

## ОТЗЫВ

### ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

на диссертационную работу Степана Викторовича Литвинова на тему: «Моделирование реологических процессов в полимерных и композиционных материалах при термосиловом воздействии», представленную к защите на соискание учёной степени доктора технических наук по научной специальности 1.4.7. Высокомолекулярные соединения.

Диссертационная работа Литвинова С. В. посвящена решению ряда задач механики полимеров и композиционных материалов, для которых общим является учёт специфики реологических свойств материалов различного типа. Рассматриваемые задачи представляют несомненный теоретический интерес и крайне важны для практического использования полимеров и композитов в различных изделиях технического назначения, в том числе работающих в сложных эксплуатационных условиях, что доказывает **актуальность** исследования.

Композиты на основе полимерных материалов находят широкое применение в новой технике, где они несут серьезные функциональные, в том числе прочностные, нагрузки. При создании конструкций из таких материалов требуются значительные трудовые и ресурсные затраты даже на стадии проектирования. Очевидно, что создание и развитие научно обоснованных методов расчета таких конструкций и прогнозирования их работоспособности является важной научно-технической задачей.

#### **Анализ содержания и оформления диссертации**

Диссертация Литвинова С.В. состоит из введения, шести глав, основных выводов, библиографического списка и трёх приложений. Изложена на 289 страницах машинописного текста и содержит 124 рисунка и 24 таблицы. Список литературы содержит 202 наименования. В приложении представлены как теоретические выкладки, так и результаты практической реализации в виде актов и свидетельств о государственной регистрации программы для ЭВМ.

Переходя к оценке содержательной части диссертации, стоит отметить, что различные задачи механики полимеров в различных постановках во множестве рассматривались в литературе. При оценке полученных в диссертации результатов, и при квалификационной оценке диссертанта, важно обращать внимание на уровень оригинальности исследований. В частности, именно поэтому в отзыве значительное внимание уделено оригинальности исследований, представленных в диссертационной работе. Исходя из этих соображений, рассмотрим, например, задачу об определении физико-механических свойств полимера (глава 2 и глава 4). Конечно же, это не новая задача, но автор формулирует ее в оригинальном аспекте, позволяющем определять искомые параметры не путём многочисленных экспериментальных данных и их анализа, а на основе обработки существующих или вновь полученных кривых релаксации полимеров. Снижение общих трудозатрат позволило автору пойти дальше и не ограничиваться искомыми параметрами только как функции одной переменной. Несомненно, данная возможность существенно расширяет область как **теоретического применения** результатов работы в виде внедрения методики обработки релаксационных кривых всевозможных полимеров, так и **практического применения**, в частности, учёта в расчётах максимально возможных факторов, влияющих на прочность и жёсткость полимерных конструкций. Может показаться, что это некий чисто теоретически значимый результат, и достаточно реальное применение данного подхода не оправдано в связи с повсеместным внедрением универсальных расчётных комплексов, основанных на численных методах, как правило, методе конечных элементов. С другой стороны, подобное повсеместное внедрение подобных комплексов (ABAQUS, ANSYS, SolidWorks и др.) может выработать ложное представление о том, что такие комплексы могут вычислить всё, что угодно, и, как угодно. В частности, что в указанных программных продуктах нет ни одного комплекса, который бы в используемых уравнениях связи напряжения-деформации учитывал развитие

обратимых деформаций, присущих именно полимерным материалам. Таким образом, выбранный диссертантом подход учёта высокоэластических деформаций полимера, в том числе и упругих, и реологических, определяемых обобщённым нелинейным уравнением связи Максвелла-Гуревича, полностью оправдан.

Следует отметить и приведённые уравнения функционала поля в параграфе 1.2.2. При использовании готовых решений, приведённых в многочисленной литературе, авторы редко проводят их проверку и их анализ. При расчёте физических полей допускается дифференциальное уравнение второго порядка приводить к минимизации соответствующего ему выпуклого функционала. Автор диссертации показывает, что данный функционал записывается без коэффициента  $1/2$ . Как правило, указанный коэффициент вносит весьма малую погрешность, однако данное обстоятельство необходимо учитывать при нестационарных во времени процессах в связи с возможным накоплением весьма значительной погрешности.

**Вторая глава** посвящена вопросам получения констант или функциональной зависимости параметров, входящих в используемое уравнение связи напряжений и деформаций. Показано, что даже физико-механические параметры в исследованиях одного и того же автора могут очень сильно различаться. Автор работы демонстрирует альтернативную методику определения упругих и реологических параметров полимера, основанную на математической обработке кривых релаксации. Для оценки достоверности автор сопоставляет исходные экспериментальные кривые с теоретическими кривыми, полученными при помощи моделирования эксперимента на основе определённых параметров. Предложенная автором методика при наличии достаточного количества экспериментальных кривых позволяет определять физико-механические параметры материала как функциональную зависимость от двух факторов. Так, автором проведена обработка кривых релаксации эпоксидного связующего ЭДТ-10 и параметры уравнения состояния представлены в виде полиномов, как функции от

температуры и уровня полной деформации тела, что, без сомнения, представляет большой научный интерес.

*Третья глава* посвящена наиболее общей постановке задаче о напряженно-деформированных цилиндрах с учетом температурной неоднородности (по радиусу) материала. Задача решается численно при помощи нескольких методов: метода конечных элементов (МКЭ) и метода конечных разностей (МКР) при некоторых заданных значениях параметра материала с последующим сопоставлением результатов между собой. Автор проводит достаточно интересный анализ различных вариантов постановки задачи, в которой проявлялась бы роль разных факторов, к примеру, фактор корректной аппроксимации функционала по времени при определении температурного поля. Этот поход представляется практически важным, поскольку физико-механические свойства полимера сильно зависят от температуры, что естественно необходимо принимать во внимание при расчёте ответственных конструкций из полимеров.

Стоит обратить внимание на использование распределения узлов времени по закону геометрической прогрессии, которое может показаться странным. Однако, расчёт адгезионного соединения, приведенный в шестой главе, без данного оптимизационного подхода, скорее всего, невозможно выполнить. Дело в том, что расчётный период составляет свыше 2 лет, и интервалы времени выбраны таким образом, что отношение последнего интервала времени к первому равно  $10^6$ .

Другим оптимизационным параметром является выбор центральной точки конечного элемента. При решении задач в декартовых координатах, за центральную точку принимают, как правило, среднее арифметическое координат всех узлов, принадлежащих рассматриваемому конечному элементу. Иная ситуация складывается при решении осесимметричных задач — выбор центра тяжести необходимо производить центровзвешенно, обеспечивая равенство объёмов «внутренней» и «внешней» частей, что и отражено в работе автора, но, к большому сожалению, часто игнорируется

инными исследователями. Решение модельных задач в конце главы позволяет произвести оценку целесообразности принятых оптимизационных подходов.

Подводя некоторый промежуточный итог оценки оригинальности диссертационной работы, подчеркнем, что оригинальный вклад автора в проблемы высокомолекулярных соединений и механики полимеров, который должен быть оценен положительно, состоит именно в анализе многочисленных факторов и учёте их при многочисленных оптимизационных подходах, благодаря чему и были достигнуты важные результаты.

*В четвёртой главе* основное внимание уделяется актуальной задаче исследования изменения свойств полимеров при вводе добавок или под действием ионизирующего излучения. При этом изменение свойств может быть весьма существенным и приводить как к положительным, так и отрицательным эффектам. Данный вопрос очень актуален в связи с тем, что облучение полимеров производят, в частности, в медицинских целях для стерилизации полимерных изделий, в том числе и имплантов, воспринимающих значительные нагрузки. В работе приведены результаты, показывающие характер изменения напряжённо-деформированного состояния «условного» полимерного изделия при различных сочетаниях наполнителя и поглощенной дозы. Интересен наблюдаемый эффект, при котором стабилизация напряжений за счёт реологических процессов в изделии отличается для осевых составляющих и для главных напряжений.

Автором рассматривается задача, представляющая научный интерес не только с теоретической стороны, но и с практической. Задача заключается в возможности создания равнопрочного цилиндра путём управления его свойств. Создание равнопрочных тел позволяет максимально полно использовать весь доступный ресурс материала. При варьировании доли добавок в полимере в разных частях, создаётся неоднородность, как и в случае теплового, или иного воздействия. Автором получено такое теоретическое распределение гидроксиапатита в теле по радиусу, при котором в теле возникнет равнопрочное состояние.

Также в данной главе приводится задача определения напряжённо-деформированного состояния бетонных цилиндров под действием ионизирующего излучения. Автор этим демонстрирует работоспособность предложенных исследований к композиционным материалам, с неорганической матрицей.

Автор диссертации избегает распространённых МКЭ комплексов для решения поставленных задач, в частности, ввиду того, что, как уже отмечалось ранее, в этих комплексах отсутствует учет развития обратимых деформаций в уравнениях связи напряжения-деформации. Взамен этого, *в пятой главе* автором был разработан пакет модулей для программного комплекса MatLab, на что имеется свидетельство о регистрации программ ЭВМ. При создании модулей автор построил матрицу жёсткости и вектор нагрузок для используемого конечного элемента. В качестве исходного был выбран прямоугольный конечный элемент, функция формы которого описывается полиномом первой степени. С одной стороны, это достаточно простой вид конечного элемента, с другой, автором проводится полностью аналитическое интегрирование и функции формы по конечному элементу, что в дальнейшем позволило достичь большей точности даже по сравнению с многоузловыми конечными элементами, определяемыми численно. Апробацию полученного конечного элемента автор проводит на расчёте полимерного тела, остывающего при извлечении из тела-источника тепла. Данная задача может представлять собой модель выхода полимерного изделия из профилирующего устройства технологической линии. Проводится расчёт изменения температурного поля в теле в результате теплообмена с окружающей средой. Показана возможность оценки остаточных напряжений в готовом изделии, возникших вследствие наличия градиента температур при охлаждении. Это весьма важная практическая задача, поскольку позволяет провести оценку напряжений в готовом теле, которыми обычно пренебрегают.

*В шестой главе*, с учетом многочисленных оптимизационных исследований, автор при помощи прямого МКЭ моделирования проводит

решение задачи расчёта адгезионного соединения на длительную прочность. Проблема сделать это при помощи стандартных МКЭ пакетов заключается в том, что адгезионный слой имеет крайне малую толщину по сравнению с габаритами всей системы и при создании МКЭ сетки вертикальный и горизонтальный размеры прямоугольного конечного элемента могут существенно отличаться. Классическая МКЭ модель предполагает, что все размеры конечного элемента должны или быть равны между собой, в идеальном случае, или стремиться к этому. Полученные автором путём аналитического интегрирования в рамках заданной функции формы конечный элемент и матрица жёсткости помогли обойти это ограничение.

Интерес представляют и полученные результаты расчёта. Подобные задачи ранее решались при помощи иных методов, в том числе и метода пограничного слоя. Однако метод пограничного слоя сводится к дифференциальному уравнению относительно одного неизвестного — касательных напряжений между адгезивом и субстратом. Применённый автором подход по МКЭ моделированию позволяет произвести полноценную оценку напряжённо-деформированного состояния всей исследуемой системы. Заметим, что полученные автором результаты принципиально отличаются от решения иных исследователей. Так, по мнению автора с течением длительного периода времени прекращается рост напряжений и наблюдается их релаксация, по мнению иных авторов должно произойти разрушение адгезионного соединения. Конечно, для полноценного ответа на вопрос, чьё решение является наиболее точным, необходимо проведение полноценных экспериментальных изысканий. Ситуацию осложняет то, что моделируемые отрезки времени составляют очень большие промежутки, составляющие более 2 лет. Скорее всего, подобные эксперименты в настоящее время практически невозможны. О достоверности результатов, полученных автором, говорит ряд иных признаков, в частности, наличие неустановившейся ползучести на начальных временных этапах (характерной именно для полимерных

материалов), совпадение результатов, полученных при помощи нелинейной и линейной теорий и т. д.

Рассматривая проведённый автором эксперимент, заметим, что, с одной стороны, он хорошо согласуется с результатами теоретических расчётов, с другой — время эксперимента ограничивается только 24 часами, что явно недостаточно для полноценной оценки длительной прочности адгезионного соединения. Желательно также учитывать проявление высокоэластической деформации, которая в полимерах состоит из «быстрой» (порядка до 100 суток) и «длительной» (свыше 100 суток). Говоря про составляющие ползучести полимера, отметим, что на протяжении всей диссертационной работы исследуются задачи об исследовании напряжённо-деформированного состояния полимерных тел с учётом их релаксационных свойств. Здесь уместно сделать терминологическое замечание. Автор говорит о спектре времен релаксации. В действительности, речь идет о дискретном спектре распределения времен запаздывания (поскольку суммируются деформации), что не одно и то же.

Представленные автором результаты указывают на большой объем проведенных вычислений. Сопоставление результатов вычислений по полной постановке задачи и в ее линеаризованном варианте также важно для оценки корректности решения и оценки возможностей упрощенных подходов.

**В заключении** представлены основные результаты и сделаны выводы по работе. Выводы соответствуют поставленным задачам, они содержательны и имеют как научную, так и практическую ценность.

**Автореферат соответствует содержанию диссертации.**

Оценивая работу в целом, следует заметить, что текст написан ясно и точно. Выводы и решения уравнений вполне поняты и стиль, и язык изложения не вызывают возражений.

**Публикации по теме диссертации.**

Основные материалы работы изложены в 80 научных публикациях, из них 39 — статьи в изданиях, рекомендованных ВАК РФ, 20 — статьи в



изданиях, входящих в международные реферативные базы Scopus/Web of Science; 14 — в других периодических изданиях. Получено 5 авторских свидетельств на программы для ЭВМ. Результаты научных исследований внедрены в 5 организациях, о чем имеются акты.

### **Научная новизна исследований и полученных результатов**

1. Предложена на основе кривых релаксации полимеров методика определения упругих и реологических параметров, входящих в уравнение состояния Максвелла–Гуревича.

2. Представлены результаты исследования напряжений и деформаций, возникающих в полимерном теле, при различных вариантах загрузки, а также с различными вариантами оптимизации математической модели.

3. Проведено исследования напряжённо-деформированного состояния полимерного изделия при учёте физико-механических параметров полимера как функции различных факторов (наличия физических полей, наличие добавок и т.д.)

4. Проведено исследование напряженно-деформированного состояния полимерного изделия, охлаждаемого в окружающей среде с учетом градиента температуры во времени.

5. Представлен анализ расчёта длительной прочности адгезионного соединения на нормальный отрыв с учётом наличия составляющей ползучести сдвиговой деформации.

**Значимость полученных автором диссертации результатов для теории и практики.**

#### **Теоретическая значимость:**

Предложен комплексный подход по оптимизации математической модели определения напряжённо–деформированного состояния полимерных тел, позволяющий адекватно прогнозировать поведение изделия при комплексном изменении внешних факторов.

Проведено исследование ползучести толстостенного цилиндрического полимерного тела с учётом влияния физических полей и наличия добавок на упругие и высокоэластические параметры материала и их спектров времён релаксации как функции нескольких переменных. Тем самым показана возможность адекватного прогнозирования поведения изделия с учетом изменения состава материала и его свойств.

#### **Практическая значимость заключается:**

Представлена методика определения физико–механических параметров полимера по одним только кривым релаксации, что позволяет получить необходимые упругие и реологические данные максимально быстро. Тем самым снижая временные и ресурсные затраты на аналитические исследования.

На основании проведённых исследований в программном комплексе MatLab представлен комплект модулей для определения напряжённо–деформированного состояния полимерных тел в осесимметричной постановке. Как элемент прогнозирования поведения тел для решения задачи, описанной выше.

Решена практически важная задача определения длительной прочности адгезионного соединения при нормальном отрыве. Такое решение позволит прогнозировать поведение адгезионного соединения без длительных натурных испытаний.

Результаты теоретических и экспериментальных исследований внедрены в: ООО «Элиар ком», ООО «Олеум», ГК АКСтрой, ООО «НИЦ «НИКА».

Степень обоснованности и достоверности научных положений, выводов и рекомендаций, изложенных в диссертации, обеспечена применением научно-обоснованных методов, аттестованных методик исследований, государственных стандартов и современных средств измерения, использованием современных литературных источников. Научные положения, выводы и рекомендации, сформулированные в диссертации,

подкреплены фактическими данными и наглядно представлены в приведенных таблицах и на рисунках.

Достоверность полученных результатов диссертации базируется на логичном, методически-обоснованном подходе к постановке и решению задач, а также успешном достижении цели исследований.

#### **Замечания к работе:**

К диссертационной работе, как и к любому научному труду имеется ряд замечаний:

1) Автор в своей работе использует термин «эпоксидная смола ЭДТ-10», что является неверным, это связующее, состоящее из нескольких компонентов, в т.ч. отвердителя.

2) В работе автора (табл.2.7) результаты определения физико-механических характеристик связующего ЭДТ -10. Однако, не представлены параметры процесса отверждения связующего, был ли проведен ступенчатый режим отверждения, какова гель-фракция, какую температуру стеклования имеет конечное связующее. Без такой информации сравнение не будет корректным, т.к. допущением моделей является полное отверждение связующего.

3) В разделе 4.1 приведены результаты влияния ионизирующего излучения. Стоит отметить, что в рассматриваемом примере воздействию ионизирующего излучения приводит к изменению структуры полимера в объеме. Под воздействием происходит как деструкция, так и сшивка макромолекул, кроме того, что приводит к изменению реологических характеристик и однозначно трактовать результаты нельзя, особенно с учетом не знания термической предистории изготовления образцов.

4) В разделе 5.2, 5.3 повсеместно применяется термин «экструдер», однако, применение в данном, конкретном, случае неправомерно, т.к. получение изделия происходит в формующем инструменте (рис.5.5), относящемся к технологической оснастке, да и в целом применение

экструдера в данном случае считаю сомнительным, обычно используется иное оборудование.

5) Так же в разделе 5.3 п. 4 выводов, считаю необоснованным термин высокоэластические деформации материала. Рассматриваемый пример относится к терморезактивным системам и образование пространственной сетки вследствие отверждения приводит к снижению подвижности до межузловых фрагментов, а для рассматриваемой системы они не являются гибкими априори.

6) При аппроксимации физико-механических параметров полимера как функции двух переменных, автор проводит моделирование для случаев, когда произвольные параметры попадают внутрь диапазона опытных данных. Однако, вопрос о том, можно ли применять указанную функциональную зависимость физико-механических параметров от произвольных переменных, выходящих за область экспериментальных данных, автором не затронут.

7) Применение подходов, представляемых автором в диссертационном исследовании было бы интересно сравнить с данными, получаемыми исходя из прогностических расчетов, полученных в прикладных программных пакетах (ABAQUS, ANSYS, SolidWorks и др.).

8) П.1 заключения, не совсем понятен термин «усовершенствованно» и его соотношение с научным направлением.

9) П.2, 4, 10, 11 заключения носят общий характер изложения и не отражают научную и/или практическую значимость исследования.

Указанные замечания носят рекомендательный или дискуссионный характер и не снижают теоретической и практической значимости диссертационной работы.

### **Заключение**

Диссертационная работа соответствует следующим пунктам паспорта специальности «Высокомолекулярные соединения»: п.7. Физические состояния и фазовые переходы в высокомолекулярных соединениях. Реология

полимеров и композитов; п.8. Усовершенствование существующих и разработка новых методов изучения строения, физико-химических свойств полимеров в конденсированном состоянии и других свойств, связанных с условиями их эксплуатации.

Таким образом, на основании изложенного, считаю, что представленная к защите на соискание ученой степени доктора технических наук диссертация «Моделирование реологических процессов в полимерных и композиционных материалах при термосиловом воздействии», в полной мере удовлетворяет требованиям пунктов 9-14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24 сентября 2013 года (в актуальной редакции) ВАК РФ к докторским диссертациям, а ее автор Литвинов Степан Викторович заслуживает присуждения искомой учёной степени доктора технических наук по специальности 1.4.7. Высокомолекулярные соединения.

Доктор технических наук (05.17.06 —  
Технология и переработка полимеров и  
композитов), профессор (05.17.06 —  
Технология и переработка полимеров и  
композитов), заведующий кафедрой  
технологии переработки полимеров и  
композиционных материалов ФГБОУ ВО  
«КНИТУ»

Тимур  
Рустамович  
Дебердеев




Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Казанский национальный исследовательский технологический университет»  
Адрес: 420015, Российская Федерация, Республика Татарстан, Казань, ул. К. Маркса, 68  
Тел.: +7 (843) 231-41-56; +7-987-2314249  
e-mail: [DeberdeevTR@corp.knrntu.ru](mailto:DeberdeevTR@corp.knrntu.ru), [deberdeev@mail.ru](mailto:deberdeev@mail.ru) URL: <http://www.kstu.ru>