ОТЗЫВ

Официального оппонента Панина Сергея Викторовича
на диссертацию Чирикова Александра Александровича
«Структура и механические свойства неразъемных соединений сверхвысокомолекулярного полиэтилена и материалов на его основе, формируемых с помощью электромагнитной индукции», представленной на соискание ученой степени кандидата технических наук
по специальности 2.6.17 – Материаловедение

1. **Актуальность диссертационной работы**

Одним из перспективных технических полимеров по сочетанию различных функциональных свойств является сверхвысокомолекулярный полиэтилен (СВМПЭ), что определяет предпочтительные области его промышленного применения. Однако, при очень высокой молекулярной массе, СВМПЭ имеет чрезвычайно высокую вязкость расплава (значение ПТР близко к нулю), что существенно осложняет или делает невозможным его обработку стандартными для полимеров методами (экструзия, литье под давлением и др.), а также получение неразъемных соединений традиционными способами сварки. Указанные ограничения сдерживают широкое внедрение изделий из СВМПЭ в промышленности.

Диссертационная работа Чирикова А.А. посвящена актуальной научно-технической проблеме, а именно разработке технологии получения неразъемных соединений (НС) сверхвысокомолекулярного полиэтилена и композитов на его основе с помощью метода электромагнитной индукции (ЭМИ) на основе изучения особенностей структурообразования и механических свойств.

2. **Научная новизна и научная значимость** работы заключается в следующем:

— Впервые установлены закономерности развития физико-химических и физико-механических процессов, происходящих при формировании НС СВМПЭ и композитов на его основе при термическом воздействии методом ЭМИ, что позволило получить качественные неразъемные соединения с коэффициентом сохранения прочности соединений для СВМПЭ более 94 %, для модифицированных материалов на его основе – более 78 %.

— Впервые выявлена связь между структурными изменениями и физико-механическими свойствами неразъемного соединения СВМПЭ при термическом воздействии магнитной индукцией. Показано, что прочность НС обеспечивается формированием шва со степенью кристалличности на уровне исходного СВМПЭ за счет образования сферолитоподобной структуры и уменьшении дефектов плавления при кристаллизации. Протекание процессов окислительного структурирования

СВМПЭ при термическом воздействии способствует усилению когезии макромолекул на соединяемых поверхностях и адгезии на границе раздела полимера и металлической сетки, использующейся для нагрева в зоне соединения.

— Впервые установлено, что модифицирующие наполнители СВМПЭ играют роль зародышеобразователей для формирования развитых сферолитных структур в процессе кристаллизации СВМПЭ в результате термического воздействия методом ЭМИ и, таким образом, обеспечивают достаточно высокий уровень прочности, а также способствуют образованию ориентированных нанофибрилл при деформировании соединения, что является причиной сохранения высокой пластичности.

— Экспериментально определены и предложены рациональные технологические параметры термического воздействия СВМПЭ и композитов на его основе с помощью метода ЭМИ для получения качественных НС с заданным уровнем прочностных свойств, составляющим не менее 75% от исходного материала: температура процесса 250 °С, время нагрева 30 с, давление прижима 2,3 МПа.

3. Практическая значимость полученных результатов

Впервые для получения НС СВМПЭ и композитов на его основе предложена и доказана эффективность использования метода ЭМИ. Разработанная технология дает возможность получения габаритных и конструктивно сложных изделий из СВМПЭ и композитов на его основе. Разработано устройство для соединения деталей из СВМПЭ, защищенное патентом РФ.

Результаты проведенных исследований приняты к использованию в компании «Терраника» в составе деталей ходовой части вездеходов. Получено 2 акта внедрения. Определена наиболее перспективная область применения разработанного способа соединения: футеровка оборудования и конструкций горно-, нефтегазодобывающих, химических и строительных предприятий.

4. Обоснованность и достоверность полученных результатов

Достоверность и обоснованность полученных в работе экспериментальных результатов, выводов и рекомендаций обеспечена корректностью постановки задачи, использованием аттестованного оборудования, поверенных средств измерений и апробированных методик экспериментальных исследований, а также согласованностью полученных результатов, смежным опубликованным экспериментальным данным и результатам других авторов.

5. Анализ содержания диссертационной работы:

Диссертационная работа изложена на 144 страницах, состоит из введения, 5 глав, заключения, списка литературы из 170 использованных источников, 5 приложений, содержит 9 таблиц и 53 рисунка.

Во введении обосновывается актуальность выбранной темы, сформулированы цели и задачи исследований, указана научная новизна и практическая значимость научных результатов, приведены положения, выносимые на защиту.

В первой главе проведен обзор литературных источников по СВМПЭ, включающий анализ способов его синтеза, молекулярного строения, морфологии, свойств, способов модификации для улучшения эксплуатационных свойств, особенностей переработки, а также перспектив применения. Проведен анализ известных технологий получения неразъемных соединений термопластичных полимеров, их структуры и свойств, в том числе СВМПЭ и композитов на его основе. По проведенному анализу выполнена постановка задач исследований.

Во второй главе представлены характеристики объектов, методы исследования, сведения о выбранной технологии соединения образцов СВМПЭ с помощью метода ЭМИ и разработанной математической модели теплового процесса в СВМПЭ при температурном воздействии электромагнитной индукцией.

В третьей главе представлены результаты исследования структуры и физико-механические свойства НС СВМПЭ при воздействии ЭМИ с варьированием температуры в зоне соединения от 190 до 270 °С.

Показано, что внешние дефекты не наблюдаются у соединений, сформированных с помощью ЭМИ при температурах нагрева от 190 до 250 °С. При повышении температуры до 270 °С наблюдаются хрупкие «воскоподобные образования». С помощью разработанной математической модели установлено, что выбранный способ воздействия позволяет оказывать термическое влияние на глубину порядка 10 мм от сварного шва, что значительно меньше по сравнению с другими способами соединения (сварка горячим воздухом, нагревательной плитой и др.) и минимизирует деформацию изделий в процессе соединения.

Результаты исследования механических свойств образцов показали, что коэффициент сохранения прочности *К* образцов при растяжении, соединенных при температурах 190, 210, 230 и 250 °С, превышает 94 %,что значительно выше нормативного значения (*К* должно быть ≥75% согласно ГОСТ16971-71); при температуре 270 °С его значение 60,5 %, что ниже нормативно регламентируемого значения. При этом максимальное относительное удлинение наблюдается у НС, полученных при *Т*=250 °С.

Структурные исследованияпозволили установить причины изменения механических свойств. Сохранение высоких показателей прочности и относительного удлинения в соединениях, полученных при *Т*=250 °С обусловлено тем, что:

- разрушение неразъемного соединения в основном происходит по полимерной матрице, что свидетельствует о прочном контакте расплавленного полимера и металлической сетки (результаты оптической микроскопии);
- степень кристалличности образца соединения находится практически на одном уровне со степенью кристалличности монолитного образца (ДСК,

рентгеновская дифрактометрия);

- образуются развитые сферолитоподобные элементы надмолекулярной структуры и зоны сцепления фрагментов сетки в объеме материала матрицы (РЭМ);

- повторный нагрев и прессование, которые сопровождают соединение образцов приводят к значительному уменьшению количества и размеров дефектов плавления в зоне НС (РЭМ);

- происходит усиление когезии на соединяемых поверхностях и адгезии на границе раздела фаз полимер – металл за счет образования новых химических связей, что подтверждается появлением в СВМПЭ пиков, соответствующих окисленным группам (ИК-спектроскопия).

При других температурах процесса происходит либо разрушение по стальной сетке из-за низкой адгезии СВМПЭ к стали, что является причиной значительного снижения относительного удлинения у образцов, либо структура в зоне соединения не имеет сферолитный характер.

Таким образом, автором определен рациональный технологический режим неразъемного соединения СВМПЭ с помощью метода ЭМИ: температура 250 °С, время нагрева 30 сек, давление прижима 2,3 МПа, обеспечивающий высокое качество соединения (K=96,9%).

В четвертой главе представлены результаты влияния термического воздействия ЭМИ на физико-механические свойства и структуру композитов на основе СВМПЭ. В качестве наполнителей использованы каолинит, углеродные (УВ) и базальтовые волокна (БВ).

Установлено, что прочность НС композитов ниже, чем у образцов монолитного и ненаполненного СВМПЭ. Тем не менее коэффициент сохранения прочности соединенных композитов выше 78% и поэтому согласно ГОСТ 16971-71 НС считаются качественными. Введение наполнителей позволяет, судя по значениям относительного удлинения, сохранить высокую пластичность. Утверждается, что улучшение пластических свойств при наполнении СВМПЭ базальтовыми волокнами можно объяснить ориентацией по направлению разрыва нанофибрилл СВМПЭ, образующихся в процессе пластической деформации (РЭМ). Установлено, что разрушение композита в сварном шве происходит за счет разрушения волокон по сетке.

Методом ИК-спектроскопии установлено, что во всех спектрах отсутствуют пики, характерные для карбонильных групп. Это свидетельствует о том, что модифицирование предотвращает (ингибирует) окислительные реакции до и после соединения в отличии от картины, наблюдаемой для ненаполненного СВМПЭ. Так как образование таких групп способствует лучшему взаимодействию на границах раздела фаз «СВМПЭ – металл», то результаты, полученные с помощью ИК-спектроскопии также могут объяснить меньшую прочность НС композитов по сравнению с ненаполненным СВМПЭ.

В пятой главе определены основные области применения разработанного способа соединения. По результатам представленных исследований сформировано

предложение в АК «АЛРОСА» (ПАО) для использования разработанной технологии для футеровки технологического оборудования при транспортировке алмазоносной руды (бункера, кузова самосвалов).

Технология получения неразъемных соединений внедрена в компании ООО «Глобал Терраника» для изготовления деталей ходовой части вездехода «Terranica DREAMTRACK» с получением двух актов о внедрении. Предложены пути усовершенствования разработанной технологии для получения различных неразъемных соединений материалов на основе СВМПЭ с помощью электромагнитной индукции в зависимости от конструкции деталей.

В заключении приведены выводы по результатам диссертационного исследования.

6. Соответствие содержания работы указанной специальности

Диссертационная работа соответствует пунктам № 1, 2, 4 научной специальности 2.6.17 - Материаловедение (в соответствии с предыдущей редакцией номенклатуры паспорту специальности 05.16.09 – Материаловедение (в машиностроении)):

п. 1- «Теоретические и экспериментальные исследования фундаментальных связей состава и структуры материалов с комплексом физико-механических и эксплуатационных свойств с целью обеспечения надежности и долговечности материалов и изделий»;

п. 2- «Установление закономерностей физико-химических и физико-механических процессов, происходящих на границах раздела в гетерогенных структурах»;

п. 4- «Разработка физико-химических и физико-механических процессов формирования новых материалов, обладающих уникальными функциональными, физико-механическими, эксплуатационными и технологическими свойствами, оптимальной себестоимостью и экологической чистотой».

7. Замечания по диссертационной работе

1. Стр. 57 указано, что «СВМПЭ с наполнителем размалывается и смешивается в стакане при помощи мелющих шаров». Во-первых, в работе никак не анализируется, насколько порошок крайне эластичного полимера СВМПЭ удается размолоть в планетарной шаровой мельнице (ПШМ). Во-вторых, эффективность «активации» базальтовых волокон в ПШМ также никак не оценена.

2. На стр. 72 приведены дифрактограммы ненаполненного СВМПЭ (рисунок 3.4), где видно, что пик при 2θ~23° для материала шва является слабовыраженным. В работе не обсуждается по какой причине он не детектируется в материале шва.

3. На стр. 83 приведены «микрофотографии РЭМ низкотемпературных сколов швов образцов из ненаполненного СВМПЭ, соединенных при 190 °С и 250 °С» Из рисунка следует, что при более высокой температуре нагрева металлическая сетка

сильнее деформируется, что очевидно связано с более интенсивным течением расплава полимера. К сожалению, в работе данный аспект не был должным образом обсужден.

4. На стр. 88 указано, что «УВ обладают уникальными трибологическими свойствами, играя роль твёрдой смазки в узлах трения». Данное высказывание является дискуссионным и требует, по меньшей мере, приведения ссылки на литературу. Кроме того, на стр. 91. указано, что «снижение скорости массового изнашивания имеет колебательный характер в зависимости от концентрации наполнителя в полимерной матрице, что, скорее всего, связано с равномерностью распределения частиц УВ в полимерной матрице». Из текста диссертации не ясно, что такое колебательный характер, в чем он проявляется и от чего зависит.

5. На стр. 92 диссертации указано, что «частицы твердого наполнителя выступая над поверхностью трения (рисунок 4.5), воспринимают на себя большую часть общей нагрузки, а гидрофобное фторорганическое покрытие на поверхности УВ способствует усилению взаимодействия УВ с матрицей СВМПЭ, препятствуя течению поверхностного слоя СВМПЭ и достаточно сильному удерживанию УВ на поверхности СВМПЭ при трении». Не совсем понятно, каким образом наличие на поверхности углеродных волокон тонкой пленки на основе неполярного политетрафторэтилена способствует образованию связи с неполярной матрицей СВМПЭ?

6. На стр. 94 диссертации указано, что «улучшение эластических свойств при модификации СВМПЭ можно объяснить ориентацией нанофибрилл СВМПЭ по направлению разрыва, образующихся в процессе пластической деформации. Нанофибриллы появляются благодаря структурному эффекту модификации выбранными наполнителями, которые играют роль зародышеобразователей надмолекулярных образований СВМПЭ – сферолитов как при изготовлении, так и при повторном нагреве (рисунок 4.8). При разрушении соединения, в результате присутствующей небольшой доли пластической деформации, частицы модификаторов увлекают за собой часть полимера, который был закристаллизован на их поверхности, такая же картина наблюдается у композита с каолинитом». Известно, что введение наполнителей традиционно снижает пластичность СВМПЭ-композитов. В работе при введении 5 мас. % БВ и каолинита удлинение до разрушения не отличалось от ненаполненного СВМПЭ. Это свидетельствует в пользу их крайне положительного влияния на структурообразование. Однако фактор формирования (нано)фибрил боле относится к моменту разрушения и вряд ли способен самостоятельно обеспечить удлинение до разрушения ~400%.

7. При обсуждении результатов диссертационного исследования автор указывает, что «методами ДСК и рентгеновской дифрактометрии показано, что степени кристалличности монолитного СВМПЭ и сварного шва, полученного при выбранном рациональном режиме, практически одинаковы, что является причиной образования прочного соединения». Поскольку формирование прочного неразъемного соединения при использованном методе определяется совокупностью

факторов, видимо не следует их ограничивать только результатами, выявляемыми по данным ДСК и XRD.

Указанные замечания не относятся к сути сформулированных выводов и выносимых на защиту положений и не изменяют общего положительно впечатления от диссертации, заслуживающей высокой оценки.

8. Оформление диссертации

Диссертация оформлена в соответствии с требованиями ВАК, предъявляемым к кандидатским диссертациям (ГОСТ Р 7.0.11-2011). Материал диссертации изложен последовательно и логично грамотным техническим языком. Автореферат диссертации соответствует её содержанию.

9. Публикации по работе

Основное содержание диссертационной работы опубликовано в 8 публикациях, из них 4 статьи опубликованы в научных журналах, входящих в перечень рецензируемых научных журналов и изданий ВАК РФ, 2 статьи – в журналах, включенных в базы данных цитирования Web of Science и Scopus, в одном патенте РФ и в научных трудах конференций. Результаты обсуждены и апробированы на российских и международных конференциях.

10. Общая характеристика работы

В работе четко сформулирована цель и задачи, а само исследование выполнено на высоком научном уровне. Прослеживается логическая взаимосвязь между главами, анализ литературных данных позволил автору, основываясь на ключевых концепциях материаловедения взаимосвязи структуры и свойств, правильно выбрать методику и пути исследования. С учетом полученных экспериментальных данных была разработана технология получения качественных неразъемных соединений СВМПЭ и композитов на его основе, обладающего структурой с высокими прочностными свойствами.

11. Заключение

Таким образом, в диссертационной работе представлен обширный экспериментальный материал, полученный, в основном лично соискателем. Изложенные результаты, их интерпретация, сделанные выводы дают необходимые основания считать, что в ходе выполнения работы и написания диссертации соискатель приобрел необходимую для исследователя – экспериментатора профессиональную квалификацию.

Диссертация Чирикова Александра Александровича «Структура и механические свойства неразъемных соединений сверхвысокомолекулярного полиэтилена и материалов на его основе, формируемых с помощью электромагнитной индукции» представляет собой законченную научно-квалификационную работу по уровню и содержанию, соответствующую

требованиям п. 9. «Положения о присуждении ученых степеней», предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата технических наук. Работа содержит новые знания и научно обоснованные технические решения, внедрение которых внесет существенный вклад в развитие экономики страны в сфере материалов машиностроительного и другого назначения. Автор диссертации заслуживает присуждения ученой степени кандидата технических наук по специальности 2.6.17. - Материаловедение (ранее 05.16.09).

На обработку персональных данных согласен.

Официальный оппонент:
Доктор технических наук, профессор — Панин Сергей Викторович

21.02.2023

ученая степень: доктор технических наук,
шифр научной специальности: 1.1.8 (ранее 01.02.04) – Механика деформируемого твердого тела,
ученое звание: профессор по специальности МДТТ, профессор РАН
должность: заведующий лабораторией механики полимерных композиционный материалов Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт физики прочности и материаловедения Сибирского отделения Российской академии наук (ИФПМ СО РАН),
адрес: 634055, г. Томск, пр-т Академический, д. 2/4,
Телефон: +7 (3822) 49-18-81,
E-mail: root@ispms.tomsk.ru

подпись С.В. Панина заверяю,
Ученый секретарь ИФПМ СО РАН,
кандидат физико-математических наук — Н.Ю. Матолыгина