

ВІДГУК

офіційного опонента на дисертацію Ляшука Тараса Григоровича на тему: «Вплив морфологічної гетерогенності на релаксаційні та теплофізичні властивості нанонаповненого полівінілхлориду», подану до захисту на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.19 «Фізика полімерів»

Актуальність теми дослідження. Теплофізичні процеси нерівноважних систем, до яких відносяться і полімерні наноструктури, залежать в першу чергу від структури полімерної системи, вмісту наповнювача та інтра і інтермолекулярної взаємодії. Дослідження термодинамічних параметрів таких гетерогенних систем пов'язані з рядом труднощів. Загальновідомі теорії теплоємності в більшій мірі пов'язані зі структурою гомогенних систем, в той час як нанокомпозити на основі аморфних полімерів являють собою структурно-неоднорідні тіла з хаотично-дисипативною структурою. Це ж стосується і електрофізичних властивостей полімерних систем, для яких існує ряд нерозв'язаних задач, серед яких, зокрема, механізми діелектричної та електропровідної релаксації тощо. При цьому, топологія таких систем залежить від ряду зовнішніх факторів, до яких можна віднести: температурне та електромагнітне поля, передісторія отримання зразків та інше.

У зв'язку з цим, актуальною постає задача дослідження процесів морфологічної гетерогенності полімерних наносистем та їх впливу на тепло- та електрофізичні властивості таких матеріалів.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Дисертаційна робота Ляшука Т.Г. виконувалася в рамках тем кафедри фізики, астрономії та методики викладання Рівненського державного гуманітарного університету: «Системний підхід і інформаційні аспекти запису, збереження, перетворення та зчитування конфігураційної інформації полімерних систем» (2006-2010 рр., № держреєстрації 0106U000490), «Вплив нелінійних ефектів на кібернетику структури та енергообмінні процеси в гетерогенних полімерних системах» (2010-2012 рр., № держреєстрації 0109U000176), «Вплив електромагнітного та гідродинамічного ефектів вибуху провідників на одержання і фізичні властивості полімерних нанокомпозитів» (2012-2014 рр., № держреєстрації 0112U001499).

Щодо експериментальної частини роботи, то вона виконана в наукових лабораторіях кафедри фізики, астрономії та методики викладання Рівненського державного гуманітарного університету.

Ступінь обґрунтованості наукових положень, висновків та

рекомендацій сформульованих у дисертаційній роботі. Відповідно до поставленої теми, автором методологічно правильно сформульовано мету і задачі досліджень. Структура дисертаційної роботи є логічною, тематика розділів поетапно розкриває проблему досліджень, демонструючи отримані результати. Метою роботи було декілька завдань, а саме: дослідження впливу морфологічної гетерогенності нанокомпозитів на комплекс властивостей композиту; одержання нових металонанодисперсних наповнювачів; розроблення та опис моделей матеріалу з врахуванням джерел його гетерогенності; з'ясування поведінки гетерогенних полімерних систем в електричних і температурних полях.

Об'єктом досліджень виступали зміна електро- та теплофізичних властивостей полімерних систем під впливом морфологічної гетерогенності і зовнішніх полів різної фізичної природи. В той же час, предметом дослідження є: вплив різної природи нанодисперсного металевого наповнювача, отриманого електричним вибухом провідника та електрохімічним методом, на комплекс властивостей лінійного гнучколанцюгового ПВХ; релаксаційні процеси в ПВХ-системах; реєстрація та кількісна оцінка морфологічної гетерогенності; рухливість елементів структури, які зазнають дії зовнішніх статичних і динамічних теплових або електричних полів.

Для досягнення мети наукового дослідження та виконання поставлених завдань, Ляшуком Т.Г. обрано сучасні експериментальні методи: об'ємна дилатометрія; діелектрична спектроскопія (діелектричні характеристики); вольт-амперна характеристика (електропровідність); диференціальний термічний і термогравіметричний аналіз (теплофізичні властивості); інфрачервона спектроскопія (ідентифікація структури).

Стосовно структури та об'єму дисертаційної роботи, то вона написана українською мовою на 194 сторінках друкованого тексту і складається з анотації, вступу, чотирьох розділів (перший – літературний огляд, другий – опис об'єктів та методів досліджень, третій та четвертий – експериментальна частина), висновків по кожному з них, загальних висновків, а також з додатку. Наукова праця містить 38 рисунків, 17 таблиць і списку використаної літератури у кількості 173 посилань.

Перший розділ дисертації присвячений літературному огляду досліджуваної тематики. Вказуються наукові доробки в галузі синергетики полімерних систем. Показано рівні морфологічної гетерогенності, якими можна класифікувати аморфні полімери. Розглядаються ряд проблемних питань, що стосуються релаксаційних, електро-та теплофізичних властивостей полімерів та їх композитів, Показано ряд конкретних питань в даній галузі та шляхи їх можливого розв'язання. В цілому, літературний огляд є досить ґрунтовним і демонструє широку компетентність автора в теоретичних аспектах фізики полімерів.

В другому розділі автором описані об'єкти дослідження та способи їх отримання, методи проведення експерименту та методики аналізу отриманих даних. В якості об'єктів дослідження використано ПВХ різних

технологічних марок, нанопорошки металів, вказується ряд їх фізико-хімічних властивостей. Методики отримання об'єктів досліджень описано достатньо широко та на належному рівні. При цьому, використано широкий спектр методів досліджень, а саме: об'ємна дилатометрія; діелектрична та інфрачервона спектроскопія; метод вольтметра – амперметра; диференціальний термічний та термогравіметричний аналіз; для яких вказується похибка вимірювань, що особливо важливо при аналізі результатів експерименту. Характерно, що для підсилення сигналу постійного струму використовувався прилад У5-9, в той час, як для проведення експерименту з діелектричної релаксації, автором проводилися дослідження мостовим методом (P5083).

Опис електрофізичних властивостей досліджуваних композитів наводиться в третьому розділі дисертації. Автором використано чітку послідовність представлення результатів, від електропровідних до діелектричних властивостей матеріалу, показники яких фіксувались в постійному та змінному електричному полі ($(0 < E \leq 10^5) \text{ В}\cdot\text{м}^{-1}$), відповідно. Важливим елементом було те, що експеримент проводився в динамічному температурному режимі (циклічний нагрів – охолодження; $(293\div 380) \text{ К}$), що в майбутньому може бути основою розширення області експлуатації досліджуваних матеріалів. При цьому, швидкість нагріву зразків стандартизована, і складала 3 К/хв . Дослідження електропровідності досліджуваних систем показало, існування зони інтенсивного зростання питомої об'ємної електропровідності ($\sigma = 3,43 \cdot 10^{-13} \text{ См}\cdot\text{м}^{-1}$) для композитів типу ПВХ(С65) + Cu(ЕВП), починаючи з $\varphi \geq 0,06 \text{ об.}\%$, що може вказувати на початок зародження перколяційного порогу. Автором встановлено ефект гістерезису електрофізичних властивостей композитів, як один із показників морфологічної гетерогенності структури. Показано, що кожен наступний термоцикл впорядковує структуру таких систем. Встановлено, що електрофізичні властивості нанокомпозитів залежать від молекулярного пакування їх структури та структурно-кінетичної активності наповнювача. Так, теорія вільного об'єму показує, що коефіцієнт молекулярного пакування знаходиться в межах: $0,61 < k \leq 0,66$ (ПВХ(С65) + Cu(ЕВП)); $0,58 < k \leq 0,66$ (ПВХ(С65) + Cu(ЕХМ)); $0,48 < k \leq 0,66$ (ПВХ(С65) + NiCr(ЕХМ)); при $(0 < \varphi \leq 0,5) \text{ об.}\%$ і $(298\div 353) \text{ К}$. Зрозуміло, що як і коефіцієнт молекулярного пакування так і структурно-кінетична активність наповнювача залежать від передісторії отримання зразків (Т(410К)-р(10МПа) режим), що в кінцевому випадку, також характеризує гетерогенність досліджуваних систем. В цьому ж розділі, автором проведено аналіз процесів дисипації енергії нанокомпозитів, враховуючи їх мікроструктуру. Експеримент показав, що для вихідного ПВХ, величина тангенса кута діелектричних втрат складає $0,025$ при 100 кГц , в той час як теорія вказує на величину $0,021$. Була розроблена електрофізична модель (модифікований аналог моделі Максвела) протікання струму через дані композити, враховуючи топологічну неоднорідність їх структури. На основі даного модельного підходу,

розраховані часи релаксації елементів структури композитів і показано, що час релаксації $\tau \sim 10^2$, фіксує правильність планування та проведення експерименту, враховуючи сорбційну складову електропровідності. Також автором співставлено теоретичні та експериментальні дані та показано їх узгодженість, що в подальшому дозволяє моделювати поведінку нанокompозитних матеріалів в полях різної фізичної природи.

Четвертий розділ присвячений вивченню впливу наповнювача та температурного поля на теплофізичні властивості полімерних матеріалів. Дослідження проводилися на дериватографі Ф. Паулік, І. Паулік і Л. Ердей марки „3427–1000 °C” фірми „МOM”. Були досліджені такі термодинамічні характеристики як питомі теплоємність, ентальпія, ентропія, енергія Гіббса. Показано, що характер релаксаційних процесів досліджуваних систем, визначається ентальпійною складовою. Для визначення спектру частот коливальних мод структурних елементів композитів ($(1,04 \div 2,46) \cdot 10^{12} \text{ c}^{-1}$), використовувалася загальноприйнята модель Дебая, з врахуванням парних потенціалів взаємодії. Показана їх сумісність з даними ІЧ-спектроскопії, що є досить таки важливо. З врахуванням термодинамічних потенціалів, із використанням ідеї конформаційної статистики, розраховані параметри морфологічної гетерогенності композитів в областях α і β -релаксації. Особливо звертає увагу те, що процес склування відбувається в областях високої щільності, де величина вільного об'єму прямує до нуля, що передбачається рядом публікацій. Так, для вихідного ПВХ густина структуроутворень, задіяних в склуванні, складає $2123 \text{ кг} \cdot \text{м}^{-3}$, що значно вище ніж густина макроструктури ($1368 \text{ кг} \cdot \text{м}^{-3}$). В той же час, дослідження процесу β -релаксації свідчить про дрібномасштабність руху елементів структури в межах статистичного сегменту – ефективний об'єм кінетичного елемента (ПВХ(С65) + Cu(ЕВП)), що приймає участь в релаксаційному процесі складає 0,62 по відношенню з розмірами сегменту Куна ($0,9 \text{ нм}^3$).

Поставлені задачі та мета дисертаційної роботи в цілому розкриті в повному обсязі. Висновки наукової праці добре обґрунтовані, сформовані відповідно до мети та поставлених завдань дослідження, узагальнюють отримані автором теоретичні та експериментальні результати роботи. Вище сказане свідчить про достатній рівень обґрунтованості наукових положень та висновків, що містяться у дисертації.

Достовірність та обґрунтованість одержаних результатів, наукова новизна. Високий ступінь достовірності та обґрунтованості отриманих у дисертації результатів забезпечується комплексним підходом до одержання експериментальних результатів. Комплексний підхід в якому поєднуються дослідження електрофізичних, теплофізичних, діелектричних, релаксаційних властивостей та молекулярної структури полімерних систем дав змогу дослідити вплив різної природи металевого наповнювача на комплекс властивостей лінійного гнучколанцюгованого полівінілхлориду. Проведені дослідження Ляшука Т.Г. мають самостійний та цілісний характер,

відзначаючись високим науковим рівнем. Автором проаналізовано рівні морфологічно гетерогенності полімерних нанокомпозитних матеріалів, з точки зору їх фазової та флуктуаційної природи. Запропоновано концепцію вільного об'єму та структурно-кінетичної активності наповнювача для пояснення результатів досліджень. Визначено геометричні, енергетичні та інші характеристики структуроутворень досліджуваних систем, що вказує на неоднорідність їх структури. Запропоновано модельні підходи (модифіковані моделі Максвелла, Дебая, парних потенціалів взаємодії, ланцюга гальмівного обертання з фіксованими валентними кутами), що дозволяють прослідковувати поведінку композитів в полях різної фізичної природи.

Вперше виявлено, що структура нанокомпозитів під впливом електричного поля при циклічному нагріві – охолодженні впорядковується. Автором також запропоновані два методи отримання нанорозмірних порошоків металів: електричний вибух провідника та хіміко-електрофізичне диспергування.

Практичне значення одержаних результатів. З точки зору теоретичної та практичної цінності отриманих в дисертаційній роботі результатів, то вона полягає в тому, що виявлені закономірності процесів морфологічної гетерогенності композитів, можуть бути використані в різноманітних сферах і слугувати для створення металонанонаповнених полімерних матеріалів з наперед заданими електро- та теплофізичними властивостями, зважаючи на ті чи інші прикладні сфери використання.

Повнота викладу основних результатів в опублікованих працях. Дисертаційна робота містить результати теоретичних та експериментальних досліджень, опублікованих в 30 наукових працях, в тому числі 11 статей у відповідних фахових періодичних виданнях та 19 тез доповідей міжнародного та всеукраїнського рівнів. Варто зауважити, що переважна більшість наукових статей, опублікованих автором, відноситься до періодики, що цитуються наукометричними базами Scopus та Web of Science.

Опубліковані результати дослідження відповідають вимогам наказу МОН України від 17 жовтня 2012 року №1112(зі змінами) /Про опублікування результатів дисертації на здобуття наукових ступенів доктора і кандидата наук/ зокрема підпункту 2.2.

Ідентичність змісту автореферату основним положенням дисертації. Автореферат є узагальненим коротким викладом основного змісту дисертації. Відповідає основним положенням, які висвітлено в тексті дисертаційної роботи, не містить положень або ідей, які не наводяться в основному тексті дисертації. В авторефераті стисло окреслено актуальність, мету, об'єкт, предмет, методи, експериментальні і теоретичні результати дослідження, та їх практичне значення.

Поряд з цим, робота не позбавлена окремих недоліків, на які треба звернути увагу, а саме:

1. Перш за все, незрозуміло, що автор має на увазі під фразою «власними сигналами кінетичних мікрофаз»/що за власні сигнали/, та як розуміти вислів «самоузгоджений термодинамічний підхід».

2. У роботі нечітко фіксується той факт, що мікрофази в полімерних системах є кінетичними тільки після переходу через температуру склування. До температури склування вони можуть бути лише статичними. А висновок про те, що наявність додаткових мікрофаз у наповнених системах залишається «практично не з'ясованим» в певній мірі протирічить даним літературного огляду про активацію наповнювачем структуроутворення в системах.

3. На с.67 сказано, що об'ємний вміст наповнювача змінювався від «0,01 до 0,5 об%». Не зрозуміло, яким чином з такою точністю визначалась об'ємна, а не масова концентрація. Те ж саме с.81

4. Не зрозумілі окремі питання при розгляді впливу температури на електропровідність системи, зокрема, про підтвердження якої гіпотези йде мова на с.86

5. На рис.3.4а залежності так означеної в роботі структурно кінетичної активності для всіх систем аналогічні, а відсутність на графіках довірчого інтервалу може привести до думки, що має місце одна залежність.

6. На рис.3.5 представлена петля гістерезису для електропровідності системи ПВХ. Пояснення існування петлі проведено на основі існування різного ступеня впорядкованості в системі. Це не очевидно, тому вимагає додаткового підтвердження. Адже петля гістерезису може бути викликана, зокрема, простим процесом відпалювання зразка при первинному нагріванні.

7. Чим можна пояснити досить складний характер зміни теплоємності на рис.4.1,а,б. в залежності від вмісту наповнювача, а саме, зменшення C_p для ізотерм при $T=303; 313K$ в області до 0.02%об і зростання C_p для ізотерм вищих за 333 K. Пояснення з використанням фрази «частота коливань елементів структури композиту» незрозуміла. Коливання яких саме елементів структури дає свій вклад в теплоємність?

8. Пояснення концентраційної залежності зміни ентропії ПВХ відбувається на основі передбачення про «структурне впорядкування композиту за рахунок інtermолекулярних зв'язків». Необхідно пояснити, в яких структурах полімерної системи виникають такі зв'язки.

Загальні висновки та оцінка дисертації

Дисертація Ляшука Т.Г. «Вплив морфологічної гетерогенності на релаксаційні та теплофізичні властивості нанонаповненого полівінілхлориду», є самостійним завершеним науковим дослідженням і створює цілком позитивне враження. В дисертації отримані нові науково обґрунтовані експериментальні результати, а також запропоновані варіанти їх прикладного застосування.

Опонент відмічає значний об'єм експериментальних результатів, отриманих автором роботи, що, зокрема, відображено значною кількістю

рисунків і таблиць. Заслуговує на відзначення логічний і послідовний виклад матеріалу та відповідна якість оформлення дисертації.

Обґрунтованість наукових положень та висновків, сформульованих у дисертації, достовірність та наукова новизна одержаних результатів, повнота їх викладення в опублікованих наукових працях засвідчують наукову самостійність автора та високий рівень проведених досліджень.

Висловлені зауваження не впливають на загальну оцінку результатів дисертаційної роботи.

На думку опонента, дисертаційна робота Ляшука Тараса Григоровича «Вплив морфологічної гетерогенності на релаксаційні та теплофізичні властивості нанонаповненого полівінілхлориду» відповідає вимогам «Порядку присудження наукових ступенів та присвоєння вченого звання», затвердженого постановою Кабінету Міністрів України від 24 липня 2013 року №567 (зі змінами), зокрема пунктам 11-13, а її автор, Ляшук Тарас Григорович, заслуговує на присудження наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.19 – фізика полімерів.

Офіційний опонент

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

