

## ВІДГУК

офіційного опонента

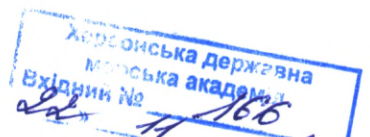
на дисертаційну роботу Кулініча В'ячеслава Геннадійовича  
«Розробка модифікованих полімерних композитних матеріалів  
для ремонту і підвищення надійності деталей засобів транспорту»,  
подану на здобуття наукового ступеня доктора філософії  
за спеціальністю 275 Транспортні технології  
Технічні науки (27 - Транспорт)

Дисертація складається зі вступу, п'ятих розділів, висновків, списку використаних джерел і додатків. Роботу викладено на 162 сторінках тексту, дисертація містить 67 рисунків, 54 таблиці, перелік літератури (171 джерело) та 2 додатки. Загальний обсяг дисертації – 253 сторінки. Після ознайомлення з роботою слід відзначити:

### 1. Актуальність теми дисертації.

Однією з найсуттєвіших ознак сучасного індустріального стану є загальна і всебічна глобалізація, яка охоплює усі без винятку грані життя і супроводжується насамперед суттєвою інтенсифікацією транспортної логістики і машинобудування. Невпинно зростає обсяг перевезень, навантаження на транспортні засоби, на технологічне обладнання. Незадовільний стан довілля посилює екологічний тиск на водні й наземні види транспорту. Тому дедалі суворішими стають вимоги щодо поліпшення показників ресурсозбереження агрегатів транспортних засобів, скорочення термінів ремонтних робіт і збільшення тривалості міжремонтних періодів. Традиційні машинобудівні матеріали – метали й металеві сплави – потребують заміни сучасними матеріалами зі складним комплексом властивостей, часто суперечливих: такі матеріали мають бути міцними і водночас легкими, надійними, здатними до тривалої експлуатації і такими, що не потребують складної технологічної підготовки при формуванні, хімічно й термічно стабільними, а також інертними до навколишнього середовища. Значною мірою цим умовам відповідають полімери й полімерні композити. Розроблення нових високомолекулярних сполук потребує чималих зусиль і фінансових вкладень; до того ж у наш час гостро стоїть питання сировинної бази. Тож загальноновизнаним є факт, що набагато доцільніше спрямувати зусилля науковців і технологів у бік вдосконалення вже відомих полімерних матеріалів і композитів, на оптимізацію їх складу з метою надання їм заданого комплексу прогнозованих властивостей.

Дисертаційна робота В.Г. Кулініча присвячена науково-технологічному завданню підвищення корозійної стійкості деталей транспортних засобів шляхом модифікування епоксидних покриттів з метою надання їм поліпшених захисних властивостей. З огляду на стан наукової проблеми ця робота є **безумовно важливою й актуальною.**



Важливість теоретичних та практичних досліджень В.Г. Кулініча підтверджується тим, що їх проведено у рамках держбюджетних тем Херсонської державної морської академії, у яких здобувач брав участь як виконавець: «Створення епоксидних нанокompозитних матеріалів із підвищеними експлуатаційними характеристиками» (№ д.р. 0117U002177), «Дослідження і розробка нових матеріалів і технологій для експлуатації та ремонту засобів транспорту» (№ д/р 0117U000443), а також науково-технічної розробки «Розробка епоксидних нанокompозитів для збільшення ресурсу роботи засобів морського, річкового транспорту і військової техніки» (№ д/р 0120U101567).

## **2. Ступінь обґрунтованості наукових положень, висновків і рекомендацій.**

Достовірність і ступінь обґрунтованості одержаних результатів не викликає сумніву. Висновки, викладені в дисертаційній роботі, ґрунтуються на значному експериментальному матеріалі, який одержано з використанням сучасних технологій. Зокрема застосовано сучасні методики спектральних вимірювань (ІЧ-спектрофотометр «IRAffinity-1»), сканувальної електронної мікроскопії (металографічний мікроскоп моделі XJL-17AT з камерою Levenhuk C310 NG 3,2 Mega Pixels); відомі методи дослідження адгезійної міцності, залишкових напружень, фізико-механічних, теплофізичних властивостей композитів, енергії активації термічної деструкції. Для оптимізації концентрації модифікаторів і вмісту наповнювачів застосовано методи комп'ютерної та статистичної обробки результатів.

Основні результати досліджень **апробовано** на численних українських і міжнародних конференціях: VIII Міжнародна науково-технічна конференція «Суднова енергетика: стан та проблеми» (Миколаїв, 2017); Міжнародна науково-технічна конференція «Транспорт: механічна інженерія, експлуатація, матеріалознавство» (Херсон, 2017); X Міжнародна науково-практична конференція «Сучасні інформаційні та інноваційні технології на транспорті» (Херсон, 2018); IV Міжнародна науково-практична конференція «Сучасні технології промислового комплексу: базові процесні інновації» (Херсон, 2018); 10th International Conference: Advanced Materials and Technologies (Ninghai, 2018); Международная научная конференция, приуроченная к 70-летию доктора физико-математических наук, профессора Рамазанова Мурата Ибраевича «Теоретические и прикладные вопросы математики, механики и информатики» (Караганда, 2019 г.); Міжнародна наукова конференція «Іван Пулюй: життя в ім'я науки та України» (Тернопіль, 2020 р.); VI Міжнародна науково-практична конференція «Сучасні технології промислового комплексу» (Херсон, 2020).

**Публікації.** За результатами виконаних досліджень опубліковано 28 наукових праць: 8 статей у фахових виданнях, з яких 3 включено до міжнародних баз даних Scopus та Web of Science, 10 тез доповідей на вітчизняних, міжнародних конференціях і симпозиумах та одна монографія. За матеріалами дисертаційної роботи отримано 9 патентів України на корисну модель.

**3. Наукова новизна отриманих результатів дисертаційної роботи** полягає у встановленні закономірностей підвищення корозійної стійкості деталей засобів транспорту залежно від способу формування захисних антикорозійних покриттів і в розробці математичної моделі оптимізації вмісту компонентів при формуванні захисних антикорозійних покриттів, де основними критеріями оптимізації є руйнівні напруження при згинанні та теплостійкість. Вперше досягнуто синергетичного ефекту в поліпшенні антикорозійних властивостей захисних покриттів внаслідок удосконалення методу формування захисних матеріалів, який відрізняється від відомих можливістю контролю й регулювання процесів взаємодії компонентів епоксидного полімеру.

**4. У практичному значенні дисертаційної роботи** слід підкреслити, що автор запропонував модифікований композитний матеріал для підвищення корозійної стійкості захисних покриттів порівняно з відомими аналогами. Розроблені полімерні композитні матеріали впроваджено на підприємстві ПП «Інтелектуальні морські технології» (м. Миколаїв), в результаті підвищено показники руйнівних напружень при згинанні в 2,0...3,3 рази, а характеристики корозійної стійкості збільшено до 1,6 % порівняно з традиційними покриттями. Ефективність підтверджено відповідними актами впровадження. Додатково результати роботи використовуються при підготовці студентів і аспірантів Херсонської державної морської академії.

#### **5. Рекомендації щодо використання результатів роботи.**

У дисертації В.Г. Кулініча запропоновано новий метод збільшення міжремонтного ресурсу шляхом формування модифікованої епоксидної матриці з поліпшеними фізико-механічними й теплофізичними властивостями для підвищення надійності деталей засобів транспорту.

Рекомендую розширити спектр застосування розробленого матеріалу і покриттів на його основі в інших галузях машинобудування, у будівельній індустрії, в хімічній промисловості, при виробництві механізмів і пристроїв для роботи в агресивних середовищах.

**6. Повнота викладу результатів в опублікованих працях.** За результатами виконаних досліджень опубліковано 28 наукових праць: 8 статей у фахових виданнях, з яких 3 включено до міжнародних баз даних Scopus та Web of Science, 10 тез доповідей на вітчизняних, міжнародних конференціях і симпозіумах та одна монографія. За матеріалами дисертаційної роботи отримано 9 патентів України на корисну модель.

Конкретний внесок здобувача в публікаціях, що написані у співавторстві, наведено в дисертації.

**7. Відсутність (наявність) порушення академічної доброчесності.** На підставі вивчення тексту дисертації здобувача та його наукових праць встановлено, що дисертаційна робота виконана самостійно, текст роботи не містить плагіату, а дисертація відповідає вимогам академічної доброчесності відповідно до статті 42 Закону України «Про освіту».

**8. Оцінка змісту дисертації.** Дисертація складається зі вступу, п'ятих розділів, висновків, списку використаних джерел та додатків.

У вступі викладено суть наукової проблеми, якій присвячена робота, обґрунтовано актуальність теми, сформульовано мету, основні завдання дослідження, наукову новизну та практичне значення одержаних результатів, наведено інформацію про апробацію отриманих результатів, подано дані про структуру дисертації.

У першому розділі автор традиційно здійснює огляд літературних джерел, присвячених досліджуваній проблемі. Наведено загальні відомості про полімери, описано способи їх отримання і модифікації. Обґрунтовано доцільність використання поліепоксидних композитів завдяки їхнім високим експлуатаційним характеристикам і широкому спектру корисних властивостей, що дає змогу підвищити надійність засобів транспорту, а також вельми доречно сформульовано за ГОСТом термін «надійність».

Великий вибір відомих епоксидних смол, твердників і модифікаторів дає змогу формувати полімерні матеріали з прогнозованим комплексом властивостей. Описано полімерні композити з наповнювачами різної природи, обґрунтовано залучення у вигляді наповнювачів відпрацьованих полімерних матеріалів, економічний та екологічний аспекти такого підходу.

У другому розділі наведено характеристики об'єктів дослідження, описано їх хімічну будову, перелічено методи вивчення фізико-механічних, теплофізичних властивостей композитів, їх корозійної стійкості. Запропоновано модель оптимізації складу композитів методом математичного планування експерименту.

Третій розділ присвячено аналізу впливу модифікаторів на адгезійні, фізико-механічні й теплофізичні властивості епоксидних композитів. На підставі даних ТГА оцінено стійкість досліджуваних матеріалів до термо-окиснювальної деструкції і обчислено енергію активації цього процесу. Автор обґрунтовує вибір класу модифікаторів тим, що обрані аміновмісні сполуки здатні до хімічної та фізичної міжфазової взаємодії з епоксидним олігомером при структуроутворенні; це забезпечує формування матеріалів з високим вмістом гель-фракції і сприяє поліпшенню показників адгезійної і когезійної міцності. Встановлено, що модифікатор 4,4-діамінодифенілметан (ДАФМ) забезпечує високі показники адгезійної міцності при зсуві, натомість суттєво знижує відповідні значення для відривної деформації. Отже, його доцільно використовувати в умовах захисту устаткування, яке експлуатують під впливом дотичних навантажень. Виявлено, що добавки ДАФМ дають змогу підвищити температуру склування і

теплостійкість композитів, знизити величину температурного коефіцієнта лінійного розширення. На підставі комплексного аналізу змін встановлено оптимальний вміст ДАФМ – 1,50 мас.ч. При використанні хлорвмісного модифікатора 3,3-дихлор-4,4-діамінодифенілметану (ДХДАФМ) суттєвого поліпшення адгезійних властивостей композитів не виявлено. Водночас їхні теплофізичні показники зростають, а оптимальним є вміст ДХДАФМ – 1,25 мас.ч.

У четвертому розділі автор проаналізував вплив наповнювача (вторинного полістиролу «Оазис» – ПО) на адгезійні, фізико-хімічні й теплофізичні характеристики досліджуваних композитів, сформованих під дією ультразвукового поля й за відсутності УЗ-обробки. Отримано показники енергії активації термоокиснювальної деструкції композитів (вихідних і УЗ-модифікованих) для різного вмісту наповнювача. Виявлено, що адгезійна міцність на відрив різко зростає за вмісту 0,08 мас.ч. ПО в композиті, що робить такий матеріал придатним для експлуатації в умовах дії нормальних навантажень. Причиною такого явища автор вважає активацію процесів взаємодії бічних груп і сегментів епоксидного олігомеру з металевою основою та центрами на поверхні дисперсного наповнювача. УЗ-обробка складових (на підготовчій стадії, до початку тверднення) дає змогу знизити вміст добавки, досягаючи оптимальних адгезійних властивостей композитів із 0,02–0,06 мас.ч. ПО. Вони відзначаються й кращими теплофізичними характеристиками, що можна пояснити меншим вмістом повітря за рахунок ефективнішого змішування композицій, що приведе до поліпшення когезійних властивостей розроблених епоксикомпозитів.

П'ятий розділ містить результати дослідження епоксикомпозитів, що містять дисперсний наповнювач ПО і модифікатори ДАФМ і ДХДАФМ. На підставі аналізу даних, наведених у розділах 3 і 4, розроблено оптимальний склад КМ. Методом ІЧ-спектроскопії доведено взаємодію на молекулярному рівні функціональних груп модифікаторів, епоксидного олігомеру й наповнювача при формуванні структури матеріалів; виявлено чіткий збіг тенденції зміни когезійних властивостей КМ з характеристиками смуг поглинання. Описано математичний апарат, яким користувався автор для оптимізації вмісту інгредієнтів. Один із найважливіших експлуатаційних показників – корозійна стійкість в агресивних середовищах. Досліджувані композити порівнювали з вихідною поліепоксидною матрицею та відомими антикорозійними матеріалами, до складу яких входять полімерна шихта й суміш синтетичних і рослинних волокон. Показано, що розроблені в дисертаційній роботі КМ перевищують за цим показником відомі матеріали навіть у найбільш агресивному для цього класу сполук середовищі – у морській воді. Отже, безумовно виправданим є застосування їх для ремонту і підвищення надійності засобів водного транспорту. У цьому ж розділі наведено технологічну схему формування захисних покриттів.

Висновки підсумовують аналіз результатів, отриманих при виконанні дисертаційних досліджень.

Загалом текст дисертації логічно структурований, містить достатню кількість якісно оформленого ілюстративного матеріалу.

### 9. Зауваження до дисертації:

1. «Мета роботи – підвищити надійність і ресурс роботи засобів річкового та морського транспорту шляхом підвищення корозійної стійкості захисних покриттів внаслідок встановлення закономірностей формування їх структури і властивостей» У наведеному формулюванні неправильно розставлено пріоритети. Метою будь-якої наукової роботи є передусім накопичення знань, тобто в даному разі «встановлення закономірностей формування їх структури і властивостей», а вже на базі отриманих знань можна вирішувати актуальні прикладні завдання.
2. В роботі у літературному огляді стану наукової проблеми в даному напрямі дослідження доцільно було б глибше провести аналіз структури і властивостей подібних відомих матеріалів, впливу різних модифікаторів і наповнювачів на структуру і властивості епоксидного полімеру з метою формування нових або удосконалення існуючих захисних полімерних покриттів із функціональними властивостями. Підпункти літературного огляду мають дуже загальні назви, зокрема п. 1.1. «Загальний огляд структури і властивостей полімерів».
3. В меті роботи і далі по тексту вжито термін „структура“. Зокрема: С. 60. «Дослідження структури зламу КМ проводили на металографічному мікроскопі (на всіх мікрофотографіях відсутні розміри шкали)»; с. 96. п.5. «Спостерігали явно виражене гіллясте розгалуження структури матеріалу, яке полягає у формуванні вектора тріщин з глибокими лініями сколювання»; п. 6. «Наявність продовгуватих клиновидних структур із плавними лініями переходу та явно вираженими заглибленнями на поверхні зразків..., вказує на однорідність характеру руйнування та добре зшити структуру полімеру»; п. 8. «З’являється голчаста структура...»; с. 134. «Методом оптичної мікроскопії досліджено топологію зламу композитів. Максимально впорядковану структуру спостерігали у матеріалах із концентрацією модифікатора 1,25 мас.ч.» Насправді структура досліджуваних матеріалів може бути лише **аморфною** або **аморфно-кристалічною**. Чи є загальноживаними терміни «гілляста розгалужена структура», «продовгувата клиновидна», «голчаста» тощо? У наведених фрагментах ідеться, очевидно, про **морфологію** досліджуваних матеріалів при використанні оптичного мікроскопа.
4. Автор не достатньо коментує причини нелінійного впливу модифікаторів на властивості поліепоксидної матриці, зокрема динаміку погіршення адгезійних показників за мінімального вмісту хлорвмісної добавки.
5. На жаль, автор не сказав нічого про геометрію й розмір частинок наповнювача ПО.

6. «Проведено аналіз релаксаційних переходів у модифікованих епоксикомпозитах. Додатково проаналізовано рухливість незалежних кінетичних елементів макромолекул та сегментів у модифікованому епоксидному зв'язувачі» – якими методами? «При зростанні температури рухливість сегментів і бокових груп макромолекул епоксидного зв'язувача збільшується синхронно зі швидкістю переходу з нерівноважного стану у рівноважний» – з побудови речення випливає, що це паралельні процеси. Насправді перехід у рівноважний стан є наслідком руху сегментів і бічних груп макроланцюга (причина).

7. Місцями текст дисертації потребує доопрацювання:

- За яким принципом складено перелік умовних скорочень? Зазвичай дотримуються алфавітної послідовності.
- Часто недоречно вжито термін «структура»: «У склоподібному стані структура полімеру залишається твердою»; «структура зламу» – морфологія поверхні зламу.
- Трапляються прикрі мовні помилки: неправильно вжиті слова «позаяк» і «виокремлюються», «у якості», «з'єднання» – сполуки, «протікання реакції» – перебіг, «частки» – частинки, «гомеопатичний вміст» – належить до медичних термінів (до того ж вміст 2 мас.ч. у полімерних композитах відносять до розряду середніх складів).
- «Зміну стану полімеру із високоеластичного або в'язкотекучого у склоподібний називають склуванням і характеризується температурою склування?»
- С. 50. «В розділі приведено методи, використані для вивчення структури сформованих матеріалів (термогравіметричний, диференційно-термічний аналіз)»? С. 59. «Дослідження впливу вмісту модифікаторів та наповнювача на зміну структури КМ за підвищених температур проводили методом ТГА та ДТА».
- С.51. «Структурна формула». Правильно – хімічна будова. гр/моль правильно г/моль.
- В розділі 2 охарактеризовано матеріали й методи, але не наведені методики приготування досліджуваних серій зразків.
- Зайве після кожного підпункту наводити висновки.
- «Електричної сітки міцності полімеру»; «розчини натрію» (очевидно йдеться про розчин хлориду натрію для моделювання впливу морської води); «між-молекулярний розподіл просторової сітки зв'язувача».

Вважаю, що наведені недоліки не є принциповими і не впливають на загальну позитивну оцінку роботи, а також на теоретичну та практичну значущість одержаних результатів.

## 10. **Заключна оцінка дисертаційної роботи.**

Дисертаційна робота на тему «Розробка модифікованих полімерних композитних матеріалів для ремонту і підвищення надійності деталей засобів транспорту» є закінченою науковою працею та за актуальністю, науковою новизною, практичною значущістю відповідає нормативному змісту і напрямку наукового дослідження освітньо-наукової програми Херсонської державної морської академії зі спеціальності 275 Транспортні технології, галузь знань 27 Транспорт та вимогам пункту 10 Тимчасового порядку присудження ступеня доктора філософії, затвердженого постановою Кабінету Міністрів України від 09 червня 2021 року № 608 та Вимогам до оформлення дисертації, затвердженими наказом МОН України від 12.01.2017 р. № 40, які ставлять до дисертаційних робіт на здобуття ступеня доктора філософії, а її автор, Кулініч В'ячеслав Геннадійович, заслуговує на присвоєння наукового ступеня доктора філософії за спеціальністю 275 Транспортні технології, галузь знань 27 Транспорт.

Офіційний опонент –  
старший науковий співробітник  
відділу модифікації полімерів  
Інституту хімії високомолекулярних сполук  
Національної академії наук України,  
доктор хім. наук, старший дослідник

Валерій ДЕМЧЕНКО

Підпис Демченка В.Л. засвідчую.  
Вчений секретар ІХВС НАН України,



Віра БУДЗІНСЬКА