

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

Рассматриваемая диссертационная работа направлена на реализацию идеи, согласно которой наполнение выпускаемых отечественной промышленностью полиакрилонитрильных нитей (ПАН-нитей) углеродными нанотрубками (УНТ) должно способствовать существенному повышению их качества как прекурсора в производстве углеродных нитей.

Работа выполнялась в рамках научно-технической межгосударственной программы (Россия-Беларусь) «Разработка инновационных технологий и техники для производства конкурентоспособных композиционных материалов, матриц и армирующих элементов на 2012-2016 годы», федеральной целевой научно-технической программы «Исследования и разработки по приоритетным направлениям научно-технического комплекса России на 2007-2012 годы» и проекта № 2233 «Разработка фундаментальных и прикладных основ получения наноструктурных, полимерных и конструкционных материалов со специальными свойствами на 2014-2016 годы».

Диссертация состоит из введения, пяти разделов, заключения, списка литературы, включающего 151 ссылку на работы отечественных и зарубежных авторов, списка сокращений и условных обозначений, а также трех приложений: «Технология и оборудование для получения волокон-композитов на основе полиакрилонитрила и углеродных нанотрубок на технологическом комплексе формования», «Копии заключений о внедрении разработок» и «Копии патентов на изобретения».

Работа изложена на 145 стр. машинописного текста, включая 57 рисунков и 32 таблицы.

Краткий анализ содержания диссертации

Введение. Обосновывается актуальность работы, указываются ее цель и конкретные задачи, подлежащие решению. Высказывается точка зрения диссертантки на научную и практическую значимость полученных ею результатов.

Раздел 1. Обзор литературных данных по вопросам, непосредственно связанным с последующими экспериментальными исследованиями. В частности рассмотрены: способы формования ПАН-нитей; существующие представления о химической сути процесса термоокислительной стабилизации последних; использование УНТ для повышения качества ПАН-

нитей как прекурсора углеродных нитей. По итогам обзора сформулированы цель и конкретные направления исследований.

Раздел 2. В нем дается описание объектов и методов исследования, использованных в работе. Все эти методы современны и несут смысловую нагрузку. Это отчетливо проявляется в последующих разделах при обсуждении результатов экспериментов.

К недостаткам этого раздела следует отнести очень «туманное» описание принципа работы ротационного вискозиметра SVM 3000 Stabinger.

Раздел 3 посвящен выбору наполнителей и сополимеров ПАН для получения композитных нитей на их основе.

В задачу диссертантки на этом этапе исследований входило выяснение структуры и сопоставление свойств двух видов УНТ и технического углерода (ТУ); установление характера и степени их влияния на реологические свойства растворов ПАН в диметилформамиде (ДМФА); получение прямых доказательств существенного влияния малых количеств рассматриваемых наполнителей на физико-механические свойства модельных ПАН-пленок.

В итоге удалось установить, что:

- из двух видов УНТ предпочтительно использование образца УНТ-1 (производитель ОДО «Технологии химической физики», г. Минск, Республика Беларусь), а из двух видов ПАН – сополимер акрилонитрила с метилметакрилатом и итаконовой кислотой (ПАН-1) (производитель ООО «СНВ», г. Саратов, Российская Федерация);

- диспергирование в 5%-ном растворе ПАН-1 в ДМФА технического углерода от 0,1 до 1,2 % от массы полимера приводит к закономерному росту вязкости раствора, тогда как диспергирование в тех же количествах УНТ-1 сопровождается, наоборот, ее понижением. При этом минимальное значение вязкости характерно для дисперсии, содержащей 0,1% масс. УНТ-1;

- в отличие от технического углерода, УНТ-1 уже при таких концентрациях является усиливающим наполнителем для ПАН, и этот эффект возрастает при увеличении на поверхности УНТ-1 количества кислородсодержащих групп.

При объяснении обнаруженного отклонения реологического поведения дисперсий наночастиц УНТ-1 в растворе ПАН-1 в ДМФА от теории Эйнштейна-Симхи диссертантка исходит из предположения, что молекулы воды, присутствующие в ДМФА, способствуют образованию трехмерной макромолекулярной сетки. Углеродные же нанотрубки, содержащие на своей поверхности много кислородсодержащих групп, взаимодействуя с молекулами воды, препятствуют в той или иной мере образованию такой сетки и понижают вязкость раствора. Однако при концентрациях, больших 0,1 % масс, уже сами нанотрубки начинают проявлять по отношению к макромолекулам роль структурирующего агента.

Раздел 4. В этом центральном, по сути, разделе дается строгое обоснование параметров процесса формования композитных ПАН-нитей, их пластификационной вытяжки и сушки. Весь технологический цикл был в итоге реализован в лабораторном масштабе на технологической линии для получения композиционных нитей на основе ПАН и УНТ в ОДО «Технологии химической физики» при непосредственном участии диссертантки.

Раздел 5 посвящен исследованию деформационных свойств композитных ПАН-нитей, кинетике процесса их термостабилизации в статических и динамических условиях и последующей карбонизации на этой же технологической линии.

В результате впервые было доказано, что введение в ПАН углеродных нанотрубок порядка 0,1-1,2% от массы полимера способствует существенному (двукратному) сокращению длительности процесса его термостабилизации и увеличению выхода углерода на стадии карбонизации.

На основании проведенных исследований разработаны лабораторные регламенты по выпуску углеродных нитей на ОДО «Технологии химической физики».

Анализ результатов, представленных в разделах 3-5, позволяет следующим образом сформулировать итоги рассматриваемой диссертации.

Научная новизна

1. Получены прямые экспериментальные доказательства справедливости точки зрения, согласно которой в основе процесса термостабилизации ПАН при 150-300°C лежит реакция его окисления.

2. Установлено, что введение в ПАН углеродных нанотрубок в количестве порядка 1% масс способствует не только сокращению длительности стадии его термоокисления, но и увеличению выхода углеродных нитей на стадии карбонизации.

3. Впервые обнаружено явление уменьшения вязкости жидкости (раствора ПАН в ДМФА) при введении в нее твердых частиц (УНТ).

Практическая значимость

1. Разработана и в лабораторном варианте реализована технология получения ПАН-нитей, наполненных УНТ, на основе сырья, выпускаемого в Российской Федерации и в Республике Беларусь.

2. Показано, что эффективность УНТ как активаторов процесса термостабилизации ПАН может быть повышена в результате их дополнительного окисления в среде HNO_3 .

Достоверность результатов и выводов

Работа основана на использовании современных взаимодополняющих методов исследования и статистической обработке результатов эксперимента.

Убедительным доказательством обоснованности сделанных на их основе выводов и рекомендаций служит успешная реализация последних в условиях ОДО «Технологии химической физики» (г. Минск, Республика Беларусь) (Приложение Б).

Замечания по работе

1. Начиная с названия работы и далее по всему ее тексту используется термин «ПАН-волокна». В действительности же речь идет о «ПАН-нитях», из которых получают в процессе переработки углеродные нити, а не волокна.

2. В таблицах 3.3. и 3.4 в качестве обнаруженных методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии указана группа $-O-C=O$. Как это возможно?

3. Справедливость объяснения причины появления феномена понижения вязкости раствора ПАН в результате диспергирования в нем УНТ вызывает сомнение. Действительно, согласно теории Эйнштейна-Симхи, вязкость дисперсии в жидкости твердых частиц больше, чем самой жидкости, в силу того, что в ее присутствии энергия, рассеиваемая вязкими силами, выше, чем без них (Ч. Тенфорд. Физическая химия полимеров. М.: Химия, 1965), т.е. эффект является чисто механическим.

4. Эффект понижения вязкости растворов ПАН в ДМФА при введении УНТ зафиксирован для случая, когда концентрация полимера находилась на уровне 5% масс., а деформация раствора осуществлялась в вискозиметре ротационного типа. В этой связи закономерен вопрос: откуда следует, что этот эффект сохранится и в растворе, содержащем 16-20% масс. ПАН и истекающем через очень короткий капилляр?

5. В расчетах по уравнению (8) (стр. 124) допущена ошибка: при содержании УНТ-1 в ПАН в количестве 1,2% от массы полимера, т.е. при его массовой доле в нитях $1,186 \cdot 10^{-2}$, $V_k=50,6\%$, а не 52,5%. Это означает, что введение в ПАН от 0,4 до 1,2% масс. УНТ-1 сопровождается практически линейным возрастанием выхода углеродного остатка на стадии карбонизации ПАН-нитей (рис. 5.11).

Общая оценка работы

По названию и содержанию диссертация соответствует формуле специальности 05.17.06 (п. 2) и области исследований (п. 2).

По результатам экспериментов, описанных в диссертации, опубликованы 7 статей, в том числе 5 в журналах, входящих в «Перечень

рецензируемых научных изданий» ВАК, 7 тезисов докладов на конференциях различного уровня, получены два патента РФ.

Автореферат полно и правильно отражает содержание диссертации.

Диссертационная работа Петровой Д.А. является законченной научно-квалификационной работой, в которой предложен научно-обоснованный вариант решения задачи повышения технико-экономических показателей производства углеродных нитей на основе сополимеров акрилонитрила, предназначенных первоначально для получения нитей текстильного ассортимента, что имеет существенное значение для развития в России производства углеродных композитов различного назначения.

На основании изложенного считаю, что работа Петровой Д.А. отвечает 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 сама Петрова Д.А. заслуживает присуждения этой степени по специальности 05.17.06 – Технология и переработка полимеров и композитов.

13.05.2016

Профессор-консультант
кафедры «Химии и технологии
высокомолекулярных соединений»
Ивановского государственного
химико-технологического университета,
доктор химических наук, профессор

Л.Н. Мизеровский

Подпись проф. Мизеровского Л.Н.
подтверждаю
Ученый секретарь

Е.А. Данилова