

Відгук офіційного опонента

Лебедєва Володимира Володимировича

на дисертаційну роботу Кечура Дмитра

«*Основи технологій одержання полілактидних композитів і виробів з них
3Д друком*»

представлену на здобуття наукового ступеня доктора філософії за
спеціальністю 161 *Хімічні технології та інженерія*,
галузі знань 16 *Хімічна інженерія та біоінженерія*

1. Загальна характеристика дослідження та обґрунтованість вибору теми

Зростаючий інтерес до високоточної переробки полімерних матеріалів у поєднанні з вимогами до потреб виготовлення виробів складної форми зумовив активну інтеграцію тривимірного друку у промислові та науково-технічні процеси. Особливе місце серед методів адитивного виробництва посідає екструзійний 3Д-друк на основі термопластичних філаментів, який дозволяє формувати об'єкти з точним контролем і мінімальною втратою матеріалу. Проте стабільність якості одержаних виробів значною мірою залежить від характеристик використовуваної полімерної сировини, зокрема її термопластичних властивостей, міжшарової адгезії, вологостійкості та структурної цілісності.

Серед широкого спектра біополімерів полілактид залишається одним із найбільш уживаних у сфері FDM-друку, завдяки своїй доступності, відновлюваному походженню, біосумісності та низькій енергозатратності під час переробки. Водночас обмеження, пов'язані з його крихкістю, недостатньою теплостійкістю і схильністю до структурної деградації під впливом вологи, обумовлюють необхідність цілеспрямованої модифікації полілактиду для розширення функціонального спектра його використання. У фокусі сучасних досліджень — створення композитів з поліпшеними механічними та експлуатаційними характеристиками введенням біосумісних добавок, зокрема

крохмалю, епоксидованих рослинних олій, а також впровадження структурно-комбінованих рішень.

Перспективним напрямом оптимізації властивостей ПЛА-композитів є створення гібридних полімерних композитів, що передбачає поєднання тривимірно надрукованих полімерних каркасів із заповненням їх внутрішніх об'ємів термореактивними смолами. Така стратегія дозволяє усунути типові для FDM-методу недоліки — зокрема пористість, нерівномірне навантаження та міжшарову крихкість — і, відповідно, сформувати матеріали з підвищеною функціональною надійністю. У результаті досягається суттєве підвищення фізико-механічних характеристик виробів, що відкриває нові можливості для використання ПЛА-композитів у сферах, таких як медична техніка, транспортна інженерія та інших.

Достовірність та валідність отриманих результатів

Наукові положення, висновки та практичні рекомендації, сформульовані у дисертаційній роботі, мають високу ступінь достовірності, що підтверджується поєднанням результатів теоретичних узагальнень із даними експериментальних досліджень. Достовірність забезпечена використанням сучасних, стандартизованих методик, що відповідають вітчизняним та міжнародним нормам. Всі експериментальні випробування проводилися із застосуванням сертифікованого лабораторного обладнання, що гарантує точність вимірювань та відтворюваність результатів.

Наявність контрольних зразків з немодифікованого полілактиду дозволила провести кількісну оцінку ефективності функціональних добавок, зокрема крохмалю, епоксидованої соєвої оливи та карбонату кальцію. Узгодженість отриманих результатів між різними групами досліджуваних зразків підтверджує валідність експериментальних підходів та обґрунтованість зроблених висновків. Одержані дані демонструють чітку залежність змін фізико-механічних, теплофізичних та деформаційних характеристик від типу та вмісту модифікаторів, що свідчить про високу інформативність обраного дослідницького підходу. Це забезпечує як наукову цінність результатів, так і їхню

прикладну значущість у контексті створення нових біосумісних полімерних матеріалів з прогнозованими властивостями та використанням в FDM 3Д друці.

3. Повнота та відповідність опублікованих праць змісту дисертаційного дослідження

Результати дисертаційного дослідження відображені у наукових публікаціях здобувача, що охоплюють статті у фахових та міжнародних виданнях, матеріали конференцій, 1 патент на корисну модель та 1 розділ у колективній монографії

4. Структурна організація та логіка викладу матеріалу дисертації

Дисертаційна робота має чітку та логічно обґрунтовану структуру, що відповідає вимогам до наукових досліджень такого рівня. У її склад входять вступ, шість розділів основної частини, висновки, список використаних джерел, а також три додатки. Загальний обсяг роботи становить 219 сторінок тексту. Матеріал подано у формі послідовного викладу, який забезпечує логічний перехід від постановки наукової проблеми до аналізу отриманих результатів і формулювання практичних висновків.

Таким чином, структурна побудова дисертації відзначається послідовністю викладу, логічною завершеністю кожного розділу та цілісністю наукового підходу, що дозволяє в повному обсязі оцінити обґрунтованість проведеного дослідження та його відповідність поставленим цілям.

Оцінка змісту дисертації. У вступній частині дисертаційної роботи обґрунтовано наукову й прикладну актуальність обраної тематики з урахуванням сучасного стану досліджень у сфері біополімерних композитів та адитивного виробництва. Чітко сформульовано мету дослідження, визначено конкретні завдання, що охоплюють як теоретичні, так і експериментальні аспекти, та виокремлено об'єкт і предмет дослідження з урахуванням їх прикладного спрямування. Вступ містить аргументовану характеристику наукової новизни роботи, яка полягає у запропонованому підході до створення гібридних композитів на основі полілактиду, та висвітлює практичну значущість результатів для галузей, що потребують екологічно безпечних композитів з прогнозованими

властивостями. У вступі також представлено відомості щодо апробації основних положень дисертації на наукових конференціях і симпозіумах.

Перший розділ дисертації присвячено системному аналізу наукових джерел, що стосуються властивостей полілактиду, особливостей його модифікації та використання в адитивних технологіях. Розглянуто фізико-хімічні чинники, які визначають властивості ПЛА композитів у процесі переробки та експлуатації, а також класифіковано основні типи наповнювачів, що застосовуються для покращення характеристик біополімерів.

Окрему увагу приділено аналізу сучасних підходів до створення композиційних матеріалів на основі ПЛА для застосування в технології 3Д-друку. Розглянуто функціональні властивості наповнювачів, а також перспективи використання природних біополімерів, зокрема крохмалю.

У **другому розділі** дисертації представлено характеристику вихідних компонентів, що застосовувалися для створення композиційних матеріалів на основі полілактиду, зокрема полімерної матриці, природних наповнювачів та модифікаторів. Визначено їх морфологічні та функціональні особливості, а також роль у структуроутворенні та стабілізації композицій. Докладно описано методики, використані для оцінки фізико-механічних, реологічних, термічних і морфологічних властивостей зразків. Наведено перелік обладнання, задіяного у дослідженні.

У **третьому розділі** дисертаційної роботи висвітлено підходи до створення композиційних матеріалів на основі полілактиду з використанням крохмалю, карбонату кальцію та епоксидованої соєвої оливи. Розглянуто особливості формування структури таких систем, а також вплив окремих компонентів на реологічні, термічні та сорбційні властивості полімерних композитів.

У роботі проаналізовано ефекти функціональної модифікації на ключові технологічні параметри композицій, визначено особливості взаємодії полілактиду з наповнювачами, що впливають на стабільність, показник плинності розплаву і термічні характеристики матеріалів у процесі переробки.

Окрему увагу приділено кінетичним дослідженням процесів сушіння компонентів, результати яких були використані для оптимізації умов підготовки сировини. Також запропоновано принципову технологічну схему виготовлення філаменту для FDM-друку.

У **четвертому розділі** дисертаційної роботи представлено результати вивчення структурних та експлуатаційних властивостей композиційних матеріалів на основі полілактиду з вмістом крохмалю та функціональних модифікаторів. Особливу увагу приділено оцінці морфологічних особливостей зразків і змінам, що відбуваються в полімерній матриці внаслідок введення наповнювачів та компатибілізуючих добавок.

Застосування аналітичних методів, зокрема сканувальної електронної мікроскопії, інфрачервоної спектроскопії та рентгеноструктурного аналізу, дозволило встановити вплив модифікації на мікроструктуру, ступінь кристалічності та фазову взаємодію компонентів. Досліджено експлуатаційні характеристики отриманих композицій, зокрема їх твердість, модуль деформації, теплостійкість. Окремо проаналізовано вплив процесу FDM-друку на властивості готових виробів.

П'ятий розділ дисертації присвячено вивченню властивостей заливних композицій на основі термореактивних смол, зокрема епоксидної та поліуретанової, модифікованих крохмалем і епоксидованою соєвою олією. Обґрунтовано вибір компонентів для створення комбінованих 3Д-композитів, у яких поєднуються переваги каркасної структури, сформованої методом FDM-друку, та внутрішнього заповнення полімерними системами.

Показано, що у випадку модифікованих епоксидних композицій після термообробки спостерігається зростання твердості, модуля деформації та коефіцієнта структури, що свідчить про ефективне структуроутворення та сумісність компонентів. Для поліуретанових систем, навпаки, зафіксовано зниження експлуатаційних характеристик, що пов'язано з меншою стабільністю міжфазної взаємодії в умовах модифікації.

У шостому розділі дисертації досліджено властивості гібридних композиційних матеріалів, утворених шляхом поєднання 3Д друківаних полілактидних структур із термореактивними смолами. Розглянуто особливості формування термопластично-реактопластичних систем та їх вплив на зміцнення просторових полімерних каркасів, що дозволяє підвищити надійність і функціональну стабільність виробів, виготовлених методом FDM-друку. Показано, що модифіковані епоксидні смоли після термообробки сприяють підвищенню твердості, ударної в'язкості, міцності на згин і загальної структурної стабільності.

Загальні висновки підсумовують зміст і результати виконаного дисертаційного дослідження.

5. Академічна доброчесність

У дисертаційній роботі дотримано принципів академічної етики та норм відповідального наукового дослідження. Усі результати, представлені в дисертації, отримані автором особисто в межах виконаної наукової роботи.

Матеріали дисертації не містять фактів недоброчесного запозичення, перекручення результатів чи маніпуляцій з даними. Автором дотримано вимог до самостійності, достовірного викладення даних і коректного посилання на джерела. Порушень норм академічної доброчесності не зафіксовано.

. Наукова новизна та теоретична значущість дослідження полягає у наступному:

- розроблено технологічно ефективний підхід до модифікації полілактиду з використанням крохмалю та епоксидованої соєвої оливи, що забезпечує підвищену сумісність компонентів у в'язкотекучому стані;
- обґрунтовано доцільність попереднього суміщення крохмалю з ЕСО з подальшим введенням у полілактидну матрицю, що дало змогу оптимізувати параметри композиційного складу (до 25% мас. крохмалю та до 15% мас. ЕСО);
- виявлено зростання плинності розтопу (до 50–60 г/10 хв) і зниження в'язкості композицій завдяки пластифікувальному ефекту ЕСО, що сприяє покращенню технологічних властивостей в процесі екструзії та FDM-друку;

– досліджено вплив крохмалю, ЕСО та кальцію карбонату на морфологію, механічні й теплофізичні характеристики матеріалів;

– запропоновано підхід до створення гібридних композитів із поєднанням термопластичного друкованого полімерного-каркаса і термореактивного епоксидного або поліуретанового заповнювача, що дозволяє сформувати матеріали з підвищеними експлуатаційними властивостями та широкими можливостями для використання у 3Д-друці.

7. Прикладне значення результатів дослідження

Практичне значення дисертаційного дослідження полягає в розробленні композиційних матеріалів на основі полілактиду, модифікованого природними та мінеральними компонентами, які придатні для переробки методом екструзії та FDM 3Д-друку. Обґрунтовано технологічні параметри виготовлення філаменту, умови заповнення полімерних матриць термореактивними композиціями та розроблено принципову схему виробництва комбінованих виробів з покращеними механічними й теплофізичними характеристиками.

Практичне значення отриманих результатів підтверджено їх впровадженням у виробничу діяльність на ТОВ «Репласт», де були адаптовані технологічні підходи до створення полілактидних композицій, модифікованих крохмалем, кальцієм карбонатом та епоксидованою соєвою олією та виготовлено партію філаменту для використання в FDM-друці.

Окрім того, результати дослідження інтегровані у навчальний процес кафедри хімічної технології переробки пластмас Національного університету «Львівська політехніка».

8. Зауваження щодо змісту дисертаційної роботи

1. Доцільним було б порівняти комерційні марки філаментів з розробленим, зокрема під час створення комбінованих композитів, а також варто було б дослідити здатність розробленого філаменту до колірування.
2. Недостатньо обґрунтовано вибір саме такої марки поліуретанової смоли для створення комбінованих композитів, оскільки поліуретанові смоли

залежно від компонентного складу значно відрізняються за властивостями.

3. У розділі, присвяченому методикам досліджень, відсутня інформація щодо способу визначення ступеня кристалічності композитів.
4. Значення температури подаються і в градусах К і градуса Цельсія. Необхідно привести до єдиного стандарту.
5. На сторінці 100 в табл. 3.5 в нормах технологічного процесу виготовлення філаменту наведено стадію сушіння філаменту після його виготовлення. Проте в дисертації не достатньо обґрунтовано доцільність цього етапу. У зв'язку з цим виникає питання про необхідність включення цієї операції до технологічного регламенту. Бажано було б або виключити її, або надати аргументоване пояснення доцільності сушіння філаменту після екструзії.
6. На сторінці 171 у таблиці 6.5 наведено дві окремі стадії вакуумування компаундів на основі термореактивних зв'язних. Однак у роботі не обґрунтовано необхідність такого поділу. Доцільним видається об'єднання цих стадій в одну технологічну операцію з уніфікованими параметрами.

Зазначені зауваження мають робочий характер і не впливають на загальне враження від дисертаційної роботи. Вони не знижують її наукової та практичної цінності і не ставлять під сумнів достовірність отриманих результатів.

9. Загальний висновок та оцінка відповідності вимогам

Представлена дисертаційна робота Кечура Д. на тему «Основи технологій одержання полілактидних композитів і виробів з них 3Д друком» є завершеним науковим дослідженням, що має високий ступінь актуальності, теоретичної глибини та практичної значущості. Робота відзначається чіткою структурою, логічною послідовністю викладу, належним рівнем обґрунтування отриманих результатів і їхньою достовірністю. Основні наукові положення дисертації повністю відображені в опублікованих працях здобувача.

За змістом, обсягом та рівнем виконання дисертаційна робота відповідає вимогам визначеним наказом МОН України № 40 (зі змінами) від 12.01.2017 р. «Про затвердження вимог до оформлення дисертацій», а її автор, Кечур Дмитро Ігорович, заслуговує на присудження наукового ступеня доктора філософії за спеціальністю 161 Хімічні технології та інженерія.

Офіційний опонент

д.т.н., доц, доцент кафедри технології

пластичних мас і біологічно активних полімерів

Національного технічного університету

«Харківський політехнічний інститут»

Володимир ЛЕБЕДЄВ

