

Відгук
офіційного опонента
Савченка Богдана Михайловича
на дисертаційну роботу Кечура Дмитра Ігоровича
« 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*
(галузь знань 16 *Хімічна інженерія та біоінженерія*)

Актуальність теми

Активний розвиток технологій тривимірного друку, особливо методу пошарового наплавлення (FDM), стимулює потребу в розробці матеріалів, здатних забезпечити високу точність, стабільність та функціональність готових виробів. Зростання попиту на виготовлення виробів зі складною геометрією, мінімізацію відходів, зниження витрат часу та вартості виробництва актуалізує завдання створення нових полімерних композитів, адаптованих до умов адитивного виробництва.

У цьому контексті особливий інтерес становить полілактид (ПЛА) — біорозкладний термопласт, що поєднує низьку температуру плавлення, незначну усадку та високу міжшарову адгезію. Водночас його застосування обмежується низькою механічною міцністю, крихкістю, а також схильністю до деградації під дією вологи та температурних коливань. Це зумовлює необхідність у модифікації ПЛА з метою розширення його експлуатаційних можливостей.

Одним із перспективних методів удосконалення ПЛА композитів є введення натуральних біосумісних модифікаторів, зокрема крохмалю, який відзначається доступністю, біодеградабельністю та здатністю впливати на жорсткість, гідролітичну стійкість та швидкість біодеструкції композитного матеріалу. Включення крохмалю відкриває можливості для регулювання не лише механічних, а й екологічних характеристик полімеру.

Однак навіть із модифікованими термопластами FDM-друк має низку конструктивних обмежень, таких як залишкова пористість, слабе міжшарове з'єднання та обмежена здатність до перенесення навантажень. У зв'язку з цим важливого значення набувають гібридні підходи до створення композитних структур, які поєднують друковану полімерну матрицю з внутрішнім заповненням термореактивними смолами. Така комбінація дозволяє цілеспрямовано усунути структурні недоліки, покращити передачу механічного навантаження й істотно підвищити функціональні характеристики виробів.

Таким чином, тема дослідження є своєчасною та відповідає актуальним науково-технічним запитам щодо розробки нових матеріалів для адитивного виробництва із покращеними експлуатаційними.

Достовірність результатів досліджень

Наукові положення, висновки та практичні рекомендації, сформульовані в дисертації, мають належне теоретичне обґрунтування й підтверджені достовірними результатами. Їхню надійність забезпечує комплексний підхід, що поєднує теоретичні узагальнення з результатами експериментальних досліджень, виконаних із застосуванням сучасних, стандартизованих і апробованих методик, які відповідають чинним вітчизняним та міжнародним вимогам. Висновки ґрунтуються на детально проаналізованих даних, отриманих у ході багаторазових експериментальних серій, що підсилює наукову обґрунтованість і практичну цінність проведеного дослідження.

Наукова новизна

У межах дисертаційної роботи здійснено комплексне наукове обґрунтування й реалізацію технологічного підходу до модифікації полілактидних матеріалів з метою покращення їх переробки і експлуатаційних характеристик для використання у FDM 3Д друці. Запропоновано та експериментально підтверджено ефективність застосування композитів на основі ПЛА з використанням біосумісних модифікаторів — крохмалю та епоксидованої соєвої олії (ECO), які демонструють технологічну взаємодію у в'язкотекучому стані при суміщенні компонентів.

Показано, що попереднє з'єднання крохмалю з ЕСО забезпечує стабільність модифікації полілактиду, дозволяючи досягти оптимального ефекту при вмісті крохмалю до 25 мас.% і ЕСО до 15 мас.%. Отримані композиції характеризуються покращеною технологічною оброблюваністю: виявлено підвищення текучості розтопу (ПТР до 50–60 г/10 хв), зменшення в'язкості та зниження енергії активації течії, що суттєво сприяє покращенню якості екструзії та FDM-друку.

На основі фізико-хімічних досліджень встановлено, що взаємодія гідрофільного крохмалю з гідрофобною ЕСО зумовлює формування стабільних надмолекулярних структур у ПЛА матриці, що зберігають свої властивості в умовах тривалого використання. Перерозподіл міжмолекулярних зв'язків за участю молекул ЕСО сприяє стабілізації системи як у структурному, так і у фізико-хімічному аспекті.

Окрему новизну становить дослідження впливу введення крохмалю, ЕСО та карбонату кальцію на морфологію, термічну стабільність та механічну міцність композитів. Показано, що такі добавки демонструють синергічний ефект, зумовлений сумісністю компонентів та особливостями фізичних взаємодій у системі.

Також реалізовано підхід до створення комбінованих матеріалів, у яких 3Д-друкована термопластична ПЛА матриця заповнюється термореактивними компонентами (епоксидною або поліуретановою смолою). Отримані гібридні структури поєднують переваги термореактивних полімерів (механічна міцність, термостійкість) із технологічною адаптивністю ПЛА до адитивних методів виготовлення. Такий підхід відкриває нові можливості для проєктування функціонально орієнтованих виробів складної конструкції для застосування у високотехнологічних галузях.

Практичне значення результатів

У роботі обґрунтовано технологічні параметри виготовлення полілактидних крохмальовмісних композиційних матеріалів, що містять також епоксидовану соєву оливу та гідрофобізований кальцій карбонат, із подальшим їх застосуванням як філаментів у FDM 3D друці. Розроблено тимчасовий технологічний регламент на експериментальну партію матеріалу, адаптованого для адитивного виробництва.

Встановлені температурні діапазони та умови формування структури композицій у в'язкотекучому стані дозволяють оптимізувати процеси екструзії та 3Д друку, а також заповнення полімерної матриці термореактивними смолами.

Модифіковані ПЛА-композити демонструють покращені фізико-механічні характеристики, зокрема зростання поверхневої твердості до 15%, межі високоеластичності до 35% і коефіцієнта структури до 55%, що підтверджує їх ефективність як конструкційних матеріалів для заданих умов експлуатації.

Запропонована концепція комбінованих виробів, у яких ПЛА-матриця додатково заповнена термореактивними епоксидними або поліуретановими складниками, забезпечує зменшення маси на 10–15% порівняно з масивними виробами, одночасно підвищуючи твердість, міцність на згин і розтяг.

Також запропоновано метод оцінки механічної поведінки матеріалів, що базується на аналізі закономірностей деформації з урахуванням пружного відновлення після зняття навантаження, що може використовуватися для характеристики нових полімерних систем.

Структура і обсяг дисертації.

Дисертація має логічну структуру, складається з вступу, шести розділів, висновків та переліку використаних джерел. Загальний обсяг матеріалу становить 219 сторінок. У роботі представлено 69 ілюстрацій, 29 таблиць, а також наведено 183 бібліографічні посилання на праці українських і закордонних авторів. За змістом, структурною організацією, оформленням і

стилем подачі дисертація відповідає чинним вимогам Міністерства освіти і науки України.

Оцінка змісту дисертації.

Зміст дисертаційної роботи повною мірою відповідає заявленій темі дослідження та логічно узгоджений із поставленою метою і завданнями. Робота має чітку структуровану побудову, складається з 6 розділів, які послідовно розкривають етапи теоретичного обґрунтування, розробки, експериментального дослідження та аналізу результатів.

У вступі дисертації обґрунтовано актуальність обраної теми, чітко сформульовано мету та основні завдання дослідження, а також висвітлено наукову новизну й практичну значущість отриманих результатів. Розкрито взаємозв'язок проведеної роботи з напрямками наукових програм і планів, окремо підкреслено особистий внесок автора. Крім того, наведено інформацію щодо апробації ключових положень дослідження та відомості про наукові публікації за темою дисертації.

У першому розділі дисертаційної роботи здійснено огляд сучасного стану наукових досліджень, що стосуються технологічних і фізико-хімічних аспектів розробки полілактидних композитів і виготовлення виробів із них методом 3Д друку. Проаналізовано ключові на сьогодні технології тривимірного друку, зокрема пошарове наплавлення (FDM), селективне лазерне спікання (SLS) і стереолітографію (SLA), які застосовуються для обробки полілактидних матеріалів. Значну увагу приділено методам модифікації, властивостям і сферам використання композитів на основі полілактиду у контексті адитивного виробництва. Розглянуто різноманітні типи наповнювачів, що застосовуються для створення таких композитів, зокрема дрібнодисперсні домішки такі як кальцій карбонат, тальк, наноглина тощо. Окремий розділ присвячено аналізу морфологічних характеристик і можливостей використання крохмалевмісних матеріалів у технології FDM-друку.

У другому розділі представлено детальну характеристику матеріалів, використаних у дослідженні. Подано опис експериментальних методик, які були застосовані для оцінки технологічних властивостей, фізико-механічних параметрів, теплофізичних і термічних характеристик, а також морфологічних особливостей зразків. Наведено перелік обладнання та експериментальних умов, у яких здійснювались дослідження, зокрема використання сканувального електронного мікроскопа, інфрачервоного спектрофотометра, рентгеноструктурного аналізатора та дериватографа.

У третьому розділі досліджено особливості отримання та модифікації ПЛА-крохмальовмісних композитів. Встановлено, що введення наповнювачів і ЕСО підвищує текучість розплаву до 50–60 г/10 хв і знижує в'язкість. Крохмаль зменшує індекс течії та енергію активації. Досліджено вплив модифікаторів на водопоглинання: крохмаль його підвищує, а ЕСО і CaCO_3 — знижують. Визначено температурні інтервали переходів і вплив ЕСО на зниження температур плавлення та деструкції. Розроблено технологічну схему виготовлення філаменту для FDM-друку та обґрунтовано параметри процесу.

У четвертому розділі досліджено морфологічні та експлуатаційні характеристики крохмалевмісних ПЛА-композитів і виробів, надрукованих з них. СЕМ та ІЧ-спектроскопія підтвердили компатибілізуючий ефект ЕСО, а рентгеноструктурний аналіз — зниження кристалічності при додаванні ЕСО і CaCO_3 . Встановлено зростання коефіцієнта структури (до 50–55%), твердості (на 15–30%), модуля деформації (до 46%) і теплостійкості (до 130 °C). FDM-друк зумовлює деяке зниження механічних характеристик, проте теплостійкість високонаповнених зразків зберігається на рівні ~100 °C.

У п'ятому розділі досліджено властивості заливочних компаундів на основі епоксидної та поліуретанової смол із додаванням крохмалю й ЕСО. Обґрунтовано вибір компонентів для створення комбінованих 3Д композитів. Для модифікованих епоксидних компаундів після термообробки

зафіксовано підвищення твердості (на 14–18%), модуля деформації (на 22–28%) і коефіцієнта структури (на 26–42%). У поліуретанових системах із модифікаторами, навпаки, спостерігалось зниження механічних і теплофізичних властивостей, що пов'язано з особливостями взаємодії компонентів.

У шостому розділі досліджено властивості комбінованих термопластично-реактопластичних матеріалів, створених на основі 3Д-друкованих ПЛА матриць та термореактивних крохмалевмісних зв'язних. Обґрунтовано метод аналізу пружної та пластичної деформації для розрахунку твердості, модуля пружності й індексу пластичності в різних площинах виробів. Встановлено, що модифіковані епоксидні заповнювачі з термообробкою забезпечують підвищення твердості. Додавання крохмалю та ЕСО сприяє зростанню міцності на згин, ударної в'язкості й гнучкості структури, а термообробка (80 °С, 2 год) додатково покращує міцнісні показники.

Розроблено технологічну схему одержання комбінованих виробів, визначено оптимальні параметри друку ПЛА-матриць і режими формування термореактивного заповнювача.

Загальні висновки узагальнюють основні результати, отримані в ході дисертаційного дослідження.

Відповідність змісту опублікованих праць основним науковим результатам дисертації.

Основні результати дисертаційного дослідження повністю відображені в 18 наукових публікаціях здобувача, серед яких: 7 статей у фахових наукових виданнях, 1 – у журналі, що індексується у базі Scopus, 8 тез доповідей на міжнародних і всеукраїнських конференціях, 1 патент на корисну модель, 1 розділ в колективній монографії. Такий обсяг і рівень наукових публікацій засвідчує належну апробацію результатів, їх наукову новизну та відповідність тематиці дисертації.

Зауваження до дисертації:

1. Не достатньо розкрито питання щодо впливу умов експлуатації (волога, температура, тривалість використання) на стабільність композитів, особливо за наявності гідрофільних компонентів, таких як крохмаль.
2. У роботі переважно акцентується увага на статичних механічних характеристиках (міцність, твердість), однак не розглянуто зносостійкість чи поведінку матеріалу при циклічному навантаженні, що є важливим для практичного застосування.
3. Недостатньо обгрунтовано вибір кальцій карбонату як наповнювача — не наведено даних про розмір частинок, форму, зміну розподілу фаз або їх вплив на адгезію до матриці.
4. Доцільно було б проаналізувати вплив різних патернів і щільностей заповнення на механічну поведінку комбінованих ПЛА композитів .
5. На сторінці 84 у підписі до рисунку 3.7 використано некоректне формулювання для позначення кривої сушіння. Доцільно було б застосувати терміни «кінетична крива сушіння» або «залежність зміни вологи в часі», що точніше відображають фізико-технологічну суть процесу та відповідають усталеній термінології у галузі.
6. Робота не містить інформації про можливість повторної переробки ПЛА-композитів або зміну їх властивостей після вторинної екструзії.

Наведені зауваження та окремі неточності не знижують загальної позитивної оцінки дисертаційного дослідження. Представлена робота відзначається високим рівнем актуальності, наукової новизни та значним прикладним потенціалом, що підтверджує її значущість для розвитку сучасної науки та промисловості.

ВИСНОВОК

Дисертаційна робота Кечура Д.І. на тему «Основи технологій одержання полілактидних композитів і виробів з них 3Д друком», представлена на здобуття

наукового ступеня доктора філософії зі спеціальності 161 Хімічні технології та інженерія, є завершеним самостійним науковим дослідженням, яке вирішує актуальне науково-прикладне завдання.

Робота відзначається високим рівнем теоретичного опрацювання, науковою новизною одержаних результатів, обґрунтованістю висновків, належною експериментальною перевіркою, а також практичною цінністю запропонованих підходів.

Оформлення дисертації відповідає чинним вимогам до наукових праць такого рівня.

Незначні зауваження та окремі недоліки, висловлені в процесі аналізу, не впливають на загальну позитивну оцінку виконаної роботи. На підставі вищенаведеного вважаю, що дисертаційна робота Кечура Д.І. на тему «Основи технологій одержання полілактидних композитів і виробів з них 3Д друком» відповідає вимогам, визначеним наказом МОН України № 40 від 12.01.2017 р. «Про затвердження вимог до оформлення дисертацій» (зі змінами), Порядком присудження наукового ступеня доктора філософії, затвердженим постановою Кабінету Міністрів України № 44 від 12.01.2022 р. (зі змінами), а її автор заслуговує на присудження наукового ступеня доктора філософії зі спеціальності 161 Хімічні технології та інженерія.

Офіційний опонент

доктор технічних наук, професор
професор кафедри хімічних технологій та
ресурсозбереження. Київського національного
університету технологій та дизайну

Богдан САВЧЕНКО

