

Відгук офіційного опонента

на дисертацію Возняка Юрія Васильовича

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

Актуальність теми дисертації. В даний час значна увага приділяється розвитку методів створення полімерних матеріалів, що характеризуються поєднанням підвищених значень міцності і пластичності, а також новими функціональними властивостями. Одним із підходів до створення таких матеріалів є структурна модифікація полімерів у твердому стані під дією високого тиску та пластичної деформації. Традиційними методами пластичної деформації є прокатка, витяжка, плунжерна або гідростатична екструзія, здійснювані при температурах нижче температури плавлення або склування, за яких відбувається процес формування орієнтаційного порядку. Створення макромолекулярного орієнтаційного порядку і пов'язані з ним структурні перебудови обумовлюють збільшення міцності і жорсткості модифікованих полімерів. Проте, можливості зазначених вище методів структурної модифікації обмежені формуванням лише одновісноорієнтованих структур, а зміна форми, що супроводжує ці процеси, зокрема, зменшення поперечного перерізу, не дозволяє накопичувати значну величину пластичної деформації. Позбавлена вказаних вище недоліків інтенсивна пластична деформація. За один цикл такого процесу реалізується величина істинної деформації, що суттєво перевищує деформацію, одержувану традиційними методами. Інтенсивна пластична деформація широко застосовується для формування наноструктурних станів в металах, де призводить до фрагментації зеренної структури і формування висококутових границь. Але її можливості в разі полімерів мало вивчені і

обмежені головним чином однією зі схем інтенсивної пластичної деформації - рівноканальною кутовою екструзією. При цьому практично не вивчена роль цілого ряду параметрів інтенсивної пластичної деформації на структурні перебудови і властивості, що пов'язані з ними. Можливості інтенсивної пластичної деформації для активації процесів самоорганізації багаторівневих полімерних структур також є недослідженими.

Викладене вище підтверджує однозначно **актуальність теми** дисертації в науковому і прикладному планах. Окрім того, **актуальність** підтверджується тим, що робота виконана в рамках ряду держбюджетних тем і відповідає пріоритетним напрямам розвитку науки і техніки.

Дисертація **складається зі вступу, семи розділів основної частини, висновків, списку використаних джерел та додатку**. Загальний обсяг дисертації становить 349 сторінок компютерного тексту, з них 309 сторінок основного тексту, 89 рисунків і 50 таблиць, 306 посилань на роботи вітчизняних та зарубіжних авторів.

У вступі обґрунтовано актуальність теми дисертації, сформульовані мета та завдання досліджень, наукова новизна і практична цінність отриманих результатів.

У першому розділі дисертації наведено аналіз публікацій за методами твердофазної екструзії. Розглянуто еволюцію структури і властивостей полімерних матеріалів, деформованих плунжерною і гідростатичною екструзією. Розглянуто можливості зазначених схем для модифікації структури та властивостей полімерних матеріалів, що мають різну хімічну будову і морфологію (аморфних і аморфно-кристалічних гомо- і сополімерів, полімерних сумішей, наповнених композитів, полімерних гелів). Показано вплив параметрів твердофазної екструзії, таких як температура, тиск, ступень і швидкість деформації, величини тертя в осередку деформації, на особливості формування орієнтованого стану і перебудову структури в кристалічній і аморфній областях, а також на появу високої анізотропії

властивостей, зокрема, деформаційно-міцнісних характеристик, термічного розширення, теплопровідності, газопроникливості. Розглянуто моделі, що описують структурний стан орієнтованих полімерів і дозволяють пояснити більшість їх фізико-механічних властивостей.

Представлений аналіз досліджень із зміни структури і властивостей полімерних матеріалів під дією інтенсивної пластичної деформації. На відміну від екструзії, прокатки, волочіння, ці методи дозволяють акумулювати значну пластичну деформацію при збереженні форми і розмірів вихідної заготовки. Показано, що характер змін, які викликаються на різних рівнях структурної організації полімерних матеріалів, визначається як схемою інтенсивної пластичної деформації, так і умовами реалізації процесу (тиском, температурою, швидкістю деформування). Окремо розглянуто можливості методів крутіння під високим тиском та рівноканальну кутову екструзію щодо структурної перебудови на різних рівнях структурної організації полімерних матеріалів та однорідності таких перетворень в їх об'ємі. В кінці параграфа наведено існуючі фізичні моделі, що дозволяють прогнозувати кінцеві характеристики пластично-модифікованих матеріалів, а також їх напружено-деформований стан.

В цілому, матеріал розділу є хорошою базою для визначення напрямків роботи та постановки завдань досліджень.

У наступному розділі подано опис методів отримання і характеристики вихідних матеріалів. Автор використовував біля 12 полімерів різного класу і структури, зокрема, поліетилен низької та високої густини, надвисокомолекулярний поліетилен, поліпропілен, поліоксиметилен, поліамід-6, політетрафторетилен, поліетилентерефталат, полікарбонат, поліметилметакрилат, сополімер акрилонітрилу з бутадієном та стиролом, глікольмодифікований поліетилентерефталат та різні композити поліолефінів з вуглецевими нанопластинами та нанотрубками, поліпропілен з органічно модифікованим монтморилонітом та лінійний поліетилен

низької густини з базальтовими волокнами. Вихідні зразки одержувались методами екструзії розплаву та пошарового накладання розплаву (FDM процес). Інтенсивна пластична деформація реалізовувалась за допомогою методів рівноканальної багатокутової екструзії, гвинтової екструзії та плоскої гвинтової екструзії. Розглянуто вплив маршрутів деформування, молекулярної маси полімерів та масштабного фактора на абсолютні значення тиску екструзії та характер розподілу міцностних характеристик в об'ємі матеріалу. Наведено опис методів досліджень, які використовувались для вивчення процесів самоорганізації багаторівневих полімерних структур: диференціальна скануюча калориметрія, динамічний механічний аналіз, дилатометрія, інфрачервона та раманівська спектроскопія, рентгеноструктурний аналіз, гель-хроматографія, оптична мікроскопія, скануюча та трансмісійна електронна мікроскопія, механічні та трибологічні випробування, дюрومتрія, вимірювання електричного опору, густини і водопоглинання.

Третій розділ дисертації присвячений дослідженню можливості запропонованого автором методу інтенсивної пластичної деформації – рівноканальної багатокутової екструзії для формування та еволюції орієнтованих полімерних структур. Показано, що рівноканальна багатокутова екструзія дозволяє створювати різні сценарії розвитку процесів самоорганізації та утворювати гібридні або наноструктури в об'ємних полімерних матеріалах з метою покращення їх комплексу фізичних і функціональних властивостей. В аморфно-кристалічних полімерах сформовано структурний стан, який характеризується на мікро- та макрорівні формуванням біаксиальної фібрилярної структури та зростанням до 1,5 разів частки кристалічної фази; на нанорівні - реорганізацією і рекристалізацією кристалічної фази, що призводить до потовщення або утворення нових, більш досконалих кристалітів. Показано, що формування кристалітів з підвищеним ступенем неперервності в умовах рівноканальної

багатокутової екструзії та компенсація термічного розширення за рахунок розвитку напружень усадки витягнутих полімерних ланцюгів обумовлюють реалізацію біаксіального інварного ефекту в аморфно-кристалічних полімерах, при якому в широкому інтервалі температур спостерігаються низькі значення коефіцієнта лінійного термічного розширення в напрямку орієнтації, порівняні з такими інварних сплавів. В аморфних полімерах сформовано структурний стан, який характеризується на нанорівні існуванням витягнутих, більш енергетичних G-конформерів, покращенням міжмолекулярної взаємодії, зменшенням вільного об'єму, а також створенням на мікрорівні сітки орієнтованих макромолекул. У композитів на основі аморфно-кристалічних полімерів рівноканальна багатокутова екструзія сприяє на нанорівні однорідному розподілу і кращому диспергуванню частинок нанонаповнювача в полімерній матриці, збільшенню їх характеристичного співвідношення, утворенню більш досконалих орієнтованих полімерних кристалітів; на мікрорівні - орієнтації перехідних шарів і полімерної матриці, заліковуванню мікропор в полімерній матриці та на міжфазній границі; на макрорівні - збільшенню ступеня кристалічності. Автор показує також можливість формування на мікрорівні просторової організації нанонаповнювача у вигляді перколяційної 3D-сітки. На прикладі композитів лінійний поліетилен низької густини - базальтові волокна продемонстровано можливість створення нового типу гібридних полімерних композитів на основі волокнистих наповнювачів та армуючих волокон, які утворюються з полімерної матриці *in situ* в процесі рівноканальної багатокутової екструзії. Показано, що контроль орієнтації полімерних волокон і наповнювальних волокон (зокрема, створення двовісної орієнтації) дозволяє формувати ефективну сітку фізичних вузлів та посилювати адгезію між наповнювачами і полімерною матрицею, які обумовлюють збільшення модуля пружності та міцності композитів.

У наступному розділі дисертації розглянуто властивості аморфно-кристалічних і аморфних полімерів, нанокомпозитів та гібридних волокнистих композитів, які обумовлені структурними перетвореннями, що відбуваються під час інтенсивної пластичної деформації. Розглянуто характер впливу хімічної будови, молекулярної маси вихідного полімеру, інтенсивності деформації, величини накопиченої пластичної деформації, способу накопичення деформації та маршруту деформації на комплекс фізико-механічних характеристик пластично-модифікованих полімерів. Зокрема, показано, що реалізація рівноканальної багатокутової екструзії в разі аморфно-кристалічних полімерів забезпечує унікальне поєднання багаторазово підвищених значень модуля пружності, твердості, міцності (при низькій анізотропії останніх) при збереженні високих пластичних характеристик; зі зниженими коефіцієнтом тертя, лінійною інтенсивністю зношення і водопоглинанням; коефіцієнтом лінійного термічного розширення - на рівні інварних сплавів; підвищеними густиною і температурою плавлення в порівнянні з вихідними полімерами. Для аморфних полімерів рівноканальна багатокутова екструзія обумовлює можливість одночасного та незалежного від напрямку навантаження підвищення їх пружних, міцнісних, ударних та пластичних характеристик. Показано, що у композитів на основі аморфно-кристалічних полімерів інтенсивна пластична деформація сприяє формуванню більш високих фізичних і механічних показників у порівнянні з вихідними матеріалами, реалізації інварного ефекту та підвищенню термічної стійкості. У разі електропровідних дисперснонаповнених полімерних нанокомпозитів рівноканальна багатокутова екструзія обумовлює поліпшення електропровідності без появи анізотропії. Електричний опір зменшується, коли збільшується накопичена деформація.

Слід зазначити, що реалізація високого тиску і знакозмінної деформації при інтенсивній пластичній деформації визначає покращену

дисперсію нанонаповнювача, яка обумовлює одночасно покращені і механічні, і електричні властивості. Це відрізняє метод інтенсивної пластичної деформації від традиційного методу модифікації ультразвуком, коли електропровідність композицій, оброблених ультразвуком, зростає, але механічні властивості стають гіршими з ростом ступеня дисперсії нанонаповнювача, оскільки основною причиною відшарування стає кавітація, яка впливає на міцність.

У п'ятому розділі розглянута можливість збільшення ефективності інтенсивної пластичної деформації шляхом використання комбінованих методів впливу на матеріал, що призводять до формування підвищеного рівня деформаційно-міцнісних характеристик, який недосяжний при одностадійному процесі. Встановлено, що для полімерів, що зміцнюються під впливом радіації, таких як поліамід-6 та поліетилен високої густини, опромінення електронним пучком сприяє додатковому посиленню сформованої при інтенсивній пластичній деформації фібрилярної структури завдяки утворенню сітки хімічних вузлів в кристалічній і аморфній фазах та перебігу процесу хімічної кристалізації, тобто вбудовування в кристаліт прохідних молекул після їх розриву під дією радіації. Опромінення підвищує їх термостабільність, пружні та міцнісні характеристики, зберігаючи низькі значення коефіцієнта лінійного термічного розширення. У випадку полімерів, що знеміцнюються під дією радіації, таких як політетрафторетилен, рівень міцнісних параметрів опроміненого пластично-модифікованого матеріалу залишається вище, ніж рівень неопроміненого вихідного полімеру. Показано, що у випадку шаруватих композитів із термодинамічно несумісних полімерів (акрилонітрил з бутадієном та стиролом/поліетилентерефталат, акрилонітрил з бутадієном та стиролом/глікольмодифікований поліетилентерефталат), інтенсивна пластична деформація сприяє посиленню міжфазної взаємодії компонентів та гомогенізації системи за рахунок змішування шарів. На прикладі

шаруватих композитів із поліетилентерефталату, глікольмодифікованого поліетилентерефталату, акрилонітрилу з бутадієном та стиролом автор також дослідив вплив напрямку макроскопічної орієнтації шарів у вихідних зразках полімерів на результат дії інтенсивної пластичної деформації, що реалізується рівноканальною багатокутовою екструзією. Встановлено, що поздовжнє розташування шарів у порівнянні з поперечним їх розташуванням підвищує його модуль накопичення та зменшує модуль втрат. При цьому характер упаковки шарів полімеру слабо впливає на температуру склування у випадку глікольмодифікованого поліетилентерефталату або зміщує її в бік високих температур для поліетилентерефталату з поперечним пакуванням шарів. Розроблена автором фізична модель якісно описує поведінку шаруватих композитів при інтенсивній пластичній деформації та зміну їх механічних властивостей при варіюванні напрямків укладання вихідних шарів.

У шостому розділі розглянуто особливості впливу процесів гвинтової екструзії та плоскої гвинтової екструзії на властивості аморфних та аморфно-кристалічних полімерів. На відміну від рівноканальної багатокутової екструзії характерною рисою процесів гвинтової екструзії та плоскої гвинтової екструзії є градієнтний характер розподілу величини пластичної деформації за поперечним перерізом оброблюваних матеріалів, який обумовлює формування градієнтного характеру розподілу їх фізико-механічних характеристик. Отримані за кожним процесом нові результати представляють науковий і практичний інтерес. Показано, що у випадку гвинтової екструзії ізолінії механічних властивостей являють собою концентричні кола, плоскої гвинтової екструзії – лінії, витягнуті уздовж короткої сторони перерізу. Варіювання параметрів інтенсивної пластичної деформації дозволяє управляти величиною ефекту, що досягається. Зокрема, при гвинтовій екструзії накопичення деформації при циклуванні без проміжного охолодження сприяє збільшенню мікротвердості та густини в

центральної частині і розширює периферійну область в поперечному перерізі екструдатів з максимальними їх значеннями. Циклування з проміжним охолодженням, навпаки, зменшує абсолютні значення мікротвердості та густини і зберігає градієнтний характер розподілу зазначених характеристик.

Останній розділ дисертації присвячений дослідженню впливу масштабного фактора і температурно-часової стабільності полімерних матеріалів після інтенсивної пластичної деформації. Показано, що структура аморфно-кристалічних полімерів, сформована в процесі інтенсивної пластичної деформації, має високу термічну стійкість, забезпечуючи збереження підвищеного рівня властивостей навіть після тривалих відпалів при температурах, близьких до температури плавлення, що обумовлено створенням щільної сітки фізичних вузлів, яка сприяє підвищенню стійкості деформованих полімерів до термічного впливу. Термостабільність покращується з ростом величини накопиченої деформації. Зберігання екструдатів полімерів за атмосферних умов не призводить до істотної зміни досягнутого комплексу фізико-механічних властивостей.

З точки зору опонента, **основними новими науковими результатами роботи є такі:**

- Вперше систематизовано та показано вплив різних схем і параметрів інтенсивної пластичної деформації на структуру та властивості об'ємних полімерних матеріалів різної будови і архітектури та виявлено можливість активації під дією деформації простим зсувом і високого тиску процесів самоорганізації в багаторівневих полімерних структурах.

- Із застосуванням інтенсивної пластичної деформації методом рівноканальної багатокутової екструзії сформовано біаксіально орієнтовану структуру в об'ємних аморфних та аморфно-кристалічних полімерах і полімерних композитах на їх основі, яка визначає можливість одночасного підвищення їх пружних, міцнісних та пластичних характеристик.

- Показано, що інтенсивна пластична деформація 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 ІПД.

Результати досліджень і висновки, що зроблені в дисертаційній роботі, **обґрунтовані в достатній мірі, зокрема, завдяки тому**, що автор використав комплексний підхід у вивченні процесів зміни структури на різних масштабних рівнях (макро-мікро- та наномасштаб) шляхом використання комплексу методів структурного та фізико-механічного аналізу.

Науковою та практичною цінністю володіють, в тій або іншій мірі, всі основні результати дисертації. Зокрема, розвинуто нові методи інтенсивної пластичної деформації, такі як рівноканальна багатокутова екструзія, гвинтова екструзія та плоска гвинтова екструзія, які дозволяють утворювати градієнтні, гібридні або наноструктури в об'ємних полімерних матеріалах з метою покращення їх комплексу фізичних і функціональних властивостей. Головною рисою цих методів є здатність накопичувати в оброблюваних матеріалах значну пластичну деформацію, зберігаючи форму і розміри заготовки в незмінному вигляді, а також можливість генерації різноманітних форм молекулярної орієнтації. Кожен з них завдяки своїм особливостям може знайти відповідну галузь застосування, а саме:

- **рівноканальна багатокутова екструзія** - метод отримання полімерних матеріалів, які характеризуються поєднанням високої міцності і пластичності; зниженими коефіцієнтом тертя, лінійною інтенсивністю зношення і водопоглинанням; коефіцієнтом лінійного термічного розширення - на рівні інварних сплавів. Такі властивості деформованих рівноканальною багатокутовою екструзією полімерів можуть бути

використані при створенні контактних пар у вузлах тертя, елементів різноманітних інженерних конструкцій.

- гвинтова екструзія та плоска гвинтова екструзія – ефективні методи створення градієнтних полімерних матеріалів. Прикладом їх практичного застосування можуть бути імпланти, монолітні вали, шестерні для безшумних механізмів, в яких центральна частина має властивості м'якої, а периферія - твердої пластмаси; безпілотній авіації, де важлива питома вага виробу.

Комбіновані методи впливу на матеріал, а також створення гібридних волокнистих композитів із застосуванням ПД розширюють можливості управління комплексом фізико-механічних властивостей полімерів.

Матеріали дисертаційної роботи опубліковані в **34 роботах**, з яких **21 робота - це статті в журналах**, з них **18 статей в міжнародних наукових журналах**, які входять до бази даних **Scopus**. Матеріали досліджень опубліковані також в **1 монографії**. На нові технічні рішення отримано 1 патент України і 1 патент РФ на винахід та 2 патенти України на корисну модель. Опубліковані результати дисертації відповідають вимогам наказу Міністерства освіти і науки України від 17 жовтня 2012 року № 1112 (зі змінами) «Про опублікування результатів дисертацій на здобуття наукових ступенів доктора і кандидата наук», зокрема підпункту 2.2.

Автореферат дисертації **повністю відповідає змісту і основним положенням дисертації**.

Результати роботи **пройшли детальну апробацію**. Вони доповідалися і обговорювалися на українських і міжнародних конференціях з фізики полімерів, а також на наукових семінарах вищих навчальних закладів.

Зауваження по роботі

- В проведених дослідженнях величина тиску є лише результатом обраних параметрів інтенсивної пластичної деформації (інтенсивності деформації, величини накопиченої деформації). При

цьому немає спроби зафіксувати параметри інтенсивної пластичної деформації і змінювати саму величину тиску. Відомо, що для ряду полімерів збільшення тиску може обумовлювати ініціацію фазових переходів, а отже, впливати на процеси самоорганізації структур в умовах інтенсивної пластичної деформації.

- Автором встановлено можливість гомогенізації термодинамічно несумісних полімерів в умовах інтенсивної пластичної деформації. Тим не менш, не досліджено, який саме з параметрів інтенсивної пластичної деформації є відповідальним за це явище.
- Не досліджена термостабільність полімерів, модифікованих гвинтовою та плоскою гвинтовою екструзією.
- Відсутнє фізичне конститутивне моделювання, впроваджене в стандартне програмне забезпечення кінцевих елементів, яке б базувалося на мікро-макро-підході. Його наявність дозволила б визначати необхідні вихідні структури та прогнозувати їх еволюцію в умовах інтенсивної пластичної деформації.

Зроблені зауваження не знижують загальної позитивної оцінки дисертації. Зміст і якість оформлення дисертації висока.

Висновки. Вважаю, що робота відповідає спеціальності 01.04.19 – фізика полімерів. Її нові, науково обґрунтовані результати забезпечують вирішення важливої науково-технічної проблеми встановлення закономірностей формування та еволюції структур на різних рівнях їхньої організації (нано-, мікро та макромасштаб) в полімерах різної будови (аморфних і аморфно-кристалічних) та композитах різної архітектури в результаті дії інтенсивної пластичної деформації, що реалізується в умовах деформації простого зсуву і високого тиску, виявлення характеру залежності властивостей цих матеріалів від структурного стану, схем, маршрутів та параметрів інтенсивної пластичної деформації.

Таким чином, подана дисертаційна робота «Структурна самоорганізація полімерних матеріалів різної архітектури, індукована інтенсивною пластичною деформацією» Возняка Юрія Васильовича відповідає вимогам «Порядку присудження наукових ступенів», затвердженого постановою Кабінету Міністрів України від 24 липня 2013 року № 567 (зі змінами), зокрема пунктам 10, 12, 13, а її автор Возняк Юрій Васильович, заслуговує на присудження йому наукового ступеня доктора фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.19 – фізика полімерів.

Доктор фізико-математичних наук,
академік НАПН України,
завідувач кафедри загальної та прикладної фізики
Національного педагогічного університета
імені М.П. Драгоманова,
професор

