

**ВІДГУК**  
**офіційного опонента на дисертаційну роботу**  
**Сметанкіна Сергія Олексійовича**

«Розробка багатофункціональних епоксидних нанокompозитів з поліпшеними діелектричними властивостями для підвищення експлуатаційних характеристик транспортних засобів»,  
подану на здобуття наукового ступеня доктора філософії  
за спеціальністю 132 – матеріалознавство

Кваліфікаційна наукова праця Сметанкіна С.О., що представлена на захист, надрукована українською мовою і складається із вступу, п'яти розділів, основних висновків, списку використаної літератури з 311 найменувань та додатків. Робота викладена на 169 сторінках машинописного тексту, містить 66 рисунків, 49 таблиць. Загальний обсяг дисертації складає 298 сторінок.

**1. Актуальність теми.**

Можливість створення багатофункціональних матеріалів з наперед заданими властивостями, які здатні значно знизити споживання металів і сплавів, зменшити масу конструкційних виробів, збільшити надійність роботи деталей і підвищити їх довговічність, лише збільшує зацікавленість щодо інтенсивного дослідження й створення нових полімерних композитів. Одними з ефективних методів вирішення даного завдання є хімічна, фізична та фізико-хімічна модифікація полімерного зв'язувача, що передбачає створення матриці з необхідними властивостями, яка містить модифікатор за гомеопатичного вмісту.

Особливу увагу приділяють електрофізичним властивостям таких матеріалів. Традиційно, полімери вважаються електрично ізоляційними матеріалами через низьку концентрацію вільних носіїв заряду. Однак, електричні характеристики полімерів можуть бути поліпшені шляхом введення до їх складу електропровідного наповнювача. Отримані таким чином електропровідні полімерні композити поєднують поліпшені механічні та унікальні електрофізичні властивості завдяки провідним часткам введеної добавки.

На сьогодні перспективним є створення композитних матеріалів з поліпшеними електрофізичними властивостями на основі епоксидних зв'язувачів, що містять порошкоподібні вуглецеві наночастки. Для цих цілей використовують різні модифікації вуглецю: аморфний вуглець, графіт, вуглецеві нанотрубки та ін. Серед них значний інтерес викликає технічний вуглець (сажа), який характеризується різною структурою, розмірами і фізичними властивостями часток. Тому вплив, який вони чинять на електричні властивості полімерної матриці, є неоднозначним і потребує подальшого вивчення. Також композитні системи на основі епоксидного полімеру та сажі мають широкий потенціал для

Херсонська державна  
університетська академія  
Вхідний №: 164  
12 20 20

створення матеріалів із високою діелектричною проникністю та покращеними механічними властивостями, що дозволяє значно розширити область їх застосування. У зв'язку з цим актуальним завданням постає розробка нових композитних матеріалів з поліпшеними у комплексі діелектричними та експлуатаційними характеристиками на основі модифікованого зв'язувача та нанодисперсної сажі, що дозволить поєднати переваги наперед заданих інгредієнтів в одному композиті.

Таким чином, спрямованість дисертаційної роботи на вирішення науково-технічної задачі, яка полягає у збільшенні ресурсу роботи технологічного устаткування за рахунок використання розроблених багатофункціональних епоксидних нанокompозитів з поліпшеними діелектричними властивостями, а також у встановленні закономірностей взаємозв'язку фізико-механічних та теплофізичних властивостей зі структурою матеріалів, зумовлює її безперечну актуальність.

## **2. Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.**

Основні наукові результати дисертації отримано в процесі виконання планових науково-дослідних робіт у Херсонській державній морській академії. Автор дисертаційної роботи приймав безпосередню участь у виконанні наступних держбюджетних тем: «Створення епоксидних нанокompозитних матеріалів із підвищеними експлуатаційними характеристиками» (№ д.р. 0117U002177), «Розробка епоксидних нанокompозитів для підвищення експлуатаційних характеристик обладнання морського і річкового транспорту» (№ д.р. 0117U003835), а також науково-технічної роботи «Підготовка поверхні металевої основи шляхом видалення попередньо нанесеного захисного покриття для подальшого нанесення полімерних адгезивів» (№ 26г/18).

## **3. Ступінь обґрунтованості та достовірності наукових положень.**

Обґрунтованість та достовірність одержаних у дисертації результатів та зроблених висновків і рекомендацій забезпечені використанням сучасних методик досліджень, статистичною обробкою даних вимірювання та їх інтерпретацією, яка узгоджується з існуючими теоріями структуроутворення епоксидних смол, а також основними положеннями полімерного матеріалознавства. В роботі у повному обсязі використано стандартизовані та спеціальні методики визначення адгезійних, фізико-механічних, теплофізичних і електрофізичних властивостей композитів, а також вивчення залишкових напружень.

Обґрунтованість та достовірність наукових положень, висновків і рекомендацій, сформульованих у дисертації, доведено такими результатами роботи:

- зіставлення даних експериментальних та розрахункових досліджень з наявними результатами інших авторів показало їх задовільний збіг;

- коректність припущень та обмежень в роботі було зумовлено технологічними та експлуатаційними особливостями обладнання;

- висновки та результати роботи повністю відповідають фізичній суті досліджуваних явищ;

- результати роботи були впроваджені на підприємстві Avtey Commerce Ltd.

Всі розділи дисертаційної роботи логічно взаємопов'язані, змістовно підпорядковані сформульованій меті дослідження.

#### **4. Наукова новизна роботи.**

У загальному вигляді ключові результати, які розкривають наукову новизну дисертаційної роботи, можна викласти таким чином:

1. Вперше досліджено вплив механічного та гідродинамічного суміщення модифікатора 4,4 – сульфонілбіс (4,1 – фенілен) біс (N, N – діетилдітіокарбамату та епоксидного діанового олігомеру ЕД-20 на адгезійні властивості епоксикомпозитів і доведено, що кращими адгезійними властивостями відзначається матриця, сформована шляхом гідродинамічного суміщення компонентів за допомогою ультразвукової обробки, порівняно з адгезивом, сформованим механічним поєднанням інгредієнтів.

2. Розроблено полімерну матрицю з покращеними адгезійними властивостями до основи з алюмінієвих сплавів марки Д16 і марки АМг5 наступного складу: епоксидний олігомер марки ЕД-20 (100 мас.ч.), твердник ПЕПА (10 мас.ч.), модифікатор 4,4 – сульфонілбіс (4,1 – фенілен) біс (N, N – діетилдітіокарбамат) (1,50...1,75 мас.ч.).

3. Доведено, що використання як модифікатора 4,4 – сульфонілбіс (4,1 – фенілен) біс (N, N – діетилдітіокарбамату) (1,5 мас.ч.) дозволяє спрямовано змінювати молекулярну структуру полімеру внаслідок високої здатності атомів вуглецю і сірки, наявних у добавці, формувати стійкі ковалентні зв'язки.

4. Показано, що вплив нанодисперсного наповнювача на властивості епоксидних композицій відбувається більшою мірою після фазового переходу при високих температурах (326...361 К), в результаті чого рекомендовано температурні діапазони, при яких в'язкість досліджуваних композицій досягає прийнятних технологічних параметрів для ефективного їх нанесення на робочі поверхні відновлюваних об'єктів.

5. Встановлено, що електропровідність композитів, які містять  $q = 25$  мас.ч. наносажі, збільшується порівняно з матрицею на 1,0...1,5 порядки залежно від 34 частоти електричного поля і це пояснюють наявністю переважно непрямих контактів між частками наповнювача.

6. Встановлено суттєве її зростання зі збільшенням вмісту наповнювача, що зумовлено формуванням у полімерній матриці мережі розгалужених електропровідних кластерів із часток сажі, які ще не утворили перколяційний кластер. При цьому в результаті тунелювання утворюється градієнт діелектричної

проникності між матрицею та наповнювачем, де накопичуються протилежні за знаком заряди, тобто по усьому об'єму нанопоповненої системи утворюються велика кількість конденсаторів, які роблять значний вклад у діелектричну проникність композитів.

#### **5. Практичне значення роботи.**

Результати проведених досліджень було використано при створенні нових композиційних матеріалів та впроваджено на судні «Triumph IV» судновласної компанії «Avrey Commerce Ltd» (Сейшельські острови) при його ремонті ТОВ «Сігран» на території Херсонського судноремонтного заводу, що забезпечило підвищення корозійної та гідроабразивної стійкості деталей.

#### **6. Редакційний аналіз.**

Текст дисертації та автореферату викладений літературною мовою, послідовно і доступно, фрази чіткі і завершені, рисунки інформативні, читання формул не викликає труднощів.

#### **7. Відповідність тексту автореферату і дисертації.**

Текст автореферату адекватний змісту, структурі та основним положенням дисертації.

#### **8. Повнота викладення наукових положень, висновків і рекомендацій в опублікованих працях.**

Основні наукові положення, що повністю розкривають зміст та основні результати дисертаційної роботи, висвітлені в 60 наукових працях, включаючи 9 статей у міжнародних журналах, які входять до наукометричних баз даних Scopus та Web of Science), 14 статей у фахових виданнях, 26 тез доповідей на наукових конференціях різного рівня, отримано 11 патентів на корисну модель України.

Конкретний внесок здобувача в роботах, які написані у співавторстві, відображено як у дисертації, так і зазначено в списку наукових публікацій здобувача. Зміст анотації та основних положень дисертації ідентичний.

#### **9. Аналіз основного змісту роботи.**

У вступі обґрунтовано актуальність теми, сформульовано мету, завдання, об'єкт, предмет та методи досліджень, викладено наукову новизну і практичну цінність роботи, а також наведено інші необхідні відомості щодо її загальної характеристики.

У першому розділі розглянуто та наведено необхідні експлуатаційні й технологічні характеристики, якими мають відзначатися полімерні зв'язувачі (матриця), що використовують при виготовленні захисних покриттів багатофункціонального призначення. Проведено аналіз існуючих полімерних матриць різної природи та складу. При цьому встановлено, що раціональним при формуванні багатофункціональних покриттів з поліпшеними діелектричними властивостями є використання реактопластичного зв'язувача на основі епоксидно-діанової смоли ЕД - 20 та твердника ПЕПА.

Проаналізовано основні напрямки підвищення експлуатаційних характеристик матеріалів шляхом хімічної, фізичної та фізико-хімічної модифікації епоксидного зв'язувача, що дозволяє суттєво впливати на структуру композитів та змінювати їх властивості. Обґрунтовано вибір модифікатора та нанонаповнювача для формування композитних матеріалів з поліпшеними діелектричними властивостями.

**Другий розділ** присвячений опису характеристик компонентів зв'язувача, модифікатора та наповнювача. Наведені загальноприйняті методи 4 дослідження адгезійних, фізико-механічних (руйнівні напруження при згинанні, модуль пружності при згинанні, ударна в'язкість, залишкові напруження), теплофізичних (термічний коефіцієнт лінійного розширення, теплостійкість, температура склування), реологічних (середня динамічна в'язкість, уявна енергія активації в'язкої течії, початок гелеутворення) та електрофізичних (електропровідність при змінному та постійному струмі, діелектрична проникність, тангенс кута діелектричних втрат) властивостей композитів. Додатково наведено сучасні методики дослідження структури епоксидних композитів (оптична, електронна мікроскопія, ДТА і ТГА-аналіз).

**У третьому розділі** розглянуто питанням оптимізації вмісту модифікатора 4,4 – сульфонілбіс (4,1 – фенілен) біс (N, N – диетилдитіокарбамату) у епоксидному зв'язувачі для поліпшення його адгезійних та когезійних властивостей. За результатами адгезійних досліджень матеріалів встановлено, що при однаковому вмісті модифікатора ( $q = 0,1$  мас.ч.) кращими властивостями відзначається матриця, сформована шляхом гідродинамічного суміщення компонентів за допомогою ультразвукової обробки, у порівнянні з матрицею, отриманою механічним поєднанням інгредієнтів. Встановлено вплив модифікатора на адгезійні властивості зв'язувача до різних поверхонь металів. Доведено, що для формування матриці з поліпшеними адгезійними властивостями до основи з алюмінієвих сплавів марки Д16 і марки АМг5 оптимальний вміст модифікатора становить  $q = 1,50 \dots 1,75$  мас.ч. Розроблений матеріал відзначається наступними властивостями: адгезійна міцність при відриві матриці від основи з алюмінієвого сплаву марки Д16 –  $\sigma_a = 51,3 \dots 55,5$  МПа, адгезійна міцність при відриві матриці від основи з алюмінієвого сплаву марки АМг5 –  $\sigma_a = 52,7 \dots 54,1$  МПа. Для формування матриці з поліпшеними адгезійними властивостями до сталеві основи марки Ст 3 необхідно в епоксидний олігомер ЕД-20 (100 мас.ч.) вводити модифікатор в кількості  $q = 1,50$  мас.ч. При цьому формується матеріал з наступними властивостями: адгезійна міцність при відриві матриці від основи зі сталі марки Ст 3 –  $\sigma_a = 41,9$  МПа, адгезійна міцність при зсуві 5 (основа – сталь марки Ст 3) –  $\tau = 8,6$  МПа. Додатково встановлено, що при вмісті модифікатора в кількості  $q = 1,5$  мас.ч. суттєво підвищуються фізико-механічні властивості композитів. У такому випадку формується матеріал з наступними властивостями: руйнівні

напруження при згинанні  $\sigma_{зг} = 65$  МПа, модуль пружності при згинанні –  $E = 3,4$  ГПа, ударна в'язкість –  $W = 11,4$  кДж/м<sup>2</sup>. Методом ДТА та ТГА аналізу встановлено температурні діапазони, при яких відбуваються структурні перетворення, що безпосередньо впливають на теплофізичні властивості розроблених матеріалів.

**Четвертий розділ** присвячено розгляду особливості впливу технічного вуглецю (нанодисперсної пігментної сажі) CARBON BLACK марки PowCarbon 2419G з дисперсністю  $24 \pm 2$  нм на реологічні, фізико-механічні, тепло- та діелектричні властивості розроблених композитів. Проаналізовано вплив механічного та гідродинамічного суміщення олігомеру ЕД - 20 з наповнювачем у вигляді нанодисперсної сажі на властивості створених матеріалів. Доведено, що оптимальний вміст часток наносажі ( $q = 1,00$  мас.ч.) в епоксидному зв'язувачі приводить до значного підвищення ударної в'язкості, як на першому, так і на другому етапі ударного навантаження зразків. Максимальне значення навантаження в момент першої стадії руйнування становить  $P' = 1,01$  кН, на другій –  $P'' = 1,83$  кН. Показано, що час поширення тріщин як на першій, так і на другій стадії зменшується відносно матриці на  $\Delta\tau' = 0,019$  і  $\Delta\tau'' = 0,030$  мс відповідно. Паралельно для таких матеріалів встановлені максимальні значення критичної деформації –  $l' = 0,32$  й  $l'' = 0,96$  мм, що в сукупності свідчить про збільшення міцності при ударі розроблених композитів.

На основі експериментальних досліджень теплофізичних властивостей вивчено поведінку сажонаповнених композитів в умовах теплового впливу. Встановлено, що добавка у вигляді нанодисперсної сажі в кількості  $q = 1 \dots 5$  мас.ч істотно збільшує теплостійкість щодо матриці від  $T = 341$  К до  $T = 348 \dots 350$  К.

Встановлено, що частота електричного поля та кількість наповнювача суттєво впливають на електрофізичні властивості досліджуваних систем. Доведено, що зі збільшенням вмісту наповнювача у системі електропровідність експоненційно зростає, при цьому спостерігається перколяційний перехід, а це свідчить про утворення частками наповнювача електропровідної сітки у матриці. При цьому поріг перколяції становить  $\phi_c = 6,9$  мас.ч. Вивчено особливості діелектричної проникності матеріалів. Показано, що діелектрична проникність композитів майже не змінюється у частотному діапазоні  $10^2$ - $10^5$  Гц, що пов'язано зі структурними особливостями часток, які забезпечують існування мінімального градієнту діелектричної проникності між матрицею та наповнювачем.

**У п'ятому розділі** за допомогою математичного планування експерименту оптимізовано склад модифікованих сажонаповнених композитних матеріалів. Наведено результати дослідження фізико-механічних та електрофізичних властивостей отриманих композитів. Це дозволило розробити п'ять варіантів захисних покриттів для їх практичного впровадження. З урахуванням їх

експлуатаційних характеристик здійснено практичне впровадження розроблених матеріалів для підвищення ресурсу роботи транспортних засобів.

#### **Зауваження до роботи:**

1. Від рівномірності розподілення суттєво залежать властивості. Чим забезпечувалося рівномірність розподілення технічного вуглецю у композиційному матеріалі? Яким методом визначали?
2. В роботі при формулюванні завдань досліджень слід було б чіткіше обґрунтувати вибір типів епоксидної смоли (епоксидний діановий олігомер марки ЕД-20) для композиційних матеріалів, які розглядаються в дисертації.
3. У таблиці 3.4. температура склування залежить не лінійно від вмісту модифікатора СФЕК. З чим це пов'язано?
4. Як визначався поріг перколяції  $\phi_c$  у рівнянні 4.2?
5. Рис. 3.12 значення температур  $T$  та  $\Delta T$  на графіках дуже дрібні, що ускладнює їх аналіз;

**Відсутність (наявність) порушення академічної доброчесності.** На підставі вивчення тексту дисертації здобувача та його наукових праць встановлено, що дисертаційне дослідження виконано самостійно, текст роботи не містить плагіату, а дисертація відповідає вимогам академічної доброчесності відповідно до Статті 42 «Академічна доброчесність» Закону України «Про освіту» (від 5 вересня 2017 р.).

#### **Загальний висновок.**

Наведені зауваження не знижують загальної позитивної оцінки дисертаційної роботи і можуть бути враховані у подальшій науковій діяльності автора. Дисертаційна робота Сметанкіна Сергія Олексійовича із урахуванням актуальності вирішених у роботі задач, наукової новизни отриманих результатів і можливості їх широкого практичного використання є закінченим науковим дослідженням, що характеризується внутрішньою цілісністю та містить наукові положення і практичні результати, реалізація яких дозволяє виготовляти композитні матеріали та захисні покриття на їх основі на рівні світових зразків. Робота виконана на високому науковому рівні.

Наведені в роботі наукові положення, технологічні рішення й узагальнюючі висновки повністю висвітлені у фахових наукових виданнях, пройшли апробацію та були схвалені на численних конференціях і семінарах.

Дисертаційна робота Сметанкіна Сергія Олексійовича «Розробка багатифункціональних епоксидних нанокомпозитів з поліпшеними діелектричними властивостями для підвищення експлуатаційних характеристик транспортних засобів» є повністю завершеною науковою роботою, в якій вирішується важлива науково-технічна задача, яка полягає у збільшенні ресурсу роботи технологічного устаткування за рахунок використання розроблених

багатофункціональних епоксидних нанокompозитів з поліпшеними діелектричними властивостями, а також у встановленні закономірностей взаємозв'язку фізико-механічних та теплофізичних властивостей зі структурою матеріалів.

Наведені в роботі наукові положення, технологічні рішення й узагальнюючі висновки повністю висвітлені у фахових наукових виданнях, пройшли апробацію та були схвалені на численних конференціях і семінарах.

За актуальністю, новизною, практичною цінністю, змістом, якістю оформлення, обсягом, структурою, об'ємом публікацій дисертаційна робота «Розробка багатофункціональних епоксидних нанокompозитів з поліпшеними діелектричними властивостями для підвищення експлуатаційних характеристик транспортних засобів» здобувача Сметанкіна Сергія Олексійовича відповідає нормативному змісту та напряду наукового дослідження освітньо-наукової програми Херсонської державної морської академії зі спеціальності 132 – матеріалознавство та вимогам п. 9, 10, 11 «Порядку проведення експерименту з присудження ступеня доктора філософії» (Постанова Кабінету Міністрів України від 06.03.2019 р. № 167), а її автор, Сметанкін Сергій Олексійович, заслуговує на присвоєння наукового ступеня доктора філософії за спеціальністю 132 – матеріалознавство.

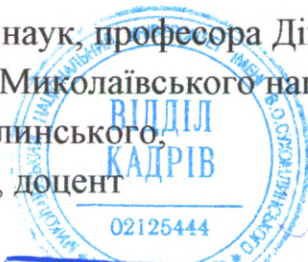
Офіційний опонент:

Доктор технічних наук (за спеціальністю 05.14.06 – Технічна теплофізика та промислова теплоенергетика),  
завідувач кафедри фізики та математики,  
Миколаївського національного університету  
імені В.О. Сухомлинського,  
професор,



Роман ДІНЖОС

Підпис д-р. техн. наук, професора Дінжоса Р.В. засвідчую:  
Учений секретар Миколаївського національного університету  
імені В.О. Сухомлинського,  
канд. філол. наук, доцент



Вікторія ЖЕЛЯЗКОВА

