

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу

Петровой Дарьи Александровны на тему: «Получение и исследование свойств волокон-композитов на основе полиакрилонитрила, наполненных углеродными нанотрубками», представленной на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.17.06 – Технология и переработка полимеров и композитов

Актуальность темы.

На современном этапе развития мировой экономики по-прежнему актуальными остаются вопросы увеличения объемов производства углеродных волокон. Такой интерес к этим волокнам, полученным на основе волокнистых прекурсоров, прежде всего, связан с созданием на их основе композиционных материалов, которые обладают целым рядом преимуществ перед традиционными материалами. Эффективность использования ПАН-прекурсора в технологии углеродных волокон является предметом систематических исследований, связанных с совершенствованием технологии их получения. В связи с этим, диссертационная работа Петровой Д.А., посвященная решению важной проблемы – выбору эффективных составов полиакрилонитрильных волокон-композитов, наполненных углеродными нанотрубками, обеспечивающих равномерность протекания процесса их формования, термо-окислительной стабилизации и карбонизации, является актуальной.

Структура диссертации: работа изложена на 145 страницах, содержит 57 рисунков, 31 таблицу, состоит из введения, пяти разделов, заключения, списка литературы, который включает 151 библиографическое наименование, и трех приложений.

Цель работы согласуется с актуальностью поставленной проблемы, состоит в разработке новых углерод-полимерных и углерод-углеродных

волокон, обладающих достаточными прочностными характеристиками для использования их в композитах конструкционного назначения.

Научная новизна работы состоит в том, что:

- выявлено экстремальное влияние углеродных наночастиц на вязкость растворов сополимеров акрилонитрила;
- установлено, что окисление поверхности углеродных нанотрубок приводит к увеличению прочностных характеристик волокон-композитов и к ускорению процесса их термо-окислительной стабилизации;
- впервые выявлено, что увеличение количества кислородсодержащих групп на поверхности углеродных нанотрубок приводит к увеличению скорости термо-окислительной стабилизации.

Практическая значимость работы заключается в том, что:

- предложен метод модификации углеродных наночастиц, основанный на их окислении, позволяющий повысить физико-механические характеристики волокон-композитов. Показано, что полиакрилонитрильные волокна, наполненные УНТ, являются перспективными прекурсорами для получения термостабилизированных и карбонизованных волокон;
- предложены способы сокращения времени термо-окислительной стабилизации, основанные на использовании углеродных нанотрубок и углеродных наночастиц;
- разработан технологический комплекс формования волокон-композитов на основе полиакрилонитрила и углеродных нанотрубок и получения на их основе углерод-углеродных волокон-композитов;
- разработанная технология и полученные углерод-полимерные и углерод-углеродные волокна-композиты внедрены на ОДО «Технологии химической физики», что подтверждено соответствующими актами.

Следует особо отметить, что новизна и оригинальность полученных результатов подтверждены двумя патентами на изобретения.

Достоверность полученных результатов очевидна, так как исследования проведены с применением комплекса взаимодополняющих современных, а также гостированных методов, воспроизводимостью и взаимной дополняемостью статистически обработанных результатов, а также подтверждена сопоставимостью и согласованностью данных и выводов с теоретическими представлениями и практическими достижениями мирового уровня.

Основные результаты исследований.

Во введении сформулированы и обоснованы актуальность проблемы и цель исследования, научная новизна и практическая значимость работы.

В обзоре литературы (раздел 1) проведен анализ научно-технической информации в области получения полиакрилонитрильных волокон, проанализированы достоинства и недостатки каждой технологии. Автором приводится подробный анализ механизмов протекания процесса термо-окислительной стабилизации и проанализировано влияние состава сополимеров акрилонитрила и газовой среды, в которой проходит процесс, на скорость протекания термо-окислительной стабилизации и на свойства получаемого волокна.

Особое внимание автор уделил рассмотрению вопроса перспективности применения волокон-композитов из полиакрилонитрила в качестве прекурсоров углеродных волокон. Так, в разделе 1 приводится анализ влияния различных способов получения волокон-композитов, типа и концентрации углеродного наполнителя на физико-механические характеристики волокон.

Раздел 1 заканчивается выводами, исходя из которых сформулирована цель и задачи диссертационного исследования.

В разделе 2 автором представлены объекты и методы исследования. В качестве исходных объектов исследования были выбраны два типа углеродных нанотрубок, технический углерод и два сополимера акрилонитрила, производимые на территории СНГ. Дано описание использованных при

выполнении работы методов исследования: электронная сканирующая микроскопия, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия, термогравиметрический и дифференциально-термический анализ, термомеханический анализ и др.

Раздел 3 посвящен предварительной оценке взаимодействия между наполнителями и матрицами волокон-композитов. Установлены различия свойств углеродных наполнителей и их влияние на реологическое поведение растворов сополимеров акрилонитрила, а также на физико-механические свойства модельных пленочных композитов. Экспериментально доказано, что окисление поверхности углеродных нанотрубок приводит к лучшему взаимодействию между наполнителем и полиакрилонитрильной матрицей.

Раздел заканчивается выводом о том, что для получения волокон-композитов предлагается использовать в качестве матрицы сополимер акрилонитрила с метилакрилатом и итаконовой кислотой, а в качестве наполнителя – предварительно окисленные углеродные нанотрубки.

В разделе 4 исследуется процесс получения волокон-композитов на основе полиакрилонитрила и углеродных нанотрубок и в частности влияние различных параметров формования на сам процесс формования и свойства получаемых волокон, влияние параметров пластификационной вытяжки на свойства волокон-композитов, а также влияние параметров сушки на свойства полиакрилонитрильных волокон, наполненных окисленными углеродными нанотрубками.

В результате проведенных комплексных исследований показано, что введение окисленных углеродных нанотрубок в раствор полиакрилонитрила в диметилформамиде позволяет формировать волокна из растворов с большей концентрацией, при этом наполнитель оказывает существенное влияние на прочностные характеристики волокон.

Раздел заканчивается перечислением конкретных технологических параметров для разработанной линии формования, позволяющих получить волокна с наиболее высокими прочностными характеристиками.

В разделе 5 приводятся результаты исследований по влиянию термических обработок на свойства получаемых волокон.

Проведенный экспериментальный анализ влияния температурно-временных параметров, прикладываемой нагрузки к волокнам, а также типу и количеству углеродных нанотрубок в волокне позволил автору разработать способ сокращения времени термо-окислительной стабилизации полиакрилонитрильных волокон-композитов со 120 минут до 60.

Кроме того, введение углеродных нанотрубок с окисленной поверхностью позволяет повысить выход углеродного остатка при карбонизации, при этом прочностные характеристики углерод-углеродных волокон отвечают требованиям, предъявляемым к углеродным волокнам конструкционного назначения.

По теме диссертации опубликовано 16 работ, в том числе 5 в изданиях, рекомендованных ВАК РФ, работа широко обсуждена на конференциях различного уровня.

Диссертационная работа изложена хорошим техническим языком, материал систематизирован и логически выстроен.

Автореферат отражает основное содержание диссертации. Название работы, цель, актуальность, научная новизна, практическая значимость и выводы не противоречат друг другу.

По работе имеются следующие **замечания**:

- в работе не приведены технические условия или ГОСТы на используемые углеродные нанотрубки УНТ-1 и УНТ-2, не обсуждается структура данных наполнителей, которая может оказывать существенное влияние на комплекс физико-механических свойств пленок и волокон. Кроме того, это вызвало необходимость в проведении комплексных исследований свойств нанотрубок;

- автором работы показано большее количество кислорода в неокисленных углеродных нанотрубках по сравнению с техническим

углеродом, чем и объясняется перспективность их использования в качестве наполнителей пленок и волокон. Корректнее было бы говорить о большем содержании реакционноспособных групп и даже это не может быть основной причиной для использования нанотрубок в качестве наполнителей для прекурсоров;

- исходя из данных, приведенных в таблице 3.5 диссертации, оценивающих зависимость физико-механических свойств пленок от содержания наполнителя, различия в значениях минимальны и не позволяют сделать однозначный вывод о влиянии содержания наполнителя на физико-механические характеристики пленок. Неясно так же почему в таблице 3.8 с увеличением содержания УНТ-1(ок) одновременно возрастают модуль упругости и относительное разрывное удлинение;

- при термогравиметрическом анализе ненаполненной пленки (рис. 3.15), вероятнее всего, второй экзотермический пик связан с процессом конденсации, когда в результате внутримолекулярных реакций дегидрирования и циклизации образуются гетероароматические структуры, впоследствии конденсирующиеся между собой с образованием плоских углеродных молекул, а пик в интервале температур 440-610 °С связан с термоокислительной деструкцией ранее закарбонизованных структур. Правомерно ли использование в данном случае термина «сгорание образца»?

- термин «коллапс пор», используемый автором не совсем корректен, т.к. коллапс, как известно, это процесс разрушения какой-либо структуры под влиянием системного кризиса.

Необходимо отметить, что указанные выше замечания не снижают ценности диссертационной работы.

Диссертация Петровой Д.А. является законченной научно-квалификационной работой, в которой изложены новые научно обоснованные технологические решения и разработки получения полиакрилонитрильных волокон-композитов, наполненных углеродными нанотрубками, и повышения их физико-механических характеристик, необходимых для создания из них углерод-углеродных волокон для композиционных материалов конструкционного назначения.

В целом работа по актуальности темы, научной и практической значимости соответствует требованиям п. 9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842, предъявляемым к кандидатским диссертациям, а ее автор заслуживает присуждения ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.17.06 – Технология и переработка полимеров и композитов.

Доктор технических наук, доцент,
профессор кафедры "Химические технологии"
Энгельсского технологического института (филиала)
Саратовского государственного технического
университета имени Гагарина Ю.А.

Ю.А. Кадыкова

24.05.2016

Почтовый адрес организации:

410054, г. Саратов,
ул. Политехническая, д.77.

E-mail: rektorat@sstu.ru

Тел./факс: (8452)99-86-03

Почтовый адрес Ю.А.Кадыковой:

413100, Саратовская область,
г. Энгельс, пл. Свободы, д.22, кв.162

E-mail: kadykova06@yandex.ru

Тел.: 8-9053818212
(8453)568618

Подпись д.техн.н., профессора Юлии Александровны Кадыковой заверяю

Ученый секретарь Ученого Совета

СГТУ имени Гагарина Ю.А.,

д.техн.н., профессор

П.Ю.Бочкарев