілебудування, комп’ютерна техніка, енергетика, радіоелектроніка та інші потребують нових конструкційних матеріалів, серед яких помітне місце займають полімерні композиційні матеріали. З широкого кола таких матеріалів епоксидні композити відзначаються високою хімічною стійкістю до впливу агресивних середовищ, добрими діелектричними властивостями, зносостійкістю, що зумовлює їх широке застосування. Однак експлуатаційні характеристики епоксидних композиційних матеріалів не завжди задовольняють необхідні експлуатаційні властивості виробів. Тому створення нових матеріалів з поліпшеним комплексом експлуатаційних характеристик є одним із основних завдань у технології полімерних та композиційних матеріалів.

Ефективним способом одержання нових та вдосконалення існуючих полімерів та композитів на їхній основі є фізична та хімічна модифікація. Вона, зазвичай, дає змогу зберегти корисні властивості матеріалу і надати їм нові. Зараз сучасна наука та технології ефективно використовують для модифікування полімерів зовнішні енергетичні поля – магнітні та електричні. З літератури відомо, що під дією цих полів суттєву роль відіграють процеси орієнтації макромолекул. Але механізми впливу фізичних полів досі є недостатньо вивченими. Дослідження з даного питання мають важливе як теоретичне, так і прикладне значення, оскільки дають змогу створити засади розроблення нових композитних матеріалів із програмованим комплексом фізико-хімічних властивостей. У зв'язку з цим, дисертаційна робота Бардадим Ю.В. з дослідження впливу постійних магнітного та електричного полів на структуроутворення і властивості епоксидних композитів є актуальною.

Дисертаційна робота є складовою частиною науково-дослідних робіт відділу модифікації полімерів Інституту хімії високомолекулярних сполук НАН України в рамках теми 5–1 «Формування функціоналізованих композитів шляхом структурно-хімічної модифікації різних полімерних матриць природньовідновлювальними сполуками та іншими функціональними добавками» (2012 – 2016 рр., реєстраційний номер 0111U009680).

Ступінь обґрунтованості наукових положень, висновків і рекомендацій, їхня достовірність і новизна.

У дисертаційній роботі здобувачем отримані нові науково обґрунтовані теоретичні і експериментальні результати в галузі технології полімерних і композиційних матеріалів, які в сукупності вирішують важливу наукову і

прикладну проблему, зокрема, встановлено вплив зовнішні енергетичних полів (постійних магнітного та електричного) на структуру та властивості епоксидних полімерів і композитів на їхній основі з оксидами металів та поліаніліном, що було використано для вдосконалення технології перероблення їх у виробі методом прямого пресування.

У дисертаційній роботі розвинуто наукові засади і вдосконалено метод одержання нових полімерних композиційних матеріалів під дією зовнішніх постійних фізичних полів.

Системно досліджено структуру, теплофізичні, термомеханічні і діелектричних властивостей композитів, наповнених оксидами діамагнітного або парамагнітного металів, сформованих під дією зовнішніх постійних фізичних полів, та встановлено взаємозв'язок структури і фізико-механічних властивостей епоксидних композитів. Це дало змогу цілеспрямовано впливати зовнішніми постійними фізичними полями на процес тверднення композитів і отримати матеріали із певним комплексом експлуатаційних властивостей.

Автором запропоновано модель і подано своє бачення механізмів впливу постійних магнітних та електричних полів на епоксидні полімери та їхні композити, які наповнені оксидами металів та поліаніліном. Удосконалено методику розрахунку електромагніту і циліндричного конденсатору, що використовувалися під час тверднення композиційних матеріалів.

Новизна роботи підтверджена патентом України на корисну модель №123014 «Спосіб виготовлення нанокompозитів на основі реактопластів».

Отримані в дисертаційній роботі результати та висновки підтверджуються достатньою кількістю статистичного матеріалу, його коректною обробкою. Крім того, обґрунтованість та достовірність результатів забезпечуються застосуванням ряду незалежних методик з використанням сучасних методів досліджень, а також випробуваннями вдосконаленої технології у промислових умовах.

Практичне значення отриманих результатів полягає в тому, що вони дали змогу вдосконалити технологію перероблення модифікованих епоксидних композитів методом прямого пресування у виробі різного призначення – від терморезисторів, елементів мікроелектроніки і суперконденсаторів до матеріалів для покриття різних поверхонь. Застосування таких полімерів у електроніці відкриває широкі перспективи щодо заміни традиційних напівпровідникових компонентів полімерними аналогами. Властивості розроблених матеріалів можуть бути задані безпосередньо на стадії синтезу.

Вдосконалена внаслідок виконання роботи технологія та виробі успішно випробувані в промислових умовах діючого підприємства «Eurodeal» (м. Клодзко, Польща).

Результати дисертаційної роботи впроваджено в навчальний процес кафедри хімії та хімічної технології високомолекулярних сполук хімічного факультету Дніпровського національного університету імені Олеся Гончара під час викладання дисциплін: «Теоретичні основи та технологія виробництва полімерних композиційних матеріалів» з галузі знань 16 – хімічна та біоінженерія (бакалаври);

«Технологія та обладнання переробки пластмас» (магістри) за спеціальністю 161 – хімічні технології та інженерія.

Повнота викладу основних положень дисертації в опублікованих працях. За темою дисертації Бардадим Ю.В. опублікувала 30 наукових праць, зокрема 13 статей (з них 7 у наукових фахових виданнях України, 4 – у журналах, що належать до наукометричної бази Index Copernicus, 1 – у журналі, який належить до наукометричної бази Web of Science), 1 патент України на корисну модель, 16 тез доповідей на українських і міжнародних конференціях.

Результати досліджень з кожного розділу експериментальної частини достатньо повно висвітлені у фахових наукових виданнях. Публікації та автореферат відображають основний зміст роботи.

Оцінка змісту дисертації.

Дисертація викладена на 111 сторінках друкованого тексту, містить 7 таблиць і 61 рисунок. Вона включає анотацію українською та англійською мовами (8 стор.), вступ – 8 стор., критичний огляд наукової літератури за темою дисертаційної роботи – 27 стор., експериментальну частину – 70 стор., висновки – 2 стор., список використаних джерел літератури – 164 назви, 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 критичному огляду літературних даних про вплив природи наповнювачів, постійних магнітних або електричних полів на структуру і властивості полімерних систем, та використання математичного (комп'ютерного) моделювання фізичних процесів. Обґрунтовано перспективність застосування зовнішніх постійних фізичних полів для виробництва полімерних композитів із прогнозованими властивостями, наповнених оксидами металів і поліаніліном. На підставі виконаного літературного огляду сформульовано мету та завдання досліджень.

У розділі 2 охарактеризовано основні властивості вихідних матеріалів – епоксидіанової смоли ЕД-20, оксидів кадмію, плюмбуму (II) та хрому (III), поліаніліну, методики формування полімерних композитів та методики досліджень їхньої структури та властивостей.

У третьому розділі подано результати досліджень впливу постійних магнітного або електричного полів на структуру і властивості епоксидних полімерів та їх композитів, що містять оксиди металів та поліанілін.

Для аналізу структурної поведінки композитів дисертанткою було проведено електронно-мікроскопічні дослідження композитних матеріалів. Нею встановлено, що дія постійного магнітного поля викликає зміщення і орієнтування макромолекул вздовж градієнта поля, внаслідок чого утворюються зшиті анізотропні структури. Це явище характерно і для постійного електричного поля.

Показано, що епоксидний полімер має аморфну структуру, тоді як епоксидні композити – аморфно-кристалічну. Підтверджено стійкість кристалічної системи

CdO у складі композитів. Визначені температури склування і питомі теплоємності для досліджуваних зразків, тангенс кута діелектричних втрат.

Автором відзначено, що для ненаповненого епоксидного полімеру спостерігаються зміни в топологічній структурі, зумовлені впливом зовнішніх постійних фізичних полів на реакцію утворення полімеру та формування тривимірної хімічної сітки. Виявлені відмінності впливу фізичних полів, які проявляються в області температур 361 – 367 К. Зміни в інтервалі температур 370 – 440 К свідчать, що застосування постійного магнітного або електричного полів для формування структури епоксидного полімеру дає змогу змінювати щільність пакування хімічної сітки відносно вихідного її стану.

Оброблення постійними фізичними полями сприяє утворенню стійкішої структури епоксидних композитів. Слід зазначити, що інтенсивніше впливає постійне електричне поле ніж магнітне. Також спостерігається збільшення коефіцієнта лінійного розширення. Ці явища автор пояснює появою вільного об'єму, утвореного макромолекулами внаслідок теплових коливань, а також особливостями взаємодії частинок дисперсного неорганічного наповнювача із елементами структури хімічної сітки.

При введенні неорганічних наповнювачів до складу ЕП спостерігається значне збільшення тангенса кута механічних втрат. Найменші значення $tg \delta$ характерні для ЕП – CdO. Оброблення фізичними полями незначно впливає на тангенс кута механічних втрат, спричиняючи невелике зменшення температури за якою спостерігається максимум значення тангенса кута механічних втрат.

Для епоксидних композитних матеріалів, наповнених оксидами металів і поліаніліном, було визначено значення густин. Зразки, сформовані під дією постійних фізичних полів, мають більші значення густини. Слід відмітити, що постійне електричне поле зумовлює збільшення густини, на відміну від постійного магнітного. Тобто механізми дії фізичних полів є різними. У зразках, до складу яких входить поліанілін, значення густини є меншими, незалежно від умов формування.

У четвертому розділі сформульовано механізми впливу постійних магнітних або електричних полів, а також наведено методику розрахунку за допомогою програмного забезпечення Elcut електромагніту і циліндричного конденсатора, що використовувалися під час тверднення композитних матеріалів.

У випадку дії фізичних постійних полів під час тверднення ненаповненого епоксидного полімеру макромолекули матриці утворюють трьохвимірну сітку, внаслідок чого відбувається зміна всіх властивостей.

Для створення моделей дії постійного магнітного або електричного полів за методом скінчених елементів, використовуючи програмне забезпечення Elcut, дисертанткою були побудовані і математично розраховані моделі електромагніту і циліндричного конденсатора, що використовувалися під час тверднення композитних матеріалів.

Отримані результати досліджень дали змогу удосконалити спосіб перероблення полімерних композиційних матеріалів у виробі методом прямого пресування.

Використання запропонованого способу дозволяє механізувати технологічний процес отримання виробів із реактопластів, наповнених дисперсними нанонаповнювачами, а також запобігти виникненню технологічних дефектів та напружень у готових виробах.

Хочу відзначити, що отримані в результаті виконання дисертаційних досліджень матеріали та технологічні рішення були випробувані в промислових умовах діючого підприємства «Eurodeal» (м. Клодзко, Польща).

Додатки містять список публікацій за темою дисертації, акт промислових випробувань та акт впровадження результатів дисертаційних досліджень в навчальний процес ДНУ ім.О.Гончара.

Висновки загалом відображають одержані здобувачем найважливіші наукові і практичні результати, хоча щодо висновку 2 то не можна стверджувати, що це було встановлено вперше.

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

Зауваження до роботи:

1. У авторефераті дисертації та висновку 7 автор пише про вдосконалення технології одержання виробів з композиційних матеріалів, однак у дисертації це не описує. На якій стадії накладають магнітне чи електричне поле, які параметри цих полів? Як конструкційно сформований додатковий вузол для зовнішніх полів, наскільки ускладнить він вузол пресування? У цьому контексті, на мою думку, доцільно було б в окремому розділі або підрозділі описати вдосконалену технологічну схему одержання полімерних композиційних матеріалів з вказанням основних технологічних параметрів процесу.

2. Щоб підтвердити доцільність запропонованого модифікування бажано знати, як після цього зміниться собівартість продукції.

3. Не достатньо обґрунтовано вибір наповнювачів та їхній вміст у композиції (можливо це було зроблено на підставі попередніх досліджень, але тоді про це потрібно згадати у дисертації). Чому вміст наповнювача 3%? На мою думку, доцільно було б дослідити вплив кількості і дисперсності наповнювачів, молекулярної маси поліаніліну на властивості композитів і обґрунтувати оптимальний вміст наповнювача у композиції. Тим більше, що автор на с.119 сама стверджує, що ці параметри впливатимуть на процес формування наповнених епоксикомпозитів.

4. Це ж стосується і параметрів постійного магнітного (ПМП) та електричного (ПЕП) полів та температурно-часових параметрів тверднення. Чому усі дослідження здійснені лише для одного значення (с.55)?

5. Очевидно, що структура і властивості композитів, а також їхня однорідність залежатимуть від параметрів ПМП та ПЕП. У цьому зв'язку – чи змінюються і наскільки параметри цих полів по ширині зазору між полюсами (с.56)?

6. Пункти 1-3, 6 наукової новизни (вступ) мають констатаційний характер і не повністю її розкривають. У висновку 1 до розділу 2 стверджується (с.68), що за вдосконаленою методикою отримано полімерні композиційні матеріали заданого складу із зменшеною здатністю частинок наповнювача до седиментації. На підставі

яких досліджень зроблено такий висновок? Це ж стосується й тези про те, що оброблення фізичними полями впливає на сегментальну рухливість міжвузлових фрагментів ланцюгів зшитого реактопласта.

7. Автор значну увагу приділяє (розділ 4) математичному моделюванню і механізму дії ПМП та ПЕП. Нею вдосконалено методику розрахунку електромагніта та циліндричного конденсатора, які використовуються під час тверднення композиційних матеріалів. Однак не зрозуміло, чи враховує ця модель зміну вихідного композиційного складу, чи перевірена адекватність моделі?

8. Дисертантка декларує, що нею вперше встановлено, що введення наповнювача сприяє зростанню модуля пружності (висновок 2), хоча це відомі положення. Можливо це стосується конкретних композитів?

9. На рис.6 автореферату та 4.1 дисертації схематично зображено бачення автора дії ПМП. Якщо допустити, що ПМП таким чином діє на вже зшитий полімер (як це проказано на схемі), то для чого це поле використовувати під час тверднення композиту? Очевидно, що фізичне поле впливатиме, в першу чергу, на орієнтацію полімерних чи олігомерних ланцюгів ще у вихідній композиції.

10. Розроблені матеріали успішно випробувані в промислових умовах. Випробуваннями підтверджено, що вони мають малу усадку, водопоглинання, в'язкість, здатні витримувати сильні навантаження, високу температуру та ін. Однак ні складу композитів, ні кількісних параметрів, тим більше у порівнянні з немодифікованими полімерними композитами, не наведено.

11. Загальні зауваження щодо оформлення дисертації та обговорення результатів:

- в авторефераті вказано, що дисертація виконана в ІХВС НАН України, однак на титульній сторінці дисертації поруч з ІХВС є ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет»;

- у другому абзаці на с.9 автореферату дисертантка описує вплив поліаніліну на температуру склування композитів за рисунком 4. Однак на самому рисунку цих результатів нема;

- є цілий ряд гіпотетичних положень і висновків, які не підтверджені експериментально або на які нема посилянь на літературні джерела. Наприклад, «...вплив ПМП викликає зміщення і орієнтування макромолекул вздовж градієнта поля» (с.6 автореферату); «...обробка фізичним полем сприяє утворенню більш стійкої структури епоксидних композитів» (с.10); «...отримати вироби з нижчою концентрацією внутрішніх напружень»; «Поліаналін під впливом зростаючої щільності хімічної сітки композитів витісняється у міжфазні шари» (с.112); «зміни ... є результатом орієнтаційних та поляризаційних впливів ... на структуру фрагмента дифенілолпропану» (с.9 автореферату); «У випадку дії фізичних полів при твердненні ненаповненого епоксидного полімера макромолекули утворюють трьохвимірну сітку...» (с.12) (а хіба без накладання полів під час тверднення така сітка не утворюється?) та ін.

12. Деколи у дисертації зустрічаються невдалі вирази та терміни. Наприклад, «гарна міжфазна адгезія» (с.26), «сополимеризация або сополіконденсація» (с.32) тощо.

Виявлені зауваження не знижують загального високого рівня дисертації.

Висновок. Загалом рецензована дисертація є актуальною і закінченою науковою працею, в якій отримані нові науково обґрунтовані 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 термореактивних композиційних матеріалів і покращити їхні технологічні та експлуатаційні властивості.

Публікації та автореферат відображають основний зміст роботи.

Робота відповідає вимогам до дисертацій на здобуття наукового ступеня кандидата наук, а її автор, Бардадим Юлія Володимирівна, заслуговує присудження їй наукового ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю 05.17.06 — технологія полімерних і композиційних матеріалів.

Офіційний опонент,
професор кафедри хімічної технології і
переробки пластмас, директор
Інституту хімії та хімічних технологій
Національного університету „Львівська політехніка”
д-р. техн. наук, професор

Скорохода В.Й.

Підпис проф. В.Й. Скороходи засвідчує

Учений секретар Національного університету
„Львівська політехніка”



Брилинський Р.Б.

Відрук надійшов до секретаря
№ 08.078.02 04.09.2018р.

Вчений секретар

М.П. Магаринко Н.П.