

Прийняти до
Ради 24.09.20
Вісф

ВІДГУК

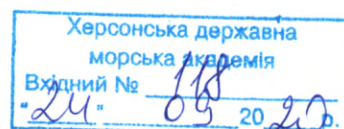
офіційного опонента на дисертаційну роботу

Якущенка Сергія Вікторовича

«Закономірності формування модифікованих епокси-поліефірних композитів для підвищення зносостійкості деталей транспортних засобів», представлену на здобуття наукового ступеня доктора філософії за спеціальністю 275 – Транспортні технології

Кваліфікаційна наукова праця Якущенка С.В., що представлена на захист, надрукована українською мовою і складається з вступу, п'яти розділів, висновків, списку використаних джерел із 202 найменувань і додатків. Повний обсяг дисертації – 237 сторінок, з яких 149 сторінок основного тексту, рисунків – 89, таблиць – 40, список використаних джерел розміщено на 22 сторінках та на 15 сторінках додатки.

Актуальність роботи. Одним з основних видів діяльності річкового та морського транспорту є вантажні перевезення, які не можливо виконувати без плавзасобів у відмінному експлуатаційному стані. Тому до транспортних засобів, які задіяні у вантажоперевезеннях водними шляхами, висувається багато вимог, починаючи від безпеки руху та закінчуючи збереженням вартісного вантажу. Особливо це стосується забезпечення задовільного технічного стану деталей та механізмів плавзасобів, які задіяні у вантажоперевезеннях. Слід зазначити, що на сьогодні технічний стан багатьох суден має занадто короткий ресурс для їх безпечної експлуатації, що є наслідком наявності низки чинників, які впливають на техніко-технічні властивості транспортних засобів та їх надійність, однак не враховуються. Це вимагає додаткових витрат на проведення ремонтних робіт та закупівлю нових деталей, що призводить до витрат матеріалів, які відносяться до вичерпних ресурсів, та, відповідно, фінансових втрат. Одним з можливих варіантів вирішення даної проблеми є застосування композитних матеріалів, які завдяки стійкості до агресивних середовищ та високій адгезійній міцності до основи підвищують тривалість експлуатації вузлів тертя транспортних засобів. При цьому розширення спектру умов експлуатації ставить до композитних матеріалів нові вимоги. Зокрема, композити повинні витримувати ударні навантаження, вплив підвищеної вологості, високих та низьких температур, а також мати підвищені трибологічні властивості. На сьогодні, завдяки високій технологічності та адгезійній здатності до більшості металевих поверхонь, широко застосовують покриття на основі епоксидних та поліефірних смол. Перевагою даних полімерних матеріалів є можливість керовано змінювати властивості за рахунок введення модифікаторів, пластифікаторів, дисперсних або волокнистих наповнювачів різної природи тощо. Водночас суміщення двох смол в одному в'язучому є цікавим і перспективним рішенням, оскільки дозволяє поєднати переваги кожного компоненту окремо в одному матеріалі. Водночас, до недоліків поєднання двох компонентів в одному в'язучому є різниця в об'ємній усадці та в коефіцієнті лінійного термічного розширення, що призводить до



руйнування композиту під дією динамічних навантажень або циклічної зміни температур. Тому, поставлена в роботі задача з розроблення нових епоксиполіефірних композитних матеріалів, яка передбачає визначення сумісності полімерів в матриці, вмісту функціональних добавок та дослідження їх впливу на фізико-механічні, технологічні, хімічні та експлуатаційні властивості, а також дослідження механізмів формування структури, вивчення взаємодії компонентів між собою, має наукове і практичне значення та є актуальною в галузі розробки нових полімеркомпозитних матеріалів для транспортних засобів.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Актуальність наукових досліджень в дисертаційній роботі підтверджується широким переліком науково-дослідних робіт на запит вітчизняних замовників. Автор дисертаційної роботи приймав безпосередню участь у виконанні 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).

Ступінь обґрунтованості наукових положень, висновків і рекомендацій, їх достовірність. В процесі виконання дисертаційної роботи використано класичні та сучасні методи дослідження адгезійної міцності, залишкових напружень, фізико-механічних, теплофізичних і трибологічних властивостей (випробувальна машина 2070 СМТ-1) композитів; метод дослідження питомої площі поверхні наповнювачів (прилад Товарова). Структуру розроблених композитних матеріалів досліджували з використанням сучасних методик спектральних вимірювань (ІЧ-спектрофотометр «IRAffinity-1»), дослідження структури та міжфазової взаємодії методом скануючої електронної мікроскопії (скануючий електронний мікроскоп ZEISS EVO 40XVP; металографічний мікроскоп моделі XJL-17AT з камерою Levenhuk C310 NG (3,2 Mega Pixels)). Статистичну обробку результатів експериментальних досліджень та оптимізацію складу матеріалів виконано з використанням методів комп'ютерної обробки результатів.

Отже, експериментальні результати, наукові положення та висновки, подані в дисертаційній роботі, є достовірними, а їх обґрунтування проведено з необхідною повнотою.

Наукова новизна результатів наукової кваліфікаційної роботи. В роботі вперше розроблено полімерну епоксиполіефірну матрицю з покращеними адгезійними властивостями за вмісту твердників та модифікатора 4,4-метилендіфенілдіізоціанату, яка відрізняється раціональним співвідношенням компонентів, що дозволяє порівняно з вихідною епоксидною матрицею підвищити її адгезійну міцність при відриві.

Вперше встановлено механізм фізико-хімічної взаємодії модифікатора метилендіфенілдіізоціанату з макромолекулами інгредієнтів в'язучого при структуроутворенні епоксиполіефірних матеріалів, який полягає у взаємодії функціональних груп $-NCO$ добавки із залишковими гідроксильними та

третинними аміногрупами епоксидного олігомеру, а також з карбоксильними групами поліефірної смоли, що дозволяє за незначного вмісту модифікатора поліпшити фізико-механічні та теплофізичні властивості матриці.

Обґрунтовано вплив дисперсних часток на процеси структуроутворення матеріалів на межі поділу фаз «полімерна матриця – наповнювач», що дозволяє за рахунок значної питомої площі поверхні добавок та наявності поверхнево-активних груп отримати композитні матеріали з підвищеними показниками фізико-механічних та теплофізичних властивостей.

Практичне значення наукової кваліфікаційної роботи. Практичним результатом дисертаційної роботи є розробка модифікованих епокси-поліефірних композитів, які доцільно використовувати у вигляді матеріалів трибологічного призначення для захисту деталей транспортної техніки.

На основі проведених експериментальних досліджень розроблено нові епокси-поліефірні композитні матеріали й покриття на їх основі з високими показниками експлуатаційних характеристик для захисту технологічного устаткування від зношування.

Розроблений новий композитний матеріал та технологію його формування пройшли апробацію при плановому судноремонті на підприємстві ТОВ «Шипярд1930» для захисту та відновлення елементів допоміжного устаткування суден та на підприємстві «Lakiernictwo Samochodowe» (м. Гнезно, Польща). Теоретичні результати роботи впроваджено у навчальному процесі при підготовці студентів і аспірантів Херсонської державної морської академії.

Завершеність роботи, стиль викладу, публікації. За результатами дисертаційної роботи опубліковано 51 наукову працю: з них 10 статей у фахових виданнях України, 13 статей опубліковано у міжнародних журналах, що входять до наукометричних баз Scopus та Web of Science, 17 тез доповідей на Міжнародних науково-практичних та науково-технічних конференціях, 12 патентів України на корисну модель.

Повнота викладених основних результатів дисертаційної роботи у фахових виданнях відповідає встановленим вимогам до даного виду робіт, а анотація дисертації вірно відображає зміст та основні положення дисертаційної роботи.

Дисертаційна робота написана державною мовою, а поділ на розділи є обґрунтованим і логічним. Тема та зміст дисертації відповідають нормативному змісту та напряму наукового дослідження освітньо-наукової програми Херсонської державної морської академії зі спеціальності 275 – транспортні технології.

Аналіз основного змісту кваліфікаційної наукової роботи. Дисертація Якущенко С.В. складається з анотації, вступу, п'яти розділів, загальних висновків, списку використаних джерел (202 найменування) та додатків. Загальний обсяг роботи складає 237 сторінок, з яких 149 сторінок друкованого тексту, містить 89 рисунків та 40 таблиць, що повністю відповідає вимогам до обсягів кваліфікаційної роботи на здобуття наукового ступеня доктора філософії.

У вступі обґрунтовано актуальність теми дослідження, встановлено зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами, визначено мету і завдання досліджень, вказано об'єкт та предмет дослідження, подано експериментальні та теоретичні методи досліджень механічних, теплофізичних та експлуатаційних

властивостей, а також структури розроблених епокси-поліефірних композитних матеріалів для формування захисних покриттів на їх основі, визначено наукову новизну і практичне значення роботи. Визначено особистий внесок автора, подано результати апробації і публікації матеріалів за результатами експериментальних досліджень, подано зміст і визначено об'єм роботи.

В першому розділі розкрито доцільність застосування епоксидних та поліефірних смол у вигляді в'язучих з метою формування композитних матеріалів для наземних та водних транспортних засобів. Висока технологічність епоксидних та поліефірних смол дозволяє проводити модифікацію структури полімерних композитів, що зумовлює підвищення їх фізико-механічних та експлуатаційних характеристик. Відповідно використання даних полімерних композитів є економічно доцільним завдяки їх підвищеній довговічності та зменшення витрат на проведення ремонтних робіт.

У розділі подано детальну характеристику епоксидних, поліефірних смол, вказано їх переваги та недоліки, що визначає широкий спектр областей застосування епокси-поліефірних матеріалів для виготовлення захисту деталей вузлів тертя транспортних засобів, будівельних конструкцій, машин та механізмів, які експлуатуються в складних умовах за динамічного або статичного впливу механічних навантажень, теплових полів, абразивного впливу, агресивних середовищ. Подано переваги поєднання епоксидних та поліефірних смол в одній матриці.

Розглянуто широкоживані традиційні матеріали, які використовують у фрикційних вузлах та полімерні композитні матеріали, які застосовують для виготовлення та ремонту вузлів тертя засобів транспорту. Показано переваги та недоліки металевих та полімерних композитних підшипників ковзання, описано їх робочі характеристики та основні несправності, які виникають при їх експлуатації.

Подано напрямки підвищення експлуатаційних властивостей деталей вузлів тертя, виготовлених на основі композитних матеріалів. Розглянуто основні напрямки модифікування полімерних матриць. Обґрунтовано доцільність введення до складу полімерної матриці наповнювачів, модифікаторів для поліпшення трибологічних властивостей композитів.

В другому розділі обґрунтовано доцільність вибору компонентів в'язучого, модифікатора і наповнювачів для композитних матеріалів. Наведено методи дослідження структури та міжфазової взаємодії розроблених композитних матеріалів (оптична мікроскопія, ІЧ- спектроскопія, електронна скануюча спектроскопія, дослідження активності поверхні наповнювачів). Наведено методики дослідження адгезійної міцності, залишкових напружень у композитному матеріалі, фізико-механічних, теплофізичних, трибологічних властивостей, а також метод дослідження питомої площі поверхні наповнювачів. Наведено, що експериментальні випробування експлуатаційних характеристик матеріалів проводили в лабораторних і виробничих умовах.

В третьому розділі проведено оптимізацію вмісту поліефірного компоненту в епоксидному в'язучому та модифікатору метилендіфенілдіізоціанату для поліпшення адгезійних та когезійних властивостей. Наведені результати дослідження адгезійних, фізико-механічних та теплофізичних досліджень епокси-

поліефірних матриць та встановлено, що за вмісту 80 мас.ч. поліефірної смоли епоксидна матриця характеризується підвищеними адгезійними властивостями, а за вмісту 10 мас.ч. поліефіру – підвищеними когезійними властивостями. Доведено, що модифікатор метилендіфенілдіізоціанат впливає на структуроутворення епокси-поліефірного полімеру. Встановлено, що для формування полімерного матеріалу з поліпшеними адгезійними властивостями слід використовувати матрицю наступного складу: епоксидний олігомер (100 мас.ч.), поліефірна смола (80 мас.ч.), твердник для епоксидної смоли (10 мас.ч.), твердник для поліефірної смоли (1,5 мас.ч.), модифікатор (0,25 мас.ч.). Доведено, що для формування композитного матеріалу з поліпшеними фізико-механічними та теплофізичними властивостями слід використовувати матрицю наступного складу: епоксидний олігомер (100 мас.ч.), поліефірна смола (10 мас.ч.), твердник для епоксидної смоли (10 мас.ч.), твердник для поліефірної смоли (1,5 мас.ч.), модифікатор (0,25 мас.ч.).

Четвертий розділ містить результати комплексних досліджень впливу ультрафіолетового опромінення на властивості епокси-поліефірних композитів. Встановлено, що максимальними показниками досліджуваних властивостей характеризується композит за тривалості опромінення $\tau_0 = 5$ хв та довжини хвилі опромінення 365 нм. Розглянуто особливості активності та морфології поверхні наповнювачів. Для цього визначено питому площу поверхні добавок. Наведено результати ІЧ-спектрального аналізу слюди, h-BN, CuO, WS₂, який дозволив оцінити активність поверхні досліджуваних матеріалів. Визначено, що всі досліджувані порошкоподібні наповнювачі характеризуються значною інтенсивністю смуг поглинання, таких як O–H, C=O, C–H, -CH₂-, NH₂ групи. За результатами дослідження фізико-механічних та теплофізичних властивостей встановлено оптимальні співвідношення порошкоподібних наповнювачів: 30 мас.ч. (слюда), 60 мас.ч. (CuO), 60 мас.ч. (h-BN) та 5 мас.ч. (WS₂) відповідно. Застосовано математичне планування експерименту з використанням ортогонального центрального композиційного планування, що дозволило оптимізувати склад бідисперсного двокомпонентного наповнювача у епокси-поліефірному в'язучому для формування композитних матеріалів.

В **п'ятому** розділі наведено результати дослідження трибологічних властивостей та стійкості до ударних навантажень епокси-поліефірних композитів при експлуатації у різних агресивних середовищах. Експериментально встановлено трибологічні властивості композиту за вмісту слюди і CuO та показано доцільність його експлуатації при сухому терті, в умовах впливу агресивного середовища морської води та мастильному середовищі. Аналіз мікроструктури поверхні тертя композитів методом скануючої електронної мікроскопії дозволив встановити елементний склад поверхонь композитних матеріалів за допомогою рентгенівського мікроаналізу. При аналізі поверхонь тертя виявлено, що наповнювач купрум (II) оксид розташований в приповерхневому шарі і не вступає в процес тертя на початковому етапі припрацювання матеріалу. Підтверджено, що система є гетерогенною, дисперсні наповнювачі рівномірно розподілені в об'ємі матриці. Наявні процеси руйнування і виділення матеріалу з поверхні тертя не розміщені безпосередньо навколо дисперсних часток, що свідчить про достатньо високу міцність зчеплення часток з

макромолекулами матриці згідно з молекулярною теорією адгезії. Доведено, що кожна з досліджуваних поверхонь тертя формується внаслідок окремої контактної взаємодії мікрорівнів робочої пари, що підтверджено зміною співвідношення атомів на поверхні до і після випробування та наявністю часток Fe (0,71 %). Експериментально встановлено, що витримування композитного матеріалу за вмісту $q = 60$ мас.ч. гексагонального нітриду бору та $q = 20$ мас.ч. слюди упродовж 30 діб в агресивних середовищах таких, як масляне середовище, морська вода, річкова вода, бензин та лужне середовище (NaOH (50%)), суттєво не впливає на здатність чинити опір ударним навантаженням. Визначено, що композитний матеріал за такого вмісту наповнювачів характеризується зниженою адсорбцією середовища на поверхні матеріалу: зразки, які витримували на повітрі – $\Delta m = 0,12$ %, в масляному середовищі – $\Delta m = 0,09$ %, середовищі морської води – $\Delta m = 0,20$ %, річкової води – $\Delta m = 0,23$ %, бензину – $\Delta m = 0,11$ %, NaOH (50%) – $\Delta m = 0,07$ %. На основі експериментальних досліджень адгезійних, фізико-механічних, теплофізичних властивостей, зносостійкості та статистичної обробки результатів дослідження розроблено 2 варіанти композитних матеріалів та захисних покриттів на їх основі для практичного впровадження.

Наведено технологію приготування композицій, яка полягає в підготовці поверхні методом піскоструминної обробки та очищувачем/знежирювачем; приготуванні незалежно композицій для адгезійного і функціонального шарів; ультрафіолетовій обробці функціонального шару; нанесенні адгезійного шару; нанесенні функціонального шару (формування деталі у формі); полімеризації композитних матеріалів, температурно-часові режими якої наведено при описі технології зшивання епоксидно-поліефірної матриці.

Зауваження до кваліфікаційної наукової роботи.

1. Як вже було зазначено вище, робота написана державною мовою, однак специфічний характер написання тексту автором ускладнює його сприйняття.

2. З графіків, які наведені в дисертаційній роботі, що відображають результати дослідження адгезійних, фізико-механічних, теплофізичних властивостей, не зрозуміло, якого підвищення досліджуваних властивостей було досягнуто на кожному окремому етапі дослідження.

3. В технологічному процесі формування композиції зазначено, що розроблений матеріал доцільно використовувати як захисне покриття, однак не вказано спосіб нанесення матеріалу на підготовлену поверхню.

4. У тексті дисертації використовується термін «оптимальний», але не зрозуміло, які критерії оптимальності використовували, наприклад, у тексті (с. 85) «...оптимальна концентрація твердника у поліефірному зв'язувачі становить $q = 1,5$ мас.ч.».

5. Здобувач правомірно, з відповідним посиланням на літературне джерело, стверджує, що форма частинок наповнювача має значний вплив на теплофізичні характеристики полімерних композитів, зокрема теплове розширення (с. 140) та усадку (с. 142), чим пояснює різницю у відповідних характеристиках для своїх композитів, наповнених слюдою-мусковітом, h-BN та CuO. Однак характер цього впливу розкрито недостатньо, особливо з огляду на відмінність у характеристиках (густину та питому площу поверхні) самих наповнювачів (с. 163).

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. Зазначені зауваження ніякою мірою не знижують значущість представленої наукової кваліфікаційної праці.

Дисертаційна робота Якущенка Сергія Вікторовича «Закономірності формування модифікованих епокси-поліефірних композитів для підвищення зносостійкості деталей транспортних засобів» є завершеною науковою працею в галузі транспортних технологій, що стосується розробки епокси-поліефірних композитних матеріалів для відновлення вузлів тертя деталей транспортних засобів, які працюють в умовах впливу агресивних середовищ. В роботі розкрито механізми та характер взаємодії компонентів з утворенням структури полімерної сітки та хімічних зв'язків між фазовими складовими, досліджено властивості розроблених епокси-поліефірних композитних матеріалів. Результати дисертації достатньо апробовані. Анотація дисертації вірно відображає її основні положення.

Отже, вважаю, що за актуальністю, науковою новизною, практичною цінністю, обґрунтованістю наукових результатів, обсягом проведених експериментальних досліджень дисертаційна робота Якущенка Сергія Вікторовича «Закономірності формування модифікованих епокси-поліефірних композитів для підвищення зносостійкості деталей транспортних засобів» відповідає нормативному змісту та напрямку наукового дослідження освітньо-наукової програми Херсонської державної морської академії зі спеціальності 275–транспортні технології та вимогам пп. 9, 10, 11 «Порядку проведення експерименту з присудження ступеня доктора філософії» (Постанова Кабінету Міністрів України від 06.03.2019 р. № 167), а її автор, Якущенко Сергій Вікторович, заслуговує на присвоєння наукового ступеня доктора філософії за спеціальністю 275 – транспортні технології.

Офіційний опонент:

доктор технічних наук (спеціальність 05.03.06 – Зварювання та споріднені процеси і технології), старший дослідник, Лауреат Державної премії України в галузі науки і техніки, завідувач відділу №80 «Зварювання пластмас» Інституту електрозварювання ім. Є.О. Патона Національної академії наук України


М.В.ЮРЖЕНКО

Підпис д-р. техн. наук, старш. дослідн. Юрженка М.В. засвідчую:
Учений секретар Інституту електрозварювання ім.
Є.О. Патона Національної академії наук України


І.М. Ключков