

Отзыв

официального оппонента на диссертационную работу Петкиевой Дианы Викторовны на тему: «Карбонизация ориентированных поливинилспиртовых волокон, пропитанных гидросульфатом калия», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.7. – Высокомолекулярные соединения

Углеродные волокна (УВ) в последние годы находят достаточно широкое применение в разных областях. Эти области применения во многом определяются прочностными характеристиками УВ, которые задаются на стадии производства. Процесс получения углеродных волокон сложный и многостадийный, он включает получение полимера-предшественника, формование белого волокна, его стабилизацию и последующие карбонизацию и графитизацию. Очевидно, что свойства конечного продукта определяются результатами, полученными на каждой из стадий производства УВ. Эксперименты показали, что сократить число этих стадий невозможно, поэтому существует два пути развития данной тематики. Первый предполагает оптимизацию каждой стадии для известных полимеров-предшественников – поиск новых способов синтеза, формования, режимов стабилизации и карбонизации. Основной массив литературных данных в настоящее время связан именно с этим направлением. Второй путь – поиск новых полимеров-предшественников, использование которых позволит получить качественные углеродные волокна, но более дешевые, чем традиционно используемые. К числу наиболее распространенных полимеров-предшественников относятся сополимеры акрилонитрила, производство которых в нашей стране существует, и на их основе получают весь спектр УВ (по прочностным характеристикам). Другим вариантом является использование целлюлозных волокон, но их производство в РФ прекращено. В таком случае разработка альтернативных прекурсоров для получения УВ, основанных на недорогих промышленно производимых полимерах, безусловно, становится **актуальной задачей**. К числу таких полимеров относится, например, поливиниловый спирт (ПВС) – крупнотоннажный полимер, для которого известна технология получения ориентированных волокон. Более того, на его основе получают пористые активированные углеродные волокна, что означает, что процессы стабилизация и карбонизации ПВС приводят к получению УВ. Отсюда возникает ясная задача – найти для ПВС такие режимы проведения стабилизации и карбонизации, которые не будут приводить к дефектам в волокнах, а наоборот, обеспечат высокие прочностные характеристики УВ. Несмотря на кажущуюся простоту, сделать это непросто, поскольку волокна ПВС обладают низкой стабильностью при высоких температурах, требуемых для их стабилизации. Поэтому **научной новизной** работы является поиск условий, в которых можно провести стабилизацию

и карбонизацию волокон ПВС с сохранением ориентированной структуры волокон и подавлением процесса образования пор, сильно ухудшающим механические свойства УВ волокон.

Диссертационная работа Петкиевой Д.В. является комплексным исследованием, в котором особое внимание уделено структурным изменениям, происходящим в волокнах ПВС при температурной обработке, что имеет несомненную **теоретическую и практическую значимость**.

Работа Петкиевой Дианы Викторовны построена классическим образом и состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, результатов и их обсуждения, выводов, списка сокращений и списка литературы. Каждая глава заканчивается кратким выводом, что позволяет акцентировать внимание на наиболее значимых результатах. Диссертация изложена на 110 страницах, содержит 56 рисунков, 6 таблиц и библиографический список из 56 наименований.

Литературный обзор удивительно краток, он занимает всего шесть страниц. Если автор ставил перед собой целью убедить читателя, что это малоизученная тема, то задача, безусловно, достигнута. Однако, если посмотреть на содержание ссылок 16 – 24, то оказывается, что у этой темы есть весьма хороший задел, который заключается в том, что до момента постановки работы были опробованы разные соединения, включая различные фосфаты, сульфаты, гидросульфаты (аммония и натрия), изучено их влияние на термостабилизацию и карбонизацию волокон ПВС: на химические и структурные изменения, происходящие в волокнах при термообработке. Безусловно, осталось много нерешенных задач, и, если бы автор дал такой подробный анализ хотя бы по этим публикациям, работа в целом только выиграла бы.

Из этой недосказанности возникает следующий вопрос. На чем основан выбор объектов исследования: производителя и конкретной марки волокна “Kuralon” и модификатора – гидросульфата калия? В первом случае хотелось бы понять, какие требования к исходному волокну предъявляет автор, а во втором – чем соль калия может быть лучше натриевой или аммоний соли и какие требования в целом должны предъявляться к модификатору.

Экспериментальная часть содержит описание всех использованных методов исследования, характеристики исходных веществ, методик пропитки волокон ПВС. Обращают на себя внимание два момента. Во-первых, тщательный и грамотный выбор методов исследования. Из этого набора понятно, что работа будет сконцентрирована на анализе структурных характеристиках волокон, и этого необходимо для получения УВ волокон, обладающих высокими прочностными характеристиками. Во-вторых, Петкиева Д.В.

очень основательно подошла к задаче пропитки волокна и решила сразу несколько задач: выбора условий пропитки и их оптимизации, а также оценки содержания ГКС в волокне. На мой взгляд, эта часть уместнее бы смотрелась в разделах, где описаны результаты и их обсуждение, т.к. она включает не просто описание методики, а подробный анализ влияния разных факторов (времени, температуры, концентрации, времени отмывки и т.д.).

Последующие главы (3 – 5) по сути относятся к разделу “Результаты и обсуждение”, хотя и не имеют этого формального названия. Глава 3 посвящена структурным изменениям, происходящим в волокнах ПВС при температурной обработке на разных стадиях (стабилизация, карбонизация). В главе 4 обсуждаются химические процессы, происходящие при карбонизации волокон ПВС. Глава 5 имеет явную практическую направленность, в ней обсуждается возможность реализации непрерывного процесса получения УВ из готовых ориентированных волокон ПВС.

На первом этапе автор показывает, что необходима так называемая предварительная стабилизация волокон ПВС. Из сравнительного структурного анализа термического поведения исходного и пропитанного волокон был определен температурный режим проведения такой предварительной стабилизации. Именно предварительно стабилизированные пропитанные волокна использовались в дальнейшем для проведения процессов стабилизации и карбонизации. Ряд экспериментов, приведенных в работе, позволяет утверждать, что оптимальной температурой для предварительной стабилизации является 215 °С, которая соответствует температуре разложения ГКС с выделением серной кислоты, обеспечивающей дегидратацию ПВС. Автор провела сравнительный эксперимент с использованием непосредственно H_2SO_4 для пропитки волокна и его последующей стабилизации и показала, что и в этом случае происходит дегидратация. Однако применение серной кислоты по утверждению автора приводит к нарушению структуры волокон ПВС. К сожалению, в тексте работы соответствующих данных я не обнаружила.

Наряду со структурными изменениями в ПВС происходят изменения химической структуры. Эти изменения автор фиксирует с помощью методов УФ- и ИК-спектроскопии. Хотелось бы видеть не только качественное, но и количественное описание этих процессов, как, например, сделано в работе [40]. Было бы важным оценить количество образовавшихся $C=C$ связей на этом этапе.

Нельзя не отметить тщательность и скрупулезность, с которой Петкиева Д.В. подошла к исследованию режима термостабилизации ПВС (волокон, подвергнутых пропитке и последующей предварительной стабилизации). Применение метода термомеханического анализа позволило проследить за изменением деформации волокна при нагревании и найти условия для предотвращения усадки. Результатом этих достаточно трудоемких исследований

является не только выбор профиля нагревания образца, но и нагрузки, прилагаемой к волокну, при которой усадка практически не происходит. Однако полученный температурно-силовой профиль оказался достаточно сложным, что привело к решению разработать упрощенный профиль. Таким вариантом оказался двухстадийный нагрев: вначале до 215°C в течение ~ 1 ч с выдержкой при этой температуре около 2 ч, затем второй нагрев до 400°C в течение ~ 1.5 ч и непродолжительной выдержкой. Первая стадия нагрева при этом по сути идентична стадии получения предварительно стабилизированного пропитанного волокна ПВС. С точки зрения практического воплощения, такой вариант, безусловно, удобнее.

Определив условия проведения термостабилизации автор исследовала структурные изменения, которые происходят в волокне в процессе окислительной термообработки. Если анализ данных рентгеновского рассеяния показывает рост индекса ароматизации с увеличением температуры от 25 до 400 °C, то метод ИК-спектроскопии (рис. 3.25), на мой взгляд, никаких значимых изменений в химической структуре полимера не дает. Причина этого – узость рассматриваемого температурного интервала во втором случае – от 215 до 350 °C. Очевидно, что предварительная стабилизация уже привела к изменению химической структуры полимера (рис. 3.9) и появлению в нем новых функциональностей. Сделать эти изменения более наглядными можно было бы, добавив исходный пропитанный ПВС и окисленный при 400 °C.

Следующим шагом стал переход к карбонизации стабилизированных волокон. Следует снова подчеркнуть внимание автора к деталям эксперимента, анализ которых позволил разобраться в том, какие факторы и как влияют на процесс получения карбонизованных волокон. Во-первых, негативную роль играют различные дефекты (заломы и т.п.) при подготовке образцов. Во-вторых, оказалось, что стабилизацию следует проводить не в воздушной, а инертной атмосфере. Следует тщательно подходить к выбору температурных условий. Все это в совокупности привело к получению искомого результата: получению карбонизованных волокон с характеристиками, близкими к УВ из целлюлозных волокон.

Существенным достижением можно считать тот факт, что полученные карбонизованные волокна отличаются однородностью поперечного сечения от традиционных активированных углеродных волокон. Таким образом, в данной работе удалось решить проблему образования пористых УВ, что существенно повышает механические характеристики волокон в данной работе, по сравнению с известными активированными УВ.

Отдельно в главе 4 автор кратко обсуждает химические процессы, протекающие в волокнах ПВС при термообработке. На мой взгляд, оторванность этого раздела от экспериментальных данных не лучшее решение. Предложенные реакции ничем не подкреплены; в тексте нет ни одной отсылки к тем данным, которые подтверждают

возможность осуществления этих реакций. Кроме того, как такового обсуждения здесь нет, что тем более выглядит удивительным, поскольку выше (глава 3) автор анонсировал обсуждение химизма.

В главе 5 автор решает оптимизировать все использованные подходы и предлагает вариант технологии получения карбонизованных волокон из ПВС. Для этого решается проблема замены медленной стадии получения пропитанного волокна на существенно более быструю – нанесение ГКС на волокно путем макания в пересыщенный раствор ГКС. К сожалению, результатов получения карбонизованных волокон таким методом в работе не представлено, что, вероятно, обусловлено необходимостью проведения дополнительной и достаточно объемной работы.

Несмотря на то, что в работе отсутствует заключение, его функцию выполняют как промежуточные, так и подробные итоговые выводы, дающие не только обобщение, но и взгляд автора на перспективы развития тематики.

Работа выполнена на хорошем экспериментальном уровне с применением современных методов исследования, и достоверность результатов не вызывает сомнений. Результаты работы изложены в трех статьях в рецензируемых журналах из списка ВАК, индексируемых в международных базах данных Web of Science и Scopus, одном патенте и представлены в виде тезисов двух докладов на российских конференциях. Автореферат диссертации полностью отражает содержание диссертационного исследования.

Часть пожеланий и комментариев были уже перечислены. Ниже сформулированы некоторые дополнительные замечания, которые возникли при прочтении диссертации и автореферата.

1. На стр. 28 (рис. 2.5) и 29 (рис. 2.7) ГКС превратился в БКС.
2. Не понятно на основании чего было выбрано время (1 час) для проведения предварительной термостабилизации и каким образом (из какого эксперимента) определялась необходимая растягивающая нагрузка.
3. Неясно, насколько значимо изменение оптической плотности (рис. 3.8), чтобы судить о процессах гидратации в ПВС. На рисунке явно не хватает спектров для исходного и пропитанного ПВС.
4. Почему отличаются спектры предварительно стабилизированного ПВС на рис. 3.9 и 3.25?
5. Данные, приведенные на рис. 3.26, требуют комментария. О протекании каких реакций свидетельствует обнаружение летучих продуктов CO_2 , SO_2 и H_2 ? Выделение воды, очевидно, связано с дегидратацией ПВС, но почему температурный профиль ее выделения

отличается от остальных газов, а интенсивность (точнее ионный ток) гораздо ниже, чем для CO_2 или SO_2 ?

Высказанные замечания не умаляют положительное впечатление о работе. Нет сомнений в том, что тематика диссертации актуальная и ее стоит развивать, а сама автор получила новые и актуальные результаты.

Диссертационная работа Петкиевой Дианы Викторовны «Карбонизация ориентированных поливинилспиртовых волокон, пропитанных гидросульфатом калия», представленная на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.7. – высокомолекулярные соединения, является законченным научно-квалификационным исследованием, которое по актуальности, объему материала, научной новизне, практической значимости и достоверности полученных результатов соответствует требованиям ВАК Минобрнауки РФ (п. 9 – 14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного правительством РФ от 24.09.2013 № 842). Работа полностью соответствует паспорту специальности 1.4.7. – высокомолекулярные соединения (химические науки) в части п. 3 (Надмолекулярная структура и структурная модификация полимеров), п. 4 (Химические превращения полимеров – внутримолекулярные и полимераналоговые, их следствия.), п. 7 (Физические состояния и фазовые переходы в высокомолекулярных соединениях.) п. 9 (Целенаправленная разработка полимерных материалов с новыми функциями и интеллектуальных структур с их применением, обладающих характеристиками, определяющими области их использования в заинтересованных отраслях науки и техники). Автор диссертационной работы Петкиева Диана Викторовна заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.7. – высокомолекулярные соединения.

Официальный оппонент

Доктор химических наук
(02.00.06 – Высокомолекулярные соединения),
профессор кафедры высокомолекулярных соединений
химического факультета
ФГБОУ ВО «Московский государственный
университет имени М.В.Ломоносова»

26.10.2023

Черникова Елена Вячеславовна

Подпись д.х.н., проф. Е.В. Черниковой удостоверяю

И.о. декана химического факультета
ФГБОУ ВО «Московский государственный
университет имени М.В. Ломоносова»
доктор химических наук, профессор




Карлов Сергей Сергеевич

Адрес места работы:

119991 г. Москва, Ленинские горы,
дом 1, строение 3, тел. +7(495)9395406

Эл. адрес: chernikova_elena@mail.ru