

РЕЦЕНЗІЯ

д.т.н., проф. Гриценка Олександра Миколайовича

на дисертаційну роботу Кечура Дмитра Ігоровича

«Основи технологій одержання полілактидних композитів і виробів з них 3D друком», представлену на здобуття наукового ступеня доктора філософії за спеціальністю 161 Хімічні технології та інженерія (галузь знань 16 Хімічна інженерія та біоінженерія)

Актуальність теми роботи. На сучасному етапі розвитку науки й техніки технологія 3D-друку набула особливої актуальності завдяки своїй здатності забезпечувати швидке, гнучке та економічно вигідне виготовлення складних об'єктів у різних галузях — від промисловості й архітектури до медицини й освіти. Її застосування в галузі переробки пластмас сприяє децентралізації виробництва, скороченню логістичних витрат, індивідуалізації продукції та переходу до більш сталих і ресурсоефективних виробничих моделей. У цьому контексті дослідження, спрямовані на вдосконалення технологій тривимірного друку, є надзвичайно актуальними та мають високу наукову й практичну цінність.

Одним із найбільш перспективних термопластів для 3D-друку є полілактид (ПЛА), який вже знайшов широке застосування завдяки своїй біодеградабельності, хорошій адгезії між шарами та низькій температурі плавлення. Водночас обмеження, пов'язані з його крихкістю, недостатньою міцністю та високою чутливістю до вологи, вимагають цілеспрямованої модифікації ПЛА для розширення його функціональних можливостей.

Вирішення цих проблем є завданням дисертаційної роботи Кечура Дмитра Ігоровича, яка присвячена розробленню основ технологій одержання модифікованих полілактидних композитів з підвищеними експлуатаційними характеристиками і виробів з них, виготовлених 3D-друком.

З метою надання підвищених експлуатаційних характеристик ПЛА в роботі запропоновано та показано доцільність його модифікування крохмалем та епоксидованою соєвою оливою, а також розроблено технологію створення комбінованих композитів з використанням 3D-друкованої полімерної ПЛА матриці, заповненої модифікованими епоксидними та поліуретановими смолами.

Представлена робота відповідає рівню світових досліджень, про що свідчить аналіз робіт зарубіжних вчених. Тому жодного сумніву щодо

актуальності та наукової новизни не виникає.

Актуальність роботи підтверджується ще й тим, що основні її результати отримані у процесі виконання науково-дослідних робіт на кафедрі хімічної технології переробки пластмас Національного університету «Львівська політехніка» за науковим напрямом «Теоретичні і прикладні аспекти одержання, модифікування, суміщення і переробки, полімерних (нано)композитів; розроблення технологій одержання виробів зі спеціальними властивостями». Робота виконувалась у рамках тем прикладного наукового дослідження «Основи технологій біосумісних термопластичних композитів із регульованою біодеградабельністю та виробів з них» (№: 0122U000953) та прикладного наукового дослідження молодих вчених «Високоадгезивні полімер-композитні покриття для захисту військової і цивільної техніки та конструкцій» (№ 0124U000827). Автор дисертації брав безпосередню участь у виконанні вказаних тем як виконавець.

Ступінь обґрунтованості наукових положень, висновків і рекомендацій.

Наукова новизна та наукові положення, викладені у дисертаційній роботі, є достатньо аргументованими і у повному обсязі підтверджені експериментальними і теоретичними дослідженнями. Доказом достовірності наукових положень і висновків є узгодження результатів досліджень з загальновідомими науковими положеннями та між собою, а також позитивні результати промислових випробувань. Обґрунтованість та вірогідність наукових результатів забезпечується застосуванням стандартних методик досліджень (фізико-механічних, теплофізичних властивостей) та сучасних фізико-хімічних методів аналізу: сканувальна електронна мікроскопія, термомеханічний аналіз, рентгеноструктурний аналіз, інфрачервона спектроскопія, диференційний термічний (ДТА) і термогравіметричний (ТГ) аналіз.

Наукова новизна отриманих результатів дисертаційної роботи.

Вагомим науковим результатом роботи є розвиток теоретичних уявлень про основні закономірності модифікування ПЛА крохмалем та епоксидованою соєвою оливою з метою одержання нових композиційних матеріалів для 3D-друку з покращеними експлуатаційними характеристиками, а також опрацювання рекомендацій щодо направленої регулювання їх складу, структури та властивостей. Встановлено оптимальний вміст компонентів, що дозволяє досягти покращеної перероблюваності матеріалу, зокрема підвищення

ПТР, зменшення в'язкості розтопу й енергії активації течії, що суттєво поліпшує умови екструзії та FDM-друку.

Досліджено вплив взаємодії крохмалю та ЕСО на надмолекулярну структуру й стабільність полімерної матриці, що забезпечує сталі експлуатаційні та фізико-хімічні властивості композитів протягом тривалого використання. Виявлено синергічну дію крохмалю, ЕСО та карбонату кальцію на морфологію, механічні й теплофізичні характеристики полілактидних матеріалів, що обумовлено фізичними взаємодіями компонентів у системі.

Окрему новизну становить впровадження гібридної технології, яка поєднує термопластичну ПЛА-матрицю з термореактивним заповненням (епоксидною або поліуретановою смолою), що дозволяє отримати конструкції з підвищеними механічними властивостями та функціональною надійністю, зберігаючи при цьому переваги FDM-друку.

Практичне значення дисертаційної роботи полягає у розробленні нових композиційних матеріалів, призначених для FDM-друку. Сформовано технологічні підходи до створення полілактидних композитів з біорозкладними та функціональними модифікаторами, зокрема, крохмалем, епоксидованою соєвою олією та кальцію карбонатом, що забезпечує покращену їх перероблюваність у в'язкотекучому стані, зокрема під час екструзії та 3D-друку.

Обґрунтовано умови одержання розроблених композицій з урахуванням температурних меж фазових переходів, структуроутворення й технологічної сумісності компонентів. Запропоновано варіант виробництва філаментів і комбінованих виробів, які поєднують ПЛА-матрицю з термореактивним заповнювачем, що відкриває можливості для виготовлення легких, структурно стійких 3D-конструкцій із підвищеними експлуатаційними характеристиками.

Завдяки раціонально підібраним співвідношенням модифікаторів досягнуто зростання показників міцності, термостійкості, твердості та пружності, що дозволяє адаптувати матеріали до конкретних умов навантаження та геометрії виробів. Розроблено підхід до оцінювання фізико-механічних властивостей шляхом аналізу кривих навантаження-деформації з урахуванням залишкової пружності, що може бути використано як аналітичний інструмент у процесі подальшої оптимізації складів і технологічних режимів 3D-друку.

Отримані автором теоретичні, технологічні положення та методичні розробки впроваджено і використовуються в навчальному процесі під час викладання дисциплін «Технології перероблення пластичних мас і композитів»

для студентів спеціальності 161 Хімічні технології та інженерія та «Дослідження і моделювання протезно-ортезних систем» для студентів спеціальності 163 Біомедична інженерія кафедри хімічної технології переробки пластмас. Промисловими випробуваннями підтверджено технологічність полілактидного крохмальовмісного композиту і виготовлено партію філаменту на його основі (акт промислових випробувань на ТОВ «Репласт» від 04.02.2025, розроблений тимчасовий технологічний регламент на виготовлення експериментальної партії ПЛА композитів).

Повнота викладу результатів в опублікованих працях. Основні положення дисертації у достатньо повному обсязі викладені у 16 наукових працях, з них – 6 статей у фахових виданнях України, 1 стаття у виданні, яке включене до міжнародної НБД Scopus, 1 патент України на корисну модель, 1 розділ в колективній монографії, 7 тез доповідей.

Відсутність (наявність) порушення академічної доброчесності. Детально ознайомившись із текстом дисертаційної роботи та основних наукових публікацій, можна зробити висновок про унікальність виконаних досліджень, які не містять плагіату. На основі аналізу дисертаційної роботи можна стверджувати про дотримання дисертантом вимог академічної доброчесності, оскільки ідеї, результати і тексти інших авторів супроводжуються посиланнями на відповідні джерела, що відповідає положенням статті 42 Закону України «Про освіту».

Оцінка змісту дисертації. Науково-кваліфікаційна робота Кечура Д.І. написана українською мовою, вирізняється логічною структурною організацією та цілісним науковим викладом. Дисертація складається зі вступу, шести розділів, висновків, списку літератури і додатків. Загальний обсяг дисертаційної роботи становить 219 сторінок, до яких входять 68 рисунків, 29 таблиць, 183 посилань на роботи вітчизняних та зарубіжних авторів на сторінках, а також 3 додатки. Анотація представлена українською та англійською мовами і відображає основні положення дисертаційної роботи. Структура дисертації відповідає стандартним вимогам до науково-кваліфікаційних праць.

У першому розділі проведено ґрунтовний аналіз сучасної наукової літератури, присвяченої властивостям полілактиду, методам його модифікації та застосуванню в адитивному виробництві. Окреслено ключові фізико-хімічні чинники, що впливають на переробку та експлуатаційні характеристики ПЛА-композитів, проаналізовано функціональну роль мінеральних і природних

наповнювачів, зокрема крохмалю, у формуванні композиційних матеріалів для 3D-друку.

Другий розділ присвячено опису вихідних компонентів, використаних для створення гібридних композицій, а також їх характеристики з точки зору морфології, функціональності та впливу на формування стабільної структури композиту. Представлено методики дослідження фізико-механічних, термічних, реологічних та морфологічних властивостей, а також наведено перелік використаного обладнання.

У **третьому** розділі досліджено особливості модифікації полілактидних матеріалів із крохмалем, епоксидованою соєвою оливою та карбонатом кальцію, а також проаналізовано їх реологічні, сорбційні та термічні характеристики. Встановлено вплив модифікаторів на текучість розплаву, в'язкість, водопоглинання та температурні інтервали термопереходів. На основі отриманих даних обґрунтовано технологічні параметри сушіння та переробки, а також запропоновано схему виготовлення філаменту для FDM-друку.

Четвертий розділ присвячено аналізу морфології та експлуатаційних властивостей полілактидних композитів із крохмалем та 3D-виробів на їх основі. За результатами СЕМ, ІЧ-спектроскопії та рентгеноструктурного аналізу встановлено вплив ЕСО та карбонату кальцію на зниження ступеня кристалічності й модифікацію міжмолекулярних взаємодій. Показано підвищення фізико-механічних та теплофізичних характеристик композитів, зокрема підвищення твердості, модуля пружності та теплостійкості, а також вплив умов FDM-друку на деформаційні властивості готових виробів.

П'ятий розділ присвячено дослідженню властивостей компаундів на основі термореактивних смол із додаванням крохмалю та ЕСО, призначених для переробки методом заливання. Обґрунтовано вибір епоксидної та поліуретанової смол як матриць для створення комбінованих 3D-композитів. Встановлено, що модифіковані епоксидні компаунди після термомеханічної обробки демонструють зростання твердості, модуля деформації та коефіцієнту структури. Водночас, додавання модифікаторів до поліуретанових систем супроводжується зменшенням механічних і теплофізичних показників, що пов'язано з особливостями структурування полімерної сітки.

У **шостому** розділі проаналізовано властивості комбінованих матеріалів на основі ПЛА-матриць і крохмалевмісних термореактивних зв'язних, а також особливості їх формування. Запропоновано метод оцінки деформаційної поведінки, який дозволив визначити твердість, модуль пружності та індекс

пластичності для різних орієнтацій 3D-друкованих зразків. Показано, що термообробка та використання модифікованих епоксидних заповнювачів підвищують міцність при згинанні, ударну в'язкість і твердість. Розроблено технологічну схему виготовлення термопластично-реактопластичних виробів і визначено оптимальні параметри друку та формування структури.

Висновки дисертації є ґрунтовними і базуються на результатах, одержаних здобувачем особисто, та висвітлюють наукову новизну і практичне значення роботи.

У **додатках** автор наводить перелік опублікованих праць за темою дисертації, акти впровадження результатів роботи у навчальний процес та виробничих випробувань, тимчасовий технологічний регламент.

Дискусійні положення та зауваження до дисертаційної роботи.

Незважаючи на високий науковий рівень дисертаційної роботи, слід висловити деякі зауваження та побажання:

1. В оглядовій частині дисертації недостатньо акцентовано увагу на особливостях використання епоксидованої соєвої олії як пластифікатора в системах на основі полілактиду та крохмалю.

2. У вступі автор дисертаційної роботи акцентує увагу на потенційній перевазі комбінованих композитів — зменшенні маси виробів порівняно з суцільнонаповненими аналогами. Водночас у змісті розділів не представлено кількісних даних або методичних підходів, які б підтверджували це твердження.

3. Не зрозуміло, чому дисертант використовує термін 3D друк, коли загально прийнято 3D — від англ. *3-dimensional* — тривимірний. Водночас в роботі використовується аббревіатуру FDM латиною.

4. Рис.3.1. (стор.74.) Одержані композити характеризуються ПТР в межах 45-60 г/10хв. Зрозуміло, що для 3D друку необхідна більша текучість. А чи не виникало технологічних проблем під час екструзії прутка з такою текучістю?

5. Рис.3.3. та рис. 3.5. називаються «Залежність в'язкості розтопу...». Однак на рисунках представлено залежність $\lg 1/\eta$, тобто, логарифму текучості.

6. Рис. 3.7., 3.9 — одиниця вимірювання часу — г, коли правильно — год.

7. Рис. 3.8. Залежність водопоглинання полілактидних матеріалів від часу. Правильніше — «Кінетика водопоглинання....» або «Залежність водопоглинання полілактидних матеріалів в часі».

8. Використовуються різні одиниці вимірювання температур — К і °С, як під час аналізу отриманих результатів, так і на шкалах графіків, що

ускладнює сприйняття результатів. Це ж стосується термінів і назв, наприклад, - «плавлення» і «топлення», «ЕД-20» і «ЕД».

9. В описі до рис. 4.6. представлено чотири зразка, водночас на рисунку присутні характеристики трьох зразків.

10. Значення поверхневої твердості 3D друкованих виробів наведені на рис. 4.8. Однак, не вказано, яка поверхня досліджувалася – перпендикулярна чи паралельна до напрямку пошарового наплавлення?

11. Неточності в тексті роботі:

стор.5. «Для *налізу* поведінки матеріалів в динамічних умовах обґрунтовано метод, який базується на аналізі (*на вивченні, на дослідженні?*)...»

стор. 33. «Крім того, у тканинній інженерії біоактивні білки що можуть не витримати високих температур, створюваних лазером.»

стор. 34. Для покращення властивостей (*чого?*) та усунення обмежень (*яких?*) створюють полілактидні композити.

стор. 34. Це передбачає включення додаткових матеріалів з можливістю регулювання функцій (*властивостей, характеристик?*), недоступних чистому полілактиду, зокрема оптичних, теплових та електричних.

стор. 36. Однак, гідрофільна природа волокон створює проблему, особливо через поглинання вологи, що може призвести до деградації (*деструкції?*) та вплинути на обробку (*на переробку?*).

стор. 39. Композитні матеріали ПЛА-ТПУ-ОГ, виготовлені за допомогою методу на основі розчинника (*який полягає на створенні композиції в розчині?*) та подальшої екструзії у в'язкотекучому стані...

стор. 40. Наприклад, 4Д друковані біомедичні каркаси можуть розтягуватися (*набрякати, деформуватися?*) з часом після імплантації в тіло (*живий організм?*)...

стор. 44. Детально досліджено включення в (*куди?*) багатошарових вуглецевих нанотрубок і графенових нанопластинок змішуванням у вязкотекучому стані та у розчині.

стор. 83. «Цей крок (*стадія сушіння*) необхідний для контролю...»

12. Слід звернути увагу на орфографічні, друкарські та стилістичні помилки. Наприклад: автор вживає термін «набухання», коли прийнято «набрякання», відповідно, не «щільність», а «густина»; «зв'язуюче» – «зв'язне»; «контрастує» – «відрізняється»; «через силу зсуву» – «напруження зсуву»; «остеопровідність» – «остеопроникність»; «...прилипання матеріалу на дорн...»

– «налипання матеріалу на дорні або прилипання до дорна».

Слід відзначити, що зроблені зауваження не знижують цінності досягнутих результатів і наукового рівня дисертаційної роботи.

Відповідність дисертаційної роботи встановленим вимогам

На підставі викладеного вище вважаю, що дисертаційна робота Кечура Дмитра Ігоровича «Основи технологій одержання полілактидних композитів і виробів з них 3Д друком» є завершеним науковим дослідженням, яке за актуальністю, новизною, достовірністю результатів і висновків, теоретичним і практичним значенням, публікаціями у фахових виданнях, за рівнем виконання і впровадження відповідає вимогам Міністерства освіти і науки України №40 від 12.01.2017 р. «Про затвердження вимог до оформлення дисертації», постанові Кабінету Міністрів України №44 від 12.01.2022 р. «Порядок присудження ступеня доктора філософії та скасування рішення разової спеціалізованої вченої ради закладу вищої освіти, наукової установи про присудження ступеня доктора філософії», зі змінами, внесеними згідно Постанови КМ №341 від 21.03.2022 р., а її автор Кечур Дмитро Ігорович заслуговує на присудження наукового ступеня доктора філософії за спеціальністю 161 «Хімічні технології та інженерія» в галузі знань 16 «Хімічна інженерія та біоінженерія».

Офіційний рецензент:

доктор технічних наук, професор,
професор кафедри хімічної
технології переробки пластмас
Національного університету
«Львівська політехніка»



Олександр ГРИЦЕНКО

Підпис проф. Гриценка О.М.
засвідчую

Вчений секретар
НУ «Львівська політехніка»



Роман БРИЛИНСЬКИЙ