

Отзыв

официального оппонента на диссертационную работу Мягковой Кристины Зурабовны «Влияние деформации в матрице из пластичного металла на механические свойства полимерных композиционных материалов», представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.7 – высокомолекулярные соединения

Для увеличения модуля упругости материала, износостойкости при трении, придания ему специальных свойств - теплостойкости, электропроводности, магнитных свойств и т.д. проводят наполнение полимеров жесткими неорганическими частицами. Однако такой способ модификации полимеров часто сопровождается потерей других необходимых свойств. В частности, при использовании стеклообразных и частично-кристаллических полимеров они становятся хрупкими, что ограничивает области их применения. Помимо полимерных композиционных материалов (ПКМ) проблема снижения хрупкости является также актуальной и для многих индивидуальных полимеров.

Решение этой задачи может быть достигнуто изменением деформационного поведения полимерных материалов и ПКМ посредством определенного механического воздействия на них на начальных стадиях переработки в те или иные формы и изделия.

Поэтому тема диссертационной работы Мягковой К.З., посвященная разработке новых методов твердофазной ориентации полимеров и композитов на их основе является весьма актуальной.

Для придания хрупким полимерным материалам способности к пластической деформации в рецензируемой работе используется новый метод соэкструзии в металлической матрице.

В рецензируемой работе впервые систематически исследовано влияние различных деформационных мод (однонаправленная трехмерная деформация при растяжении, двумерная деформация при сжатии, однонаправленная трехмерная деформация при сжатии) в матрице из пластичного металла на полимеры разного фазового состояния. Показано, что физико-механические характеристики полимеров и композитов на их основе различаются в зависимости от моды деформации.

Установлено, что предварительная обработка материалов деформированием в матрице из пластичного металла приводит к резкому увеличению пластичности и заметному увеличению прочности полимерных композиционных материалов. Такая предварительная деформация позволяет подавить хрупкость полимерных изделий, что представляет практический интерес для их переработки.

Диссертация построена традиционным способом - состоит из введения, трех глав и выводов. Она изложена на 131 странице, содержит 2 таблицы и 72 рисунка, библиография включает 145 наименования.

Во введении обосновывается актуальность исследуемой проблемы, определены цели и задачи исследования, обсуждаются научная новизна, теоретическая и практическая значимость диссертации.

Хорошее впечатление производит литературный обзор (глава 1).

В первой части литературного обзора проведено обсуждение существующих методов придания пластичности хрупким полимерным материалам. Подробно рассмотрены работы, посвященные прокатке, прессованию, твердофазной экструзии, деформации в мертвом канале и др.

На основании литературных данных делается вывод, что возможности перечисленных методов ограничены неоднородностью деформации. При созэкструзии в металлической матрице однородность обеспечивается деформацией в среде пластичного металла.

Во второй части литобзора автором достаточно полно проанализированы работы, посвященные исследованию деформационно-прочностных свойств дисперсно – наполненных композитов и влиянию концентрации наполнителя на характер разрушения этих материалов. Также рассмотрено влияние размера частиц наполнителя и адгезии наполнителя к матрице на механические свойства и характер разрушения дисперсно-наполненных термопластичных полимеров.

В главе 2 описаны объекты и экспериментальные методы исследования. В работе использовали такие широко распространенные аморфные стеклообразные полимеры как поликарбонат и полиэтилентерефталат, а также частично- кристаллические полимеры – изотактический полипропилен и полибутиленсукцинат (марка Бионол), имеющие температуру стеклования ниже комнатной. В качестве наполнителей использовали оксиды металлов микронных и наноразмеров. Достаточно подробно описаны методы изготовления композитов различного состава.

Значительная часть этого раздела посвящена описанию используемых в работе методов деформации в матрице из пластичного металла

В рецензируемой работе были использованы следующие методы: трехмерная деформация при растяжении (при которой происходит одноосное растяжение образца) (ТДР); двухмерная плоскостная деформация образца в ограниченном канале (образец удлиняется в одном направлении, при этом уменьшается его высота, а ширина остается неизменной) (ДД); трехмерная однонаправленная деформация сжатия, при которой полимер двuosно ориентируется в плоскости (ТДС)

Отметим, что работа по успешному использованию этих методов потребовала разработки нового оборудования и тщательного выбора металла матрицы.

В главе 3 изложены основные результаты диссертации. Эта глава состоит из двух разделов.

В первой части этой главы представлены результаты исследования влияния предварительной деформации в матрице из пластичного металла на механическое поведение индивидуальных полимеров. Особое внимание при этом уделено влиянию предварительной деформации на такие параметры матричных полимеров как предел текучести, предел прочности, степень вытяжки в шейке. Эти параметры, как известно, во многом определяют механическое поведение композиционных материалов.

Практически для всех исследованных полимеров независимо от моды предварительной деформации наблюдаются общие закономерности – с ростом

степени деформации усиливается способность материала к деформационному упрочнению (увеличивается наклон третьего участка деформационной кривой), уменьшается удлинение при разрыве и степень вытяжки в шейке, растет инженерная прочность материала. Уже при относительно небольших значениях предварительной деформации шейка вообще не образуется, а деформация проходит однородно. Эти эффекты автор справедливо связывает с ростом степени молекулярной ориентации полимеров в результате их предварительной деформации.

Одновременно, как правило, при небольших степенях деформации, наблюдается снижение предела текучести полимерных материалов (т.н. эффект деформационного размягчения). Этот эффект обычно связывают с изменением молекулярной упаковки и ослаблением энергии межмолекулярного взаимодействия полимерного стекла в результате его предварительной пластической деформации.

В работе впервые было установлено, что величина этого эффекта существенно зависит от деформационной моды. В случае трехмерной деформации при сжатии (ТДС) стеклообразных полимеров (ПЭТФ, ПК) наблюдается наиболее сильное деформационное размягчение (снижение предела текучести), в отличие от ДД и ТДР, при которых деформационное размягчение слабее. В случае ТДС значительное размягчение наблюдается даже в аморфно – кристаллическом ИПП, имеющем температуру стеклования ниже комнатной. Хотя раньше считалось, что размягчение наблюдается лишь в аморфных стеклообразных полимерах.

В работе на основании данных механических испытаний были для образцов ПЭТФ, предварительно деформированных в ограниченном горизонтальном канале построены зависимости истинного напряжения от суммарной вытяжки (произведение степени деформации материала в металлической матрице на степень вытяжки при испытании). Оказалось, что эти зависимости на стадии однородного пластического течения укладываются на единую обобщенную кривую. Кроме того, было показано, что инженерная прочность индивидуального полимера увеличивается пропорционально его предварительной деформации. Это означает, что деформация в матрице из пластичного металла полимера и последующее растяжение в испытательной машине эквиваленты или почти эквиваленты.

Во второй части третьей главы диссертации представлены результаты исследования предварительной деформации на механические свойства композиционных материалов.

Отмечу наиболее интересные результаты этого раздела.

В первой части этого раздела приведены результаты исследования композитов на основе полибутиленсукцината. Этот полимер разрушается на стадии распространения шейки и не обнаруживает деформационного упрочнения. Полибутилсукцинат весьма чувствителен к влиянию дефектов и охрупчивается при введении всего 5 -10 об. % оксидов металлов с разным размером частиц (от несколько микрон до 10 -100 нм). В то же время хрупкие композиты на основе полибутиленсукцината и оксидов металлов, содержащие достаточно большое

количество наполнителя (10 -20 об. %), становятся пластичными после трехмерной деформации при сжатии в матрице из металла, при этом деформация при разрыве достигает 20 -125 %.

Сходные эффекты наблюдаются при изучении механических свойств композитов ПП – SiO_2 . В этих экспериментах был использован наполнитель с частицами разного размера (от 0.03 мкм до 20 мкм).

Введение в ПП 10 об % оксида кремния приводит к падению разрывного удлинения в 50 -100 раз по сравнению с ненаполненным полимером, все композиты разрушаются на стадии формирования шейки. При этом было показано, что как увеличение, так и уменьшение размера частиц наполнителя в сравнении с оптимальным диаметром (около 200 нм) приводит к хрупкому разрушению композита. В работе было показано, что предварительная плоскостная ориентация композитов приводит к хрупко-пластичному переходу вне зависимости от размера частиц наполнителя. При этом деформация при разрыве увеличивается в 20 -100 раз), существенно возрастает и прочность композитов.

Интересные и новые результаты были получены при исследовании предварительно деформированных композитов на основе ПП, содержащих наноразмерные частицы SiO_2 (размером 300 и 2000 ангстрем). Было установлено, что после введения наночастиц возрастает предел текучести и наблюдается возрастание уровня напряжений, даже при развитом пластическом течении композиционного материала. По мнению автора это свидетельствует о том, что наночастицы наполнителя не отслаиваются от матрицы, вплоть до разрушения композита и ведут себя подобно частицам сажи в резине. Такое поведение в корне отличается от поведения микрочастиц наполнителя, которые отслаиваются уже при небольших деформациях (как правило при значениях деформации, меньших значений, соответствующих пределу текучести материала).

В работе выведен энергетический критерий отслоения частиц от матрицы. Показано, что наночастицы размером меньше критического не способны отслаиваться от матрицы. Согласно этой модели, критический размер частиц определяется модулем упругости полимерной матрицы и вязкостью адгезионного разрушения

По рецензируемой работе можно сделать следующие **замечания**.

1. В работе установлено, что после предварительной деформации сжатия (ТДС) полибутиленсукцината не наблюдается деформационного размягчения (снижения предела текучести) как для других полимеров – ПП, ПЭТФ, ПК. На мой взгляд, недостаточно проанализированы причины особого поведения этого полимера.

Кроме того, в работе следовало бы привести такие характеристики как температура стеклования, температура плавления полибутиленсукцината.

2. Автор рецензируемой работы приходит к выводу, что основной причиной подавления хрупкого разрушения полимерных композитов после их предварительной деформации является подавление образования шейки в ненаполненном полимере.

На мой взгляд следовало бы рассмотреть и влияние других факторов на повышение пластичности композитов. В частности, ориентация может влиять на вязкость разрушения матричного полимера. Учет этого фактора представляется уместным при рассмотрении механического поведения композитов, содержащих достаточно крупные частицы наполнителя. Разрушение таких композитов контролируется как известно вязкостью разрушения матричного полимера.

В целом работа Мягковой Кристины Зурабовны производит хорошее впечатление, она является законченным, самостоятельным научным исследованием, обладающим достаточными признаками актуальности, новизны и практической значимости. В ней впервые проведены систематические исследования влияния деформации в матрице из пластичного металла на механические свойства дисперсно-наполненных полимерных композитов. Полученные в работе результаты могут быть использованы для целенаправленной модификации деформационно-прочностных свойств композитов, в частности для повышения их прочности и пластичности.

Автореферат и опубликованные работы соответствуют содержанию диссертации. Основные результаты научно-исследовательской работы по теме диссертации опубликованы в виде 4 статей в журналах, индексируемых в базах данных «Scopus» и «Web of Science». Результаты также представлены на международных и всероссийских научных конференциях, что отражено в 6 тезисах докладов. Публикации полностью соответствуют основному содержанию диссертации.

Считаю, что диссертационная работа Мягковой Кристины Зурабовны полностью соответствует требованиям п. 9-14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. №842, а ее автор, Мягкова Кристина Зурабовна, заслуживает присвоения ученой степени кандидата химических наук по научной специальности 1.4.7 – высокомолекулярные соединения.

Официальный оппонент

Ефимов Александр Валерьевич

кандидат химических наук (02.00.06), доцент

старший научный сотрудник кафедры высокомолекулярных соединений Химического факультета Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова

119234, г. Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 3

Телефон 89162459067

efimov@genebee.msu.ru



24 апреля 2023 г.