

УТВЕРЖДАЮ

Проректор по науке федерального
государственного бюджетного
образовательного учреждения высшего
образования «Российский химико-
технологический университет имени
Д.И. Менделеева» (ФГБОУ ВО
«РХТУ имени Д.И. Менделеева»)



А.А. Щербина

« 3 » ноября 2023 г.

ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

федерального государственного бюджетного
образовательного учреждения высшего образования
«Российский химико-технологический университет имени
Д.И. Менделеева» (ФГБОУ ВО «РХТУ имени Д.И.
Менделеева») на диссертационную работу Петкиевой
Дианы Викторовны «Карбонизация ориентированных
поливинилспиртовых волокон, пропитанных
гидросульфатом калия», представленную на соискание
ученой степени кандидата химических наук по
специальности 1.4.7. Высокомолекулярные соединения
(химические науки).

Диссертационная работа Д.В. Петкиевой посвящена изучению
процесса получения углеродных волокон, предназначенных для
использования в качестве компонента композиционных
конструкционных материалов, на основе волокна из поливинилового
спирта (ПВС-волокно). Данная работа является частью исследований,
проводимых в Институте синтетических полимерных материалов имени
Н.С. Ениколопова Российской академии наук.

Автор работы поставила перед собой весьма интересную и
перспективную цель: наметить пути получения углеродного волокна
высокого качества из карбоцепного полимера, в настоящее время
практически не использующегося для этих целей по причине отсутствия

научно обоснованной технологии его получения. В то же время ПВС-волокно относительно дешево и потенциально может при термообработке обладать достаточно высоким коксовым остатком и образовывать упорядоченные углеродные структуры с точки зрения его химического строения. При этом прочность связей С–С в исходном материале не очень велика, и при неудачном выборе режима термообработки в окислительной и нейтральной среде возможна практически полная деструкция исходного материала.

Таким образом, диссертационное исследование Д.В. Петкиевой, посвященное созданию научных основ термической и термоокислительной стабилизации и карбонизации ПВС-волокна **является актуальным и практически значимым.**

Научная новизна работы также несомненна. Автор провела большой комплекс исследований, посредством которого были впервые выявлены основные химические и структурные превращения поливинилового спирта в различных температурных условиях и при различных режимах термообработки исходного материала. Это позволило успешно выполнить полный технологический цикл получения углеродного волокна в оптимальном режиме с высоким выходом и качеством, не уступающим его промышленным аналогам. Предложен модификатор сырья KHSO_4 , термические превращения которого происходят в согласованном с режимом термостабилизации и карбонизации температурном интервале. Это позволяет в полной мере проявить его каталитические свойства в процессах конденсации углеродной части ПВС и реакциях дегидрирования и дегидратации.

Для достижения поставленной цели были успешно решены задачи теоретического, аналитического и прикладного характера; современными физико-химическими методами анализа изучены структура и свойства материалов, лабораторное оборудование отвечало лучшим мировым образцам. Термическую стабилизацию и карбонизацию ПВС-волокон

проводили в нагреваемой ячейке термомеханического анализатора NETZSCH 402 f3 Hyperion. Анализ газообразных веществ, образующихся при термической обработке ПВС-волокон, проводили с помощью прибора QMS 403 CF Aeolos (квадрупольный масс-спектрометр), синхронно подключенного к нагревательной ячейке термомеханического анализатора. Структура и фазовый состав ПВС-волокон были исследованы методом рентгеновской дифракции в 6 больших (дифрактометр "D8 Advance") и малых (установка Bruker-AXS Nanostar) углах рассеяния. Теплофизические характеристики волокон измеряли на приборе синхронного термического анализа NETZSCH STA 449 F3. Спектры поглощения карбонизованных ПВС-волокон в УФ-видимом диапазоне длины волны излучения регистрировали на спектрометре Shimadzu UV-2501 PC. ИК-Фурье спектры поглощения волокон измеряли как при комнатной температуре (Фурье-спектрометр Nicolet iS50), так и непосредственно в процессе термообработки ПВС-волокон с использованием нагреваемой ячейки диффузного отражения Praying Mantis™ спектрометра Bruker Tensor 27 FT-IR. Спектры комбинационного рассеяния карбонизованных ПВС-волокон регистрировали на Рамановском спектрометре Renishaw InVia (длина волны лазерного излучения 514 нм). Для измерения физико-механических характеристик волокон использовали универсальную испытательную машину "Shimadzu AGS 10. Микрофотографии поверхности и низкотемпературных поперечных сколов исходных и карбонизованных ПВС-волокон были получены на сканирующем электронном микроскопе Supra-55VP. Исследования количественного состава образцов ПВС-волокон методом рентгенофотоэлектронной спектроскопии проводили с использованием спектрометра PHI5500VersaProbeII. Для количественного определения содержания в ПВС-волокнах таких элементов, как Н, С и S, использовали анализатор Vario El Cube.

Апробация результатов и публикации. Основные результаты

диссертационной работы докладывались на Третьей Всероссийской школе-конференции для молодых ученых «Макромолекулярные нанообъекты и полимерные нанокомпозиты» (2011 год) и Четвертой Всероссийской с международным участием школе-конференции для молодых ученых «Макромолекулярные нанообъекты и полимерные нанокомпозиты» (2012 год). Основные результаты работы опубликованы в 3-х статьях в журналах, рекомендованных ВАК, и в 2-х сборниках тезисах докладов на профильных всероссийских конференциях с международным участием, одном Патенте РФ на изобретение. Всего опубликовано 3 статьи, 1 Патент РФ на изобретение, 2 тезиса докладов и сделан 1 доклад на конференции.

Опубликованные работы и автореферат диссертации полностью отражают результаты исследований автора. Автореферат соответствует структуре и содержанию диссертации.

Структура диссертации включает введение, в котором автором сформулирована сущность проблемы и показана ее актуальность, определена цель и сформулированы задачи исследования; литературный обзор (глава 1) с анализом литературных источников информации по проблемам получения углеродного волокна из ПВС-волокон; экспериментальную часть (глава 2); полученные результаты и их обсуждение (глава 3); анализ химических процессов, сопровождающих карбонизацию ПВС-волокон (глава 4); обсуждение возможности реализации непрерывного процесса получения углеродных волокон на основе ориентированных ПВС-волокон, модифицированных гидросульфатом калия (глава 5); выводы с изложением основных результатов диссертационного исследования, подтверждающие новизну и практическую значимость работы, заключение, в котором подводятся итоги работы в целом и перспективы дальнейших исследований; список сокращений и условных обозначений, список литературы.

Диссертационная работа изложена на 110 страницах и содержит 56 рисунков и 6 таблиц. Список цитируемой литературы содержит 56 наименований.

По работе имеется ряд вопросов и замечаний.

1. Обзор литературы, безусловно, позволяет автору выбрать направление исследований, однако, следовало бы его расширить, чтобы более широко представить химизм и структурные преобразования не только ПВС, но и других материалов. Эти сведения могли бы не только более четко обосновать мнение автора об исследуемой проблеме, но и продемонстрировать его общую эрудицию в области термических и термохимических превращений полимеров.
2. Автор утверждает, что концентрация гидросульфита калия (ГСК) в воде должна составлять 15 мас.% (с. 31), а пропитку следует проводить при 35 °С. При этом кинетику пропитки исследовали при 25 °С в насыщенном растворе ГСК (рис. 2.5). При этой температуре, судя по рис. 2.7, концентрация соли составит примерно 52 г/100 мл воды, т.е. около 30 мас.%. Не вполне понятно, чем же в итоге обоснована 15-процентная концентрация?
3. При сравнении рис. 3.2 и 3.6 видно, что кривые ДСК в области температур 500-600 °С показывают разный характер теплового эффекта завершающей стадии для необработанного ПВС-волокна и обработанного разными способами. В чем причина увеличения экзотермичности процесса в двух последних случаях?
4. Что означают пунктирные линии на рис. 3.27 и 3.31 (с. 65 и 71 соответственно)?
5. Термин «glass-like carbon» переводится на русский язык, как «стеклоуглерод», а не «аморфный углерод». Их структура и свойства сильно различаются.
6. С. 80. Для единицы электропроводности «сименс» сокращение См, а не С.

7. Очень желательно перевести таблицу 3.6 на русский язык и, тем более, убрать из нее обозначение Table 20.1.

8. На рис. 3.40 (с. 84) справа изображен не графитоподобный, а турбостратный кристаллит углеродного материала. Именно этой форме и отвечает межслоевое расстояние 0,355 нм, для графита оно равно 0,3354 нм.

9. На с. 90 постулирован механизм деструкции E2, то есть бимолекулярное расщепление. Какие структурные единицы являются участниками этой реакции? Схемы реакций, представленные на с. 89-90, фактически ничего не говорят о механизме протекающих взаимодействий. Известно, что реакция Дильса – Альдера часто катализируется кислотами Бренстеда и Льюиса, странно, что автор не рассматривает такую возможность, имея в своем распоряжении ГСК. Кроме того, кислотный катализ весьма эффективен при дегидроконденсации ароматических соединений с образованием твердого углерода. Главу 4 автору следовало бы расширить и обсудить более детально, защищая диссертацию по химическим наукам.

10. В качестве пожелания: привести экспериментальные данные, которые показывают, что П-ПВС и Н-ПВС действительно дают при одинаковых режимах термообработки и термостабилизации углеродное волокно равного качества (с. 95).

Указанные замечания не снижают ценности и значимости выполненных исследований.

В целом, содержание диссертации соответствует цели работы, она представляется как завершенное научное исследование, имеющее научную и практическую значимость, оформленное в соответствии с существующими требованиями.

Полученные в диссертационной работе результаты могут быть использованы в МГУ им. М.В. Ломоносова (Москва), в РХТУ им. Д.И.

Менделеева, АО «НИИГрафит», компании UMATEX (Росатом), ООО «Алабуга-волокно», ООО «Аргон» и других предприятиях и организациях, заинтересованных в исследовании и производстве новых типов углеродных волокон.

Исходя из вышеизложенного очевидно, что научная новизна исследования, достоверность научных результатов и выводов по ним не вызывают сомнений.

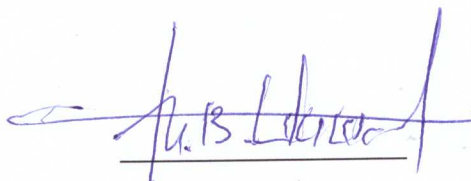
Все высказанные замечания не являются существенными и не влияют на значимость полученных результатов и основных выводов. По актуальности, научной новизне и практической значимости работа соответствует требованиям, предъявляемым в п.9 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 года № 842 к кандидатским диссертациям, а её автор заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.7. Высокомолекулярные соединения. Диссертация отвечает паспорту специальности 1.4.7. Высокомолекулярные соединения по п. 4 «Химические превращения полимеров – внутримолекулярные и полимераналоговые, их следствия. Химическая и физическая деструкция полимеров и композитов на их основе, старение и стабилизация полимеров и композиционных материалов», по 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» и по п. 10 «Решение технологических и экологических задач, связанных с первичной и вторичной переработкой полимерных материалов».

Исходя из вышесказанного, автор представленного диссертационного исследования Петкиева Диана Викторовна заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по

специальности 1.4.7. Высокомолекулярные соединения.

Отзыв ведущей организации на диссертацию и автореферат Петкиевой Дианы Викторовны составлен профессором кафедры химической технологии природных энергоносителей и углеродных материалов Бухаркиной Татьяной Владимировной, рассмотрен и одобрен на заседании кафедры химической технологии природных энергоносителей и углеродных материалов РХТУ имени Д.И. Менделеева «03» ноября 2023 года, протокол №19.

И.о. зав. кафедрой
ХТПЭ и УМ, к.т.н.



Шишанов М.В.

Секретарь кафедры



Иванова А.Н.

125047, г. Москва, Миусская площадь, д. 9

Тел. +7 (499) 978-86-60

pochta@muctr.ru