

ОТЗЫВ

официального оппонента 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.

Современный уровень развития науки и технологий диктует задачи разработки и исследования новых перспективных материалов с комплексом необходимых физико-химических свойств. Углеродные волокна обладают уникальным комплексом механических, теплофизических и электрических свойств, обеспечивающим широкий диапазон областей их практического использования. Однако высокая себестоимость углеродных волокон на основе ПАН и существующие экологические проблемы ограничивают их применение лишь материалами и изделиями специального назначения. В настоящее время активно ведутся поиски других полимерных прекурсоров для получения углеродных волокон общего назначения. В этой связи интерес в качестве прекурсоров УВ представляют ориентированные ПВС-волокна, выпускаемые отечественной промышленностью.

С учетом сказанного актуальность работы Петкиевой Д.В., имеющей целью определение оптимальных параметров процесса получения прочных карбонизованных волокон на основе ориентированных ПВС-волокон для применения в материалах и изделиях общего назначения, не вызывает сомнений.

Главная задача, успешное решение которой обеспечило достижение поставленной цели, состоит в детальном исследовании структурных превращений ориентированных ПВС-волокон, пропитанных гидросульфатом калия, протекающих на последовательных стадиях получения карбонизованных волокон (пропитка, предварительная термостабилизация, термостабилизация, карбонизация).

Научная новизна работы состоит в том, что

- впервые выполнены комплексные исследования химических и структурных превращений, происходящих как на стадии термостабилизации ПВС-волокон, пропитанных гидросульфатом калия, так и при их карбонизации. При этом показано влияние атмосферы среды, в которой осуществляется термостабилизация волокон на процессы их карбонизации;
- впервые подобрана и оптимизирована схема термомеханической обработки для проведения предварительной термостабилизации ПВС-волокон, пропитанных ГСК;
- впервые подобрана и оптимизирована схема термостабилизации ПВС-волокон посредством термообработки пропитанных гидросульфатом калия ПВС-волокон по температурно-силовому профилю с оптимизированной нагрузкой на воздухе.

Практическая значимость работы заключается в том, что в результате выполненной работы предложен оригинальный способ реализации непрерывного процесса получения углеродных волокон на основе ориентированных ПВС-волокон, модифицированных гидросульфатом калия, что подтверждено патентом РФ.

Диссертация состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, трех глав, включающих обсуждение полученных результатов, заключения, выводов, списка сокращений и условных обозначений и списка цитируемой литературы, включающего 56 наименований. Диссертация изложена на 110 страницах, содержит 57 рисунков и 6 таблиц.

Во введении сформулирована цель работы, определена ее актуальность и новизна полученных результатов, их теоретическая и практическая значимость, обоснованы использованные в работе подходы и методы исследования, приведены сведения об апробации работы и статьях, опубликованных в рецензируемых журналах, включенных в список ВАК и индексируемых в базах данных Web of Science и Scopus.

Обзор литературы, изложенный в первой главе диссертации, представляет собой критический анализ существующей на сегодняшний день научной литературы, касающейся получения углеродных волокон из прекурсоров, химическая структура которых отличается от структуры широко используемого при получении углеродных волокон полиакрилонитрила, а именно, полиэтилена и ПВХ. Обсуждаются последовательные стадии формирования углеродных волокон: предварительная модификация прекурсора для повышения его термостабильности, предварительная термостабилизация, термостабилизация и карбонизация. По итогам выполненного анализа сформулированы цель и основные задачи диссертационной работы.

Во второй экспериментальной главе диссертации охарактеризованы объекты исследования - промышленные ПВХ-волокна марки «Kuralon» в виде комплексной технической нити марки Kuralon 5508-1 и те же волокна, предварительно пропитанные гидросульфатом калия, описана методика модификации ПВХ-волокон гидросульфатом калия, описаны использованные в работе физико-химические методы исследования структуры и прочностных характеристик полученных на стадиях модификации, предварительной термостабилизации, термостабилизации и карбонизации ПВХ-волокон, охарактеризовано используемое оборудование.

Полученные в работе результаты и их интерпретация обсуждаются в третьей, состоящей из четырех разделов, четвертой и пятой главах. В разделе 3.1 автор предложил, обосновал и доказал необходимость стадии предварительной термостабилизации для предотвращения обрыва ПВХ-волокна. Эффективную предварительную термостабилизацию ПВХ-волокон, пропитанных гидросульфатом калия (П-ПВХ), предложено проводить на воздухе с приложением растягивающей нагрузки в течение часа при $T=215\text{ }^{\circ}\text{C}$, которая на $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ ниже температуры плавления П-ПВХ-волокна. Однако в выбранных условиях не удалось исключить усадку и молекулярную разориентацию волокна.

Эти проблемы удалось решить на стадии термостабилизации П-ПВХ волокон, обсуждению которой посвящен раздел 3.2 диссертации. Для получения оптимального температурно-силового профиля для непрерывного ступенчатого процесса термостабилизации диссертантом было выполнено около 100 экспериментов. В результате

был определен температурно-силовой профиль с оптимизированной нагрузкой, включающий две ступени термообработки на воздухе в интервале температур 215 – 400 °С, следование которому полностью исключает усадку волокна. При этом первая ступень соответствует режиму предварительной термостабилизации П-ПВС. Анализ структуры термообработанных при различных температурах П-ПВС волокон показал, что в интервале температур 350 – 400 °С полностью заканчивается процесс дегидратации и начинают развиваться процессы карбонизации.

Обсуждению процессов карбонизации посвящен раздел 3.3. Процесс карбонизации П-ПВС проводили в три стадии. Это двухступенчатый процесс термостабилизации в интервале 215 – 400 °С и собственно карбонизация при $T=400 - 1000$ °С в инертной атмосфере. При этом очень важную роль играет атмосфера, в которой осуществляется термостабилизация. Автор показал, что при проведении термостабилизации в воздушной атмосфере с выходом всего 10 % получают дефектные карбонизованные волокна, прочность которых не превышает 14 МПа. Проведение карбонизации термостабилизированных П-ПВС-волокон с увеличенной рабочей длиной образца на опытном стенде карбонизации ВНИИ «Графит» показало увеличение выхода карбонизованных волокон с разрывной прочностью 125 МПа.

Отдельное внимание диссертант уделил исследованию влияния состава газовой среды на стадии термостабилизации. Был предложен подробный температурно-временной режим процесса карбонизации с определением скорости нагрева на разных ступенях и длительности выдерживания при температурах 400 и 1000 °С. Убедительно показано, что по сравнению с термообработкой в воздушной среде термообработка П-ПВС в инертной атмосфере позволяет получить прочные карбонизованные волокна с выходом 48 %. Для исключения влияния малой рабочей длины образца на упруго-прочностные характеристики карбонизованных волокон карбонизацию термостабилизированных в инертной атмосфере волокон также проводили на оборудовании ВНИИ «Графит». При испытаниях карбонизованных волокон с увеличенной рабочей длиной значение разрывной прочности достигло 210 МПа при модуле упругости 12,5 ГПа.

Анализ результатов детального исследования структуры карбонизованных волокон с использованием рентгеноструктурного анализа и спектроскопии комбинационного рассеяния, представленный в разделе 3.4 показал, что в процессе карбонизации термостабилизированных волокон П-ПВС в выбранных условиях формируется довольно упорядоченная графитоподобная структура, в которой 4-5 графеновых слоев уложены в стопки с межплоскостным расстоянием 3,55 нм, близким к значениям, характерным для стеклоуглерода, и размерами стопок, достигающими 4,5-4,6 нм (по данным РСА и Раман спектроскопии). Анализ полученных структурных параметров вместе со значениями электропроводности и плотности позволил авторам сделать заключение о том, что полученные в выбранном режиме углеродные волокна на основе ориентированных ПВС-волокон близки по структуре углеродным волокнам на основе целлюлозы. Более того, эти волокна показали практически полное совпадение структурных параметров и прочностных

характеристик с промышленными графитированными вискозными волокнами УРАЛ™ Т-15А, выпускаемыми ОАО «СветлогорскХимКомбинат» (республика Беларусь).

Проанализировав совокупность полученных экспериментальных результатов, автор предложил схему химических превращений, происходящих на последовательных стадиях получения углеродных волокон на основе ориентированных ПВС волокон, модифицированных гидросульфатом калия, представленную в главе 4. Схема предполагает образование на стадии термостабилизации полиеновых структур с последующим образованием межмолекулярных циклических структур по реакции Дильса-Альдера с последующим отщеплением водорода по радикальному механизму на стадии циклизации с участием трехокиси серы. Особо отмечается роль гидросульфата калия как дегидратирующего агента в процессе термостабилизации.

Глава 5 диссертации посвящена рассмотрению возможности реализации непрерывного процесса получения углеродных волокон на основе ориентированных ПВС-волокон, модифицированных гидросульфатом калия. Полученные в диссертационной работе экспериментальные результаты и их интерпретация позволили автору предложить и реализовать способ модификации ПВС-волокна гидросульфатом калия путем его нанесения на поверхность волокна с последующим использованием модифицированных ПВС-волокон в качестве прекурсора для получения карбонизованных волокон. Оригинальность предложенного способа подтверждена патентом РФ. Доказано, что дальнейшие стадии термостабилизации и карбонизации приводят к получению углеродных волокон, по основным характеристикам (прочность на разрыв, электропроводность), не отличающихся от волокон, полученных при модификации методом пропитки. Это дало основание автору включить стадию модификации в схему непрерывного процесса получения карбонизованных ПВС-волокон, прекурсором которых являются ориентированные ПВС-волокна.

В целом диссертационная работа Петкиевой Д.В. представляет собой законченное исследование, выполненное на высоком научном уровне и вносящее существенный вклад в полимерную химию и науку о материалах.

Однако работа не лишена недостатков. Имеются следующие замечания и пожелания:

1. На стр. 71-72 диссертации говорится о том, что «...выход ... карбонизованных при 1000 °С в инертной среде образцов ПВС-волокон оказался достаточно высоким и практически значимым». Однако численные значения не приводятся, а данные, представленные на рис. 3.32а, ограничены температурой 600 °С.
2. В разделе 3.1 на стр. 43 указано, что «...в качестве «стандартного» предварительно термостабилизированного исходного материала для всех последующих термообработок при повышенных температурах использовали П-ПВС-волокна, термообработанные при 215 °С на воздухе ... (...ПТ-ПВС-волокна)». А следом в разделе 3.2 исходным материалом являются модифицированные ПВС-волокна без предварительной термостабилизации.

3. Не вполне убедительным представляется доказательство на основании результатов исследования электронных спектров поглощения, представленных на рис. 3.8, образования достаточно протяженных полиеновых структур при предварительной термостабилизации ПВС-волокон, пропитанных гидросульфатом калия. Заключение об образовании полиеновых структур в результате дегидратации ПВС под действием K_2SO_4 , образующегося при плавлении $HKSO_4$, сделано на основании появления «дополнительного» поглощения в области 300 – 450 нм. Не ясно, о каком дополнительном поглощении идет речь, так как, судя по рисунку, в этой области спектра имеет место совпадение спектров поглощения предварительно термостабилизированного модифицированного гидросульфатом калия ПВС-волокна (3), такого же волокна, прогретого до температуры 205 °С (2), при которой дегидратация не происходит, и исходного ПВС-волокна, обработанного серной кислотой (1). Различия в спектрах 2 и 3 наблюдаются в более длинноволновой области спектра (>500 нм). Доказательством образования длинных полиеновых участков могли бы быть данные исследования методом ЭПР- и КР-спектроскопии.
4. Вывод 7, касающийся этапа термостабилизации, фактически является частью вывода 1, отражающего весь процесс карбонизации модифицированных ПВС-волокон.

Сделанные замечания ни в коей мере не уменьшают принципиальной значимости полученных результатов. В диссертации решена важная для полимерной науки и науки о материалах задача, а именно, детально исследованы структурные и химические превращения, происходящие в пропитанных гидросульфатом калия ориентированных ПВС-волокнах, на всех стадиях получения карбонизованных волокон. Ориентированные ПВС-волокна, модифицированные гидросульфатом калия, могут быть предложены в качестве перспективных прекурсоров углеродных волокон общего назначения.

Диссертация написана хорошим грамотным языком и читается с интересом. Полученные в диссертационной работе результаты достоверны и имеют фундаментальное научное значение. Сделанные в работе выводы вполне обоснованы и базируются на применении современных методов исследования, дающих достаточно объективную информацию о характере исследованных явлений. По своей актуальности, научной новизне, практической значимости, а так же по объему выполненных исследований и личному вкладу соискателя диссертационная работа Д.В. Петкиевой «Карбонизация ориентированных поливинилспиртовых волокон, пропитанных гидросульфатом калия» полностью отвечает всем требованиям ВАК РФ, предъявляемым к кандидатским диссертациям, установленным п.п. 9 – 14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства РФ от 24.09.2013 № 842 (с учетом изменений и дополнений), соответствует паспорту специальности 1.4.7 - Высокомолекулярные соединения (п.п. 4, 9, 10). Ее автор Диана Викторовна Петкиева

заслуживает присуждения ей искомой ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.7 – Высокомолекулярные соединения.

Автореферат и публикации адекватно и полно отражают основное содержание диссертации.

Официальный оппонент
доктор химических наук, профессор
главный научный сотрудник ИНХС РАН



Г.П. Карпачева

03.11.2023

Карпачева Галина Петровна

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Ордена Трудового Красного Знамени Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук (ИНХС РАН)

Адрес: 119991, Москва, Ленинский проспект, д. 29.

т. 8(495) 955-42-55

Электронная почта: gpk@ips.ac.ru

www.ips.ac.ru

Подпись руки Г.П. Карпачевой удостоверяю

Ученый секретарь ИНХС РАН

доктор химических наук, доцент



Ю.В. Костина