

## Відгук

офіційного опонента на дисертацію

**Возняка Юрія Васильовича** «Структурна самоорганізація полімерних матеріалів різної архітектури, індукована інтенсивною пластичною деформацією», представленій на здобуття наукового ступеня доктора фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.19- фізика полімерів

Дисертація присвячена дослідженню процесів модифікації полімерів різної хімічної будові методом твердофазної екструзії. Автор всебічно розглянув перебудову структурної організації полімерів та полімерних композитів під дією різних видів твердофазної екструзії, таких як рівноканальна багатокутова екструзія, гвинтова екструзія та плоска гвинтова екструзія, які забезпечують наявність процесів інтенсивної пластичної деформації (ІПД) в досліджуваних об'єктах. Ці дослідження показали можливість суттєвої багаторівневої перебудови кристалічної та аморфної фази полімерів під дією ІПД і, як наслідок, значне підвищення фізико-механічних характеристик полімерних матеріалів.

### Актуальність дисертаційної роботи.

Твердофазна екструзія є досить новим методом модифікації полімерів, яка реалізується шляхом індукування процесів багаторівневих структурних перебудов в полімерних матеріалах різної природи. Сутність цього методу полягає в багаторазовій інтенсивній пластичній деформації оброблюваних матеріалів при дії зсувних зусиль, і він може бути застосований, в основному, до матеріалів, що пластично деформуються. Для досягнення великих деформацій загалом використовуються рівноканальна кутова екструзія, крутіння під високим тиском, прокатка. Інтенсивна пластична деформація широко застосовується для формування наноструктурних станів в металах. У разі полімерів використання ІПД обмежено методами

рівноканальної кутової екструзії та крутіння під високим тиском. Однак, у разі крутіння під тиском, його практичні можливості обмежені невеликим об'ємом матеріалу, який можна оброблювати. Ефективність рівноканальної кутової екструзії при модифікації мікроструктури полімерів обмежується двома факторами: викривленням заготовок після кожного проходу і складністю підтримання стабільної температури заготовки протягом усього періоду процесу. Це звужує можливості впливу маршрутів та параметрів процесу пластичної деформації на багаторівневі структурні перебудови під дією ІПД. Розвинуті автором методи рівноканальної багатокутової екструзії (РКБКЕ) та гвинтової екструзії (ГЕ) є вільними від вказаних недоліків і дозволили проводити глибоку перебудову структури кристалічних та аморфних полімерів, що дало можливість отримати полімерні матеріали з набагато вищими характеристиками, ніж вихідні. Це дозволяє підійти до створення багатофункціональних матеріалів, що мають одночасно високі, часто складно поєднані, механічні, фізичні та різноманітні функціональні характеристики. Все вищесказане підтверджує актуальність дисертації як в науковому, так і прикладному плані.

#### Структура дисертації

Структура дисертації є традиційною, дисертація складається зі вступу, 7 розділів, основних висновків, списку використаної літератури та додатку. Об'єм дисертації складає 349 сторінок, робота містить 50 таблиць, 89 рисунків та 306 посилань на роботи вітчизняних і зарубіжних авторів.

#### Аналіз змісту дисертаційної роботи

У вступі обґрунтовано актуальність теми дисертації та її новизну, сформульовано мету та завдання дослідження, визначено об'єкт, предмет дослідження, методи досліджень, та викладено практичне значення одержаних результатів.

Перший розділ дисертації являє собою огляд світової наукової літератури з методів твердофазної екструзії. Проведено критичний аналіз

існуючих методів твердофазної екструзії та індукованої в процесі екструзії ІПД. Розглянуто особливості реалізації цих методів, детально описано перетворення структури та викликані нею зміни фізико-механічних властивостей різних типів полімерів. Слід сказати, що огляд є досить великим за розміром (69 стор.) та містить велику кількість цитованої літератури (179 посилань). Огляд є дуже інформативним і змістовним, розглянуто дію ІПД на широкий клас полімерів різної хімічної природи, як кристалічних, так і аморфних. Він дає повне уявлення про рівень існуючих досліджень в цій області та проблеми, як потребують досліджень. Розділ закінчується формулюванням наукових завдань, які вирішуються в даній роботі.

В другому розділі представлено характеристики матеріалів та опис методів формування і дослідження зразків. Досліджувалася дія ІПД на такі полімерні матеріали: поліетилен низької та високої густини, надвисокомолекулярний поліетилен, поліпропілен, поліоксиметилен, поліамід 6, політетрафторетилен, поліетилентерефталат, полікарбонат, поліметилметакрилат, сополімер акрилонітрилу з бутадієном та стиролом, глікольмодифікований поліетилентерефталат. Також досліджувалися композити поліолефінів з вуглецевими нанопластинами та нанотрубками, поліпропілен з органічно модифікованим монтморилонітом та лінійний поліетилен низької густини з базальтовими волокнами. Методи рівноканальної багатокутової екструзії, гвинтової екструзії та плоскої гвинтової екструзії використовували для реалізації ІПД в досліджуваних матеріалах. Приведено також опис комбінованого впливу на матеріал ІПД і радіаційного опромінення.

У третьому розділі дисертації досліджено формування та еволюцію орієнтованих структур при рівноканальній багатокутовій екструзії (РКБКЕ) кристалічних і аморфних полімерів, нанокомпозитів та волокнистих композитів. Методами електронної мікроскопії та рентгенівської

спектроскопії показана можливість утворення на мікрорівні біаксіально орієнтованих структур.

Запропонована модель, яка описує формування фібрилярної структури в кристалічних полімерах при рівноканальній кутовій екструзії (РККЕ). Модель передбачає утворення макро- і мікрофібрилярної структур і наявність розтягнутих зв'язуючих молекул. Макрофібрили утворюються при деформації вихідних сферолітів або кластерів ламелей, їх довжина залежить від розміру вихідних сферолітів або кластерів. Мікрофібрили утворюються при деформації окремих кристалічних ламелей. Залежно від розташування розтягнутих зв'язуючих молекул (РЗМ) можна виділити міжмакрофібрилярні РЗМ і міжмікрофібрилярні РЗМ. Екструзія призводить до орієнтації макрофібрил і РЗМ вздовж напрямку зсуву.

На відміну від РККЕ, в разі застосування РКБКЕ, при вибраних параметрах процесу створюється біаксіальна орієнтація макрофібрил, які перетинаються між собою під прямим кутом. Напрямок переважних орієнтацій і ступінь розвиненості сітки переплетених макрофібрил залежить від маршруту деформації. Отримані результати дозволяють вважати, що РКБКЕ формує два типи мікрофібрил, які розрізняються між собою ступенем досконалості кристалітів. Перший з них характеризується наявністю випрямлених відрізків молекул, які об'єднують сусідні кристаліти і невпорядковані прошарки мікрофібрил. У другого практично немає випрямлених відрізків макромолекул, що проходять через сусідні кристаліти.

Отримані результати дозволяють вважати, що РКБКЕ формує два типи мікрофібрил, що розрізняються між собою ступенем досконалості кристалітів. У першого з них є випрямлені відрізки макромолекул, які об'єднують сусідні кристаліти і невпорядковані прошарки мікрофібрил. У другого практично немає випрямлених відрізків макромолекул, що проходять через сусідні кристаліти.

У випадку полімерних нанокомпозитів РКБКЕ спричиняє зміни як в морфології нанонаповнювача, так і структурні перетворення полімерної матриці. ІПД, ініційована екструзією, може також ініціювати процеси структурних перетворень, що приводять до утворення гібридних полімерних структур, коли частка зміцнюючих волокон утворюється безпосередньо з полімерної матриці в процесі деформації. Створення двовісної орієнтації при РКБКЕ дозволяє утворювати ефективну сітку фізичних вузлів між сформованими полімерними волокнами та волокнами наповнювача і суттєво підвищити слабку адгезію волокон наповнювача до полімерної матриці. Трансформація структури на мікрорівні супроводжується також заліковуванням мікропор на границі наповнювач-матриця, яке веде до додаткового посилення міжфазної адгезії,

Запропоновано механізми структурних перетворень в ІПД-модифікованих гнучколанцюгових кристалічних полімерах (ПА6, ПЕВГ, ПП, ПЕТ), які зумовлюють збереження високих значень пластичності, низької анізотропії механічних властивостей, підвищену термостабільність. Показано, що відповідальним за збереження їх високого рівня пластичності є двошійковий механізм пластичної течії.

Четвертий розділ присвячено дослідженню властивостей кристалічних і аморфних полімерів, нанокомпозитів та гібридних волокнистих композитів і виявлено їх взаємозв'язок зі структурними перетвореннями, що відбуваються під час РКБКЕ. Розглянуто вплив хімічної будови, молекулярної маси вихідного полімеру, інтенсивності деформації, величини накопиченої пластичної деформації, маршруту деформації на формування характеристик модифікованих полімерів. Показано, що РКБКЕ кристалічних полімерів веде до формування такої структури, яка забезпечує підвищену міцність та зносостійкість у поєднанні зі збереженням антифрикційних і пластичних властивостей на рівні вихідного матеріалу. При цьому

спостерігається також покращеної термічної стійкості полімерного матеріалу після дії ІПД.

Формування двовісно орієнтованих структур та кристалітів високого ступеня неперервності веде до значного (на два порядки) зниження значень коефіцієнта лінійного теплового розширення (КЛТР). Показано, що цей ефект характеризується відсутністю анізотропії, а величини КЛТР наближаються до значень, характерних для інварних сплавів. ІПД, ініційована методом РКБКЕ, також сприяє покращенню трибологічних параметрів (знижуються коефіцієнт тертя та лінійна інтенсивність зносу, зростає допустимий тиск в зоні трибоконтакту)

Дослідження аморфних полімерів показало, що під дією ІПД мікротвердість, модуль пружності та ударна в'язкість збільшуються в 1.2-1.5 рази. При цьому відзначається незначне збільшення пластичності і підвищення густини. Основною особливістю аморфних полімерів, підданих дії РКБКЕ, є підвищення міцності та ударної в'язкості незалежно від напрямку навантаження. Загалом, одновісно орієнтовані структури характеризуються підвищеною міцністю та зниженою ударною в'язкістю при наближенні напрямку деформації до напрямку орієнтації і навпаки. Однак у разі РКБКЕ, формування двовісної орієнтації дозволяє одночасно збільшити як міцність, так і ударну в'язкість аморфних полімерів, незалежно від напрямку навантаження

У випадку композитів на основі дисперсних електропровідних нанонаповнювачів (вуглецеві нанопластики, нанотрубки) ІПД приводить до одночасного покращення механічних і електричних властивостей композитів без появи їх анізотропії. Поява електропровідності пов'язана з формуванням особливої просторової організації наповнювача, частинки якого утворюють так званий провідний кластер у вигляді провідної 3D-сітки. Показано, що в композитах на основі лінійного поліетилену і вуглецевих нанотрубок електропровідність зростає на декілька порядків при збільшенні величини

накопиченої деформації. Слід відмітити, що анізотропія провідності відсутня, питомий опір є однаковим в поперековому та поздовжньому напрямі, що пояснюється формуванням двовісної орієнтації полімеру.

У п'ятому розділі розглянуто структурні зміни в полімерах при використанні комбінованих методів впливу на матеріал. Модифікація методом РКБКЕ була поєднана з радіаційною обробкою або з FDM процесом. Встановлено, що опромінення полімерів таких як ПЕВГ і ПА6, які здатні зшиватися в умовах опромінення, пучком прискорених електронів з дозою від 10 до 80 кГр веде до модифікації сформованої при ПД фібрилярної структури шляхом утворення сітки хімічних вузлів та перебігу процесу хімічної кристалізації. Опромінення підвищує їх термостабільність, пружні та міцнісні характеристики, зберігаючи низькі значення коефіцієнта лінійного теплового розширення. Особливістю полімерів, що деструктують під дією радіації, наприклад, ПТФЕ, є те, що рівень міцнісних параметрів опроміненого і модифікованого методом РКБКЕ політетрафторетилена залишається вище, ніж рівень неопроміненого вихідного полімеру. Опромінення впливає також на теплофізичні характеристики досліджених полімерів. Воно призводить до зниження температури початку плавлення та збільшення напівширини піка плавлення. При цьому модифікація шляхом надання ПД у полімерах, що зшивються, або деструктують при опроміненні, приводить до різних результатів, а саме в ПЕВГ та ПА6 має місце підвищення ступеня кристалічності після опромінення, а в ПТФЕ зниження ступеня кристалічності (СК).

Збільшення СК опромінених ПД-модифікованих ПЕВГ та ПА6 пов'язано з переважанням процесу хімічної кристалізації, тобто вбудовування в кристаліт прохідних молекул після їх розриву під дією радіації. Зменшення СК ПД-модифікованого ПТФЕ під дією опромінення вказує на часткове руйнування кристалічної фази, яке відбувається за

рахунок зменшення об'ємної частки як менш, так і більш досконалих кристалітів.

Досліджувався вплив модифікації методом РКБКЕ на полімерні матеріали, отримані адитивною технологією FDM 3D-друку. ПІД реалізовувалася в зразках, отриманих 3D-принтігом з поздовжньою та з поперековою упаковкою шарів полімеру. Встановлено, що величина розсіювання механічної енергії (механічні втрати), що характеризується висотою максимуму  $\text{tg}\delta$ , нижча в полімерах з шарами, розташованими у поздовжньому напрямку, у порівнянні з шарами, розташованими перпендикулярно. Підвищення механічних показників (пружного модуля та мікротвердості) спостерігалось для обох типів упаковок при модифікації ПЕТ і АБС дією РКБКЕ.

У шостому розділі розглянуто можливості формування спеціальних структур, таких як градієнтні, під дією ПІД методами гвинтової екструзії та плоскої гвинтової екструзії. Показано, що ПІД методами гвинтової екструзії та плоскої гвинтової екструзії реалізує яскраво виражений градієнт фізико-механічних властивостей за поперечним перерізом полімерного матеріалу. При цьому характер розташування ізоліній залежить від обраної схеми ПІД. У випадку гвинтової екструзії вони являють собою концентричні кола, плоскої гвинтової екструзії – лінії, витягнуті уздовж короткої сторони перерізу. Варіювання параметрів ПІД дозволяє управляти величиною досягнутого ефекту. Зокрема, при гвинтовій екструзії накопичення деформації сприяє збільшенню мікротвердості та густини в центральній частині і розширює периферійну область в поперечному перерізі екструдатів з максимальними їх значеннями.

У сьомому розділі дисертації досліджено температурно-часову стабільність стану полімерних матеріалів після ПІД методом РКБКЕ. Для експлуатації виробів, виготовлених з полімерів, модифікованих твердофазною екструзією, важливим є знання температурного інтервалу,



нагрів в якому не викликає релаксацію напружень, індукованих деформацією, і час, протягом якого матеріал зберігає досягнутий рівень міцнісних властивостей. Показано, що структура аморфно-кристалічних полімерів, сформована в процесі ПД, має високу термічну стійкість, забезпечуючи збереження підвищеного рівня властивостей навіть після тривалих відпалів при температурах, близьких до  $T_{пл}$ , що обумовлено створенням щільної сітки фізичних вузлів, яка сприяє підвищенню стійкості деформованих полімерів до термічного впливу. Концентрація сітки фізичних вузлів при утворенні біаксіально орієнтованих фібрилярних структур підвищується з ростом величини накопиченої деформації.

#### Наукова новизна дисертаційної роботи.

Дисертантом детально розглянуто процеси структурних перетворень які відбуваються як в кристалічних, так і аморфних полімерах при дії інтенсивної пластичної деформації. Ним показано, що перетворення структурної організації полімеру є багаторівневим і відбувається на нано-, мікро- та макрорівні, і запропоновано механізм дії ПД, який забезпечує збереження високих значень пластичності, низької анізотропії та високих показників міцності досліджуваних полімерних систем. Встановлені закономірності еволюції кристалічної фази в процесі твердофазної екструзії, що надає можливості спрямованого управління формуванням структури і властивостей полімерів різної природи. Показана можливість модифікації полімерних композитів з утворенням гібридних систем з волокон наповнювача і армуючих фібрил полімеру, які формуються в процесі ПД. У випадку дисперсних електропровідних нанонаповнювачів (вуглецеві нанопластики, нанотрубки) ПД обумовлює поліпшення електропровідності та механічних характеристик композитів без появи її анізотропії. Розвинуто новий підхід до формування полімерних матеріалів з градієнтом фізико-механічних властивостей за їх поперечним перерізом, заснований на реалізації ПД методами гвинтової екструзії та плоскої гвинтової екструзії.

Новизна дисертаційної роботи не визиває сумніву і підтверджується публікаціями та патентами автора дисертації.

Обґрунтованість і достовірність наукових положень і висновків дисертації.

Основні наукові положення і висновки дисертаційної роботи є в достатній мірі обґрунтованими. Достовірність отриманих дисертантом результатів не викликає сумніву і підтверджується використанням сучасних експериментальних методів дослідження. Зокрема, автором застосовано методи ДСК та ДМА для дослідження теплофізичних і в'язкопружних властивостей модифікованих матеріалів. Коефіцієнт лінійного термічного розширення знаходили методом дилатометрії. Досліджень фазових та структурних змін здійснювали методами інфрачервоної спектроскопії та рентгеноструктурного аналізу. Характер молекулярно-масового розподілу оцінювали методом гель-хроматографії. Структурні дослідження проводили методами оптичної мікроскопії, сканувальної та трансмісійної електронної мікроскопії. Здійснювали також механічні та трибологічні випробування, вимірювання електричного опору, густини і водопоглинення.

Практичне значення результатів роботи.

Показано можливості ІПД для активації та керування процесами структурної перебудови, які відбуваються на нано-, мікро- та макрорівні структурної будови полімерних матеріалів різної хімічної природи. Розвинуто новий метод ІПД - рівноканальну багатокутову екструзію – РКБКЕ, та досліджено можливості гвинтової та плоскої гвинтової екструзії для структурної модифікації полімерних матеріалів з метою утворення градієнтних та гібридних структур. Особливістю полімерних матеріалів, модифікованих рівноканальною багатокутовою екструзією, є формування в об'ємних зразках біаксіальної молекулярної орієнтації, що призводить до одночасного підвищення міцності та пластичності, покращення трибологічних властивостей. Показано можливість формування специфічної

структури кристалічної фази, яка забезпечує в кристалічних полімерах низькі значення коефіцієнта лінійного термічного розширення вздовж напрямків орієнтації, які порівняні з інварними сплавами. Гвинтова екструзія та плоска гвинтова екструзія дозволяють створювати градієнтні полімерні матеріали. Прикладом практичного застосування градієнтних полімерних матеріалів можуть бути імпланти, центральна частина яких має механічні властивості, близькі до властивостей хрящів, а зовнішня частина - до властивостей кісток; в промисловості у вигляді монолітних валів, шестерень для безшумних механізмів, в яких центральна частина має властивості більш м'якого, а периферія, на якій нарізаються зубці, твердого конструкційного матеріалу.

#### Повнота викладу основних наукових і прикладних результатів дисертації в опублікованих роботах

Основний зміст дисертації викладено у 34 наукових працях, зокрема, 1 монографії, 22 наукових статтях, 1 патенті України та 1 патенті РФ на винахід, 2 патентах України на корисну модель, 7 тезах доповідей.

Основні положення і отримані результати дисертаційної роботи в опублікованих статтях і матеріалах викладено повністю.

Автореферат адекватно і повною мірою відображає зміст дисертації та її основні положення.

#### Апробація роботи

Матеріали дисертаційної роботи пройшли апробацію на національних та міжнародних наукових конференціях в Україні і зарубіжних країнах. Результати роботи опубліковані як в зарубіжних, так і в українських виданнях, що входять до Переліку фахових видань України.

#### Зауваження до дисертаційної роботи

1. Не проведено дослідження впливу температури  $T_e$  та швидкості  $V_e$  екструзії на процеси модифікації полімерів при ПД, автор обмежився певними значеннями  $T_e$  і  $V_e$  для різних полімерів. Але це було б доречно зробити, тому що в літературі приводяться суперечливі дані по впливу

температури екструзії на процеси, які протікають при твердофазній екструзії.

2. Недостатньо вивчені процеси релаксації полімерної структури, модифікованої ПД. Ця структура являє собою заморожений нерівноважний стан після дії ПД і при наближенні до температури плавлення його релаксація до рівноважного стану повинна прискорюватися. Це важливо з практичної точки зору для визначення температурного робочого інтервалу виробів з модифікованих полімерів.

3. На мій погляд, в дисертації проглядається практичний напрямок, тому хотілося б побачити хоча би зразки, які виходять після дії РКБКЕ або гвинтової екструзії, які автор міг би дати на фото. Особливість цієї технології в тому, що модифіковані зразки не можна розплавляти і перероблювати в деталі з розплаву, тоді заморожений нерівноважний стан структури зникне, вони потребують механічної обробки для переробки в деталі. То якщо виготовлено якісь деталі для практичного використання в індустрії (автор у вступній частині згадує багато напрямків можливого застосування), було б доречно, якби автор показав їх на фото.

4. Стосовно електропровідності. Автор вказує, що для вимірів електропровідності він застосував 4-х контактну схему, щоб уникнути контактних опорів. Але така схема застосовується тільки при високій провідності матеріалу, коли контактний опір є порівняльним, або більше опору зразку і його треба позбутися при вимірюваннях. Приведені дані свідчать, що провідність композитів доволі низька (опори складають  $10^5$ - $10^{10}$  Ом·см) і така схема не може бути застосована, її чутливості недостатньо для виміру такого великого опору, да і в ній немає потреби.

5. Методам гвинтової екструзії отримані полімерні матеріали з градієнтом механічних властивостей в перерізі. Але, на мій погляд, процеси, які приводять до цього ефекту висвітлені недостатньо, наприклад, було б доречно застосувати метод рентгеноструктурного аналізу для дослідження особливостей градієнтної структури.

6. По тексту зустрічаються неточності і невдалі вирази. Наприклад:

- прізвище та ініціал автора англійською мовою в розділі Абстракт (стор. 4) написано невірно;

- на рис. 7.1 теоретична крива неадекватно співвідноситься з експериментальними точками (стор. 300);

- в підписах до рис. 5.5 – 5.7 (стор. 268) пишеться: 1 – оригінальний зразок... і 2 – вихідний зразок... Яка між ними різниця, що значить оригінальний ?

- пишеться: Опромінення проводилося з використанням лінійного прискорювача мандрівних хвиль !? (стор. 117). Я багато років займався радіаційною фізикою, але такого ніколи не чув. То мабуть був лінійний прискорювач електронів.

- при описі процесу 3D-друку автор називає волокном заготовку для друку, тоді як вона зветься філаментом.

#### Загальний висновок

Загалом, треба відмітити великий об'єм експериментальних результатів. Аналіз отриманих даних здебільше проводився комплексно, декількома методами, що надає ваги і переконливості встановленим закономірностям. Зауваження, які висловлені до окремих положень та оформлення дисертації не є принциповими і не стосуються суті дисертаційної роботи, тому не знижують її загальної позитивної оцінки. Дисертація Возняка Юрія Васильовича "Структурна самоорганізація полімерних матеріалів різної архітектури, індукована інтенсивною пластичною деформацією" є закінченим дослідженням. Вона відзначається новизною та є значним внеском в розвиток твердофазної екструзії, її науково обґрунтовані результати забезпечують **розв'язання важливої науково-технічної проблеми, що має істотне значення**. Дисертаційна робота відповідає вимогам пунктів 9 і 10 "Порядку присудження наукових ступенів и присвоєння вченого звання старшого наукового співробітника" Кабінету

міністрів України, що пред'являються до дисертацій з фізико-математичних наук, а її автор, Возняк Юрій Васильович, заслуговує присудження наукового ступеня доктора фізико-математичних наук зі спеціальності 01.04.19 – фізика полімерів.

Провідний науковий співробітник  
Інституту хімії високомолекулярних  
сполук НАН України  
доктор фізико-математичних наук, професор

Є.П. Мамуня

Підпис Є.П. Мамуні засвідчую  
Вчений секретар ІХВС НАН України  
кандидат хімічних наук



В.Л. Будзинська