



"УТВЕРЖДАЮ"

Директор ФГБУН Институт физики прочности и
материаловедения СО РАН

Е.А. Колубаев

03 03 2025 г.

ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

на диссертацию
Жеребцова Дмитрия Дмитриевича

«Свойства и закономерности формирования структуры самоармированных композиционных материалов на основе волокон сверхвысокомолекулярного полиэтилена», представленную на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук по специальности
1.3.8 – Физика конденсированного состояния

Актуальность темы исследования

В отличие от традиционных композиционных материалов (КМ), компоненты которых состоят из различных материалов, самоармированные композиционные материалы (СКМ) содержат армирующие элементы и матрицу, которые представлены одним типом материала. Одним из главных достоинств полимерных СКМ является их легкость и простота переработки, что делает их экологически чистыми альтернативами традиционным КМ.

Волокна сверхвысокомолекулярного полиэтилена (СВМПЭ), обладающие высокими показателями прочности и устойчивости к повреждениям, предпочтительно рассматриваются для изготовления СКМ. Однако, несмотря на преимущества, СКМ на основе СВМПЭ не получили до настоящего времени широкого применения из-за недостаточной изученности их механических и трибологических свойств.

Разработка самоармированных композиционных материалов на основе СВМПЭ является несомненно **актуальной** и позволит объединить в одном изделии, выдающиеся характеристики инертности и износостойкости СВМПЭ и рекордные механические свойства волокон этого материала. Устранение пробелов в научном понимании самоармированных композитов на основе СВМПЭ будет способствовать развитию этого класса материалов, их улучшению и расширению сферы применения.

Научная новизна диссертационной работы Жеребцова Д.Д. состоит в следующем:

1. Определены механизмы, отвечающие за формирование однокомпонентных и двухкомпонентных композиционных систем на основе ориентированных волокон СВМПЭ и определяющие структуру изучаемых композиционных материалов.

2. Выявлены ключевые факторы термического прессования СКМ, изготовленных только из волокон СВМПЭ (температура и давление). Время выдержки не оказывает существенного влияния.

3. Установлено значительное повышение температуры плавления волокон СВМПЭ, связанное с аллотропическим переходом от орторомбической кристаллической решетки к гексагональной во время термического прессования; доля сохранившихся армирующих волокон может быть оценена с помощью уравнения Клапейрона — Клаузиуса.

Практическая значимость работы заключается в следующем:

1. Представлены два подхода к созданию однокомпонентных и двухкомпонентных систем на основе волокон СВМПЭ. Оба подхода предполагают изготовление композиционных материалов методом термического прессования, где получаемые материалы обладают уникальными свойствами по сравнению с исходными волокнами СВМПЭ и его изотропным состоянием.

2. Модуль упругости самоармированных композиционных материалов увеличен до 35 ГПа, а предел прочности до 1.4 ГПа, что является рекордными для однокомпонентных СКМ на основе волокон СВМПЭ.

3. Предложен инновационный метод непрерывного введения матричной фазы с использованием раствора ортоксилола и ПЭВД в волокна СВМПЭ для производства самоармированных композиционных материалов.

4. Разработан способ получения слоистых гибридных композиционных материалов, сочетающих изотропный СВМПЭ и СКМ на основе волокон СВМПЭ.

Достоверность результатов работы обеспечена применением общепризнанных стандартизованных методик измерений, рациональным выбором современного измерительного оборудования и сопоставимостью с результатами других авторов.

Структура диссертации

Диссертация состоит из введения, пяти глав, общих выводов, списка литературы и двух приложений. Работа изложена на 120 страницах, включает 62 иллюстрации и 4 таблицы. Список литературы состоит из 122 наименований.

Содержание диссертации

Во введении обоснована актуальность и значимость выбранной темы, указаны цели и задачи исследования, отражены научная новизна и практическая значимость полученных результатов. Подтверждена достоверность результатов, перечислены положения, выносимые на защиту, описана структура диссертации, отмечен личный вклад автора и приведены сведения об апробации результатов исследования.

В первой главе представлен обзор литературы, посвященный подходам к созданию СКМ. Рассматривается концепция самоармирования, ее развитие и классификация СКМ. Особое внимание уделяется формированию структуры полимерных СКМ, а также преимуществам использования волокон СВМПЭ в качестве основного материала СКМ. Оценивается потенциал применения таких материалов по сравнению с существующими коммерческими аналогами. Подчеркивается, что переработка СВМПЭ возможна только методом термического прессования. В обзоре анализируются различные методы изготовления СКМ и механизмы формирования их структуры в зависимости от используемых подходов.

Во второй главе представлены все методические указания по проводимым

исследованиям и испытаниям. Показаны и подробно описаны методы изготовления изучаемых материалов. Представлены марки и фирмы производителей материалов.

В третьей главе описаны результаты теплофизических исследований исходных волокон СВМПЭ. Показано, что для предотвращения активного плавления волокон необходимо применение внешнего воздействия. Показан способ оценки остаточной ориентированной фазы по результатам ДСК. Выявлены зависимости долей фаз и взаимодействия компонентов однокомпонентных СКМ от параметров изготовления. Предложена термодинамическая модель, основанная на уравнении Клапейрона — Клаузиуса, которая позволяет оценить доли армирующей и матричных фаз в однокомпонентных СКМ в зависимости от параметров термического прессования. Показана зависимость структуры однокомпонентных СКМ от температуры термического прессования. Показано, что взаимодействие волокон в составе композиционного материала происходит за счет переплетения макромолекул, находящихся на поверхности волокон, и которые претерпели плавление во время термического прессования.

В четвертой главе рассматриваются различные свойства однокомпонентных СКМ на основе волокон СВМПЭ. Показаны зависимости некоторых свойств СКМ от параметров изготовления. В ходе испытаний на растяжение был достигнут наибольший предел прочности на растяжение для однокомпонентных СКМ на основе волокон СВМПЭ. При сравнительных трибологических испытаниях выявлено, что изучаемые материалы обладают меньшим коэффициентом трения и меньшим износом по сравнению с изотропным материалом. Показано, что СКМ меньше подвержены ползучести под статической нагрузкой по сравнению с изотропным СВМПЭ.

В пятой главе представлен способ изготовления гибридных слоистых материалов, совмещающих в одном изделии СКМ на основе волокон СВМПЭ и изотропного СВМПЭ. Показана зависимость структуры и свойств исследуемых гибридных материалов от параметров термического прессования. Повышение температуры изготовления позволяет увеличить взаимодействие между слоями гибридного материала, но уменьшает долю армирующего элемента в СКМ.

В шестой главе представлены результаты исследований СКМ на основе волокон СВМПЭ и ПЭВД, выступающего в качестве матричного материала. Совмещение волокон и матричного полимера осуществлялось непрерывным способом за счет пропитки волокон в бункере с раствором ПЭВД в ортоксилоле. Полученные филаменты использовали для изготовления двухкомпонентных СКМ методом термического прессования. Содержание матричной фазы варьировалось за счет изменения концентрации ПЭВД в ортоксилоле. ДСК-анализ показал, что пропитка волокон в бункере с горячим раствором не влияет на структуру волокна. Выявлено, что взаимодействие матричного и армирующего элементов происходит за счет адгезионного взаимодействия матрицы и волокон.

Выводы по диссертационной работе содержат теоретические и практические результаты проведенных исследований.

Наиболее важными результатами исследования являются следующие:
разработан способ изготовления однокомпонентных СКМ на основе волокон СВМПЭ методом термического прессования с частичным плавлением кристаллической части

волокон за счет перехода орторомбической кристаллической решетки в гексагональную под действием давления;

свойства однокомпонентных СКМ на основе волокон СВМПЭ определяются долей исходной сохранившейся ориентированной фазы и долей матричной фазы, появляющейся в результате частичного плавления волокон СВМПЭ. Повышенное давление способствует сохранению ориентированной фазы и препятствует формированию матричной фазы;

- разработка двухкомпонентных СКМ на основе волокон СВМПЭ с матричной фазой из ПЭВД. Оптимальные характеристики двухкомпонентного СКМ достигаются при соотношении волокон СВМПЭ к ПЭВД примерно 75 к 25.

Рекомендации по использованию результатов и выводов, приведенных в диссертации:

В работе получен ряд результатов, которые представляют интерес для специалистов, занимающихся исследованиями и разработками в области полимерных композиционных материалов на основе термопластичных армирующих наполнителей, а также для специалистов, занимающихся внедрением экологичных и перерабатываемых материалов. Результаты и выводы диссертации могут быть использованы в ряде научных организаций и промышленных предприятий РФ: Сколковский институт науки и технологий, РХТУ им. Д.И. Менделеева, МГУ им М.В. Ломоносова, КФУ, ВНИИНМ имени академика А.А. Бочвара, ООО "ЗАО ТРЕК-Э КОМПОЗИТ", ПАО «СИБУР» и ряд других.

По диссертационной работе Жеребцова Д.Д. имеются следующие **замечания**:

1. В работе представлены расчеты смещения температуры плавления только на одном примере, что не дает возможности однозначно оценить их применимость для других случаев.
2. Постулируемое заключение о независимости свойств однокомпонентных СКМ на основе волокон СВМПЭ от времени выдержки в процессе термического прессования следовало бы подкрепить не только временной зависимостью степени кристалличности, но и характером изменения механических свойств, например, прочности на сдвиг.
3. В диссертационной работе вывод об эпитаксиальном характере роста матричной фазы в однокомпонентных СКМ на основе волокон СВМПЭ делается на основе анализа данных рентгеновских дифрактограмм, являющихся интегральной характеристикой образца, в то время как анализируемый процесс развивается весьма локально.
4. Для двухкомпонентных систем на основе СВМПЭ и ПЭВД слабо представлены механические, трибологические и усталостные свойства материала. А именно они представляют больший практический интерес в аспекте практического применения.
5. Также для двухкомпонентных систем на основе СВМПЭ и ПЭВД в недостаточной степени представлены результаты структурных исследований. В

частности, вывод о хорошей смачиваемости ПЭВД и СВМПЭ делается лишь на основании данных РЭМ-фотографий филаментов, в то время как более адекватным методом характеризации является измерение краевого угла смачивания.

Указанные замечания носят частный характер, не затрагивают сути защищаемых положений и выводов, а также не влияют на общую высокую оценку диссертации.

Заключение

В целом в диссертации предложен и реализован комплексный подход к решению важной научной и практической задачи – разработке самоармированных композиционных материалов (СКМ) нового поколения на основе СВМПЭ волокон. Работа выполнена на высоком научном уровне, ее результаты имеют прикладное значение и могут быть использованы в отраслях, требующих применения материалов с высокими механическими свойствами и износостойкостью.

Результаты выполненных исследований, составившие диссертацию, полностью опубликованы в авторитетных российских и международных научных журналах. Автореферат правильно отражает содержание диссертации.

Диссертация является завершенным научным исследованием, выполненным на высоком уровне и посвященным актуальной проблеме.

Диссертация Жеребцова Дмитрия Дмитриевича «**Свойства и закономерности формирования структуры самоармированных композиционных материалов на основе волокон сверхвысокомолекулярного полиэтилена**», представленная на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.8 — Физика конденсированного состояния, соответствует всем требованиям «Положения о присуждении ученых степеней в НИТУ МИСИС», а ее автор, Жеребцов Дмитрий Дмитриевич, заслуживает присуждения ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.8 — Физика конденсированного состояния.

Отзыв ведущей организации диссертационной работы Жеребцова Д.Д. рассмотрен и одобрен на заседании лаборатории механики полимерных композиционных материалов, присутствовало 12 человек, протокол № 3 от 25 февраля 2025 г.

Председатель семинара:

Заведующий ЛМПКМ ИФПМ СО РАН,
доктор технических наук, профессор
Панин Сергей Викторович
(специальность 01.02.04 – механика деформируемого твердого тела)

Секретарь семинара:

кандидат физико-математических наук, с.н.с. ЛМПКМ ИФПМ СО РАН
Корниенко Людмила Александровна
(специальность 1.3.8 – физика конденсированного состояния)