

В диссертационный совет Д 212.236.01
при Федеральном государственном
бюджетном образовательном
учреждении высшего образования
«Санкт-Петербургский государственный
университет промышленных технологий
и дизайна»
191186, г. Санкт-Петербург,
ул. Большая Морская, д. 18

ОТЗЫВ

официального оппонента Самонина Вячеслава Викторовича
на диссертационную работу Крисковца Максима Викторовича
«Разработка и исследование углеродных волокон с низким удельным
объемным электрическим сопротивлением на основе полиоксидазола»,
представленную на соискание ученой степени кандидата технических наук
по специальности 05.17.06 – Технология и переработка полимеров и
композитов

Диссертационная работа Крисковца М.В. посвящена исследованиям в области технологий электропроводящих углеродных волокон (УВ) с целью применения их для изготовления электродов электрохимических источников тока (батарей, аккумуляторов, суперконденсаторов), электродов электролизеров, нагревательных элементов, материалов для электромагнитной защиты, датчиков (температуры, давления, оптического и инфракрасного излучения). Особый интерес представляет использование электропроводящих волокон для получения пористых высокоэлектропроводящих электродов (газодиффузионных подложек)

водородных топливных элементов с полимерными протонообменными мембранами.

Поэтому задача разработки технологий изготовления УВ с низким удельным объемным электрическим сопротивлением, выбранная Крисковцом М.В. в качестве направления диссертационного исследования, является актуальной.

Об актуальности также свидетельствует то, что направление, выбранное для диссертационной работы, соответствует критическим технологиям, утвержденным Указом Президента РФ 7 июля 2011 г. № 899 с дополнением от 16 декабря 2015 г. № 623.

Структурно работа Крисковца М.В. изложена на 181 странице, содержит введение, 6 основных разделов, заключение, 4 приложения, 60 рисунков, 18 таблиц, цитируется 147 литературных источника.

Во **введении** автором описаны области применения электропроводящих УВ и основные требования, предъявляемые к ним, в частности, для производства газодиффузионных подложек: удельное объемное электрическое сопротивление не более (1,3 – 1,6) мОм*см.

Во введении Крисковец М.В. представлена цель диссертационной работы – разработка технологий изготовления и исследование свойств УВ с низким удельным объемным электрическим сопротивлением в виде нитей на основе промышленно выпускаемых полиоксадиазольных нитей.

Сформулированы задачи, которые необходимо решить для достижения поставленной цели, научная новизна, практическая значимость работы и обосновывается достоверность полученных результатов.

В литературном обзоре (**Раздел 1. Углеродные электропроводящие волокна**) рассматриваются основные мировые производители электропроводящих углеродных волокон, используемых для изготовления газодиффузионных подложек. Охарактеризован исходный материал и его свойства для получения УВ – волокна-прекурсоры на основе поли-пара-фенилен-1,3,4-оксадиазола.

Из проведенного обзора Крисковец М.В. делает вывод что, несмотря на наличие публикаций о создании углеродных волокнистых материалов с низким удельным объемным электрическим сопротивлением из поли-пара-фенилен-1,3,4-оксадиазола, детальному изучению электрических свойств таких материалов уделено мало внимания, а технология изготовления УВ с низким удельным объемным электрическим сопротивлением на основе полиоксадиазола не развита. Поэтому подробнейшие исследования влияния условий термических воздействий на свойства получаемого материала – УВ на основе полиоксадиазола – является, несомненно, актуальной задачей.

На основании анализа литературы **сформулированы цель и задачи** диссертационного научного исследования.

Раздел 2 диссертации **«Характеристика объектов и методов исследования, технологическое оборудование»** посвящен описанию технологического оборудования процессов карбонизации и графитации волокон. В подразделе «Методы исследования» приведены современные взаимодополняющие методы анализа разрабатываемых материалов, такие как сканирующая электронная микроскопия, термогравиметрический анализ, дифференциально-термический анализ, дифференциально-сканирующая калориметрия, рентгеноструктурный анализ, элементный анализ. Описаны методики определения механических свойств и электрического сопротивления волокон, методика расчета линейной плотности.

В разделе 3 «Влияние режимов температурной обработки на свойства промышленно выпускаемых нитей марки Арселон и Арселон-С из поли-пара-фенилен-1,3,4-оксадиазола» рассматриваются основные технологические решения, направленные на подбор условий проведения технологических режимов термообработки нитей Арселон и Арселон-С. Установлено, что снижение скорости нагрева с 10 °С/мин до 5 °С/мин приводит к увеличению выхода карбонизованного остатка, увеличению линейной плотности, снижению усадки по длине волокна и снижению электрического сопротивления. Показано, что для получения УВ с

минимальным электрическим сопротивлением и максимальной однородностью вдоль волокна по электрическому сопротивлению необходимо проводить термообработку при температурах больших, чем температура окончания термодеструкции при карбонизации.

В разделе 4 «Влияние режимов термической обработки полимерных полиоксидазольных нитей на свойства полимерных нитей и карбонизованных углеродных волокон на их основе» показано, что зависимости электропроводности от температуры выдержки имеют локальные экстремумы с чередованием максимумов и минимумов. Установлено, что разработанные УВ обладают полупроводниковой электропроводностью: значения электропроводностей при протекании измерительного тока в направлении формования полимерной нити и в обратном направлении не совпадают.

Раздел 5 «Модельные представления о термических превращениях при карбонизации полиоксидазольных нитей» посвящен применению системного подхода к анализу структурных изменений в полиоксидазольных нитях и углеродных волокнах на их основе, согласующегося с модельными представлениями о микрореакторах, матричном эффекте, влиянии надмолекулярной структуры на физико-механические свойства, описанными в научно-технической литературе.

Раздел 6 «Практическое применение результатов диссертационной работы» подкреплен двумя актами о промышленном внедрении. В частности, на ООО «НПК «Композит» внедрена разработанная технология изготовления углеродных электропроводящих волокон на основе нитей полиоксидазола, наработано 12 кг углеродных карбонизованных волокон с удельным объемным электрическим сопротивлением материала филаментов (2,8 – 3,5) мОм·см. При дальнейшей графитации при конечной температуре термообработки 2200 °С удельное объемное электрическое сопротивление материала филаментов снижается до 1,3 мОм·см. Внедрены способ определения температурных полей и датчики температурного поля. Способ

термического анализа полимеров и устройство для его реализации защищены патентами Российской Федерации на изобретения.

Заключение содержит основные результаты диссертационной работы, отраженные в 10 пунктах.

Представленные результаты являются достоверными, а сформулированные научные положения хорошо обоснованными.

Содержание и структура автореферата полностью соответствуют содержанию диссертации.

Замечания.

1. Целью диссертационной работы является разработка технологий изготовления и исследование свойств углеродных волокон с низким удельным объемным электрическим сопротивлением в виде нитей на основе промышленно выпускаемых полиоксадиазольных нитей. В ходе выполнения работы проводилась разработка технологий получения карбонизированных и графитированных УВ путем варьирования условий протекания процесса. Между тем, по итогам выполнения исследования разработана и внедрена одна технология изготовления УВ с низким удельным объемным электрическим сопротивлением. Какие еще, по мнению автора, разрабатывались технологии?

2. На стр. 43 диссертации указано, что скорость подачи азота в печь карбонизации составляет $0,25 \text{ м}^3/\text{мин}$. Чем обусловлена такое высокое значение скорости для столь малого объема реактора?

3. Вызывает сомнения достоверность полученных данных, приведенных в п. 3.6 Влияние конечной температуры термообработки на элементный состав нитей Арселон и Арселон-С, в связи с тем, что анализировались углеродные волокна, которые хранились на воздухе в течение одной недели.

4. На стр. 118. диссертации категорично отмечено: «Особенно ярко это проявляется в системе углеродного волокна: в температурном интервале нагрева $650 \text{ }^\circ\text{C} - 800 \text{ }^\circ\text{C}$ происходит увеличение содержания углерода всего

на 2 %, при этом электрическое сопротивление снижается в 100 раз. Это свидетельствует о том, что механизм снижения электрического сопротивления в большей степени связан с перестройкой структуры углеродных волокон, чем с увеличением содержания углерода». Возможно, в этом случае имеет место удаление с поверхности УВ активных кислородсодержащих групп, что может вести к изменению электропроводности волокон.

5. Достаточно много говорится о «перестройке структуры УВ» при описании тех или иных результатов эксперимента, но инструментальных подтверждений морфологических изменения кроме рентгеноструктурного анализа не приводится. Почему было не оценить морфологические изменения образцов УВ в локальных экстремумах электропроводности? Или, с использованием техники микроскопических исследований при высокой степени разрешения?

6. В диссертационной работе нет ни единого слова о стоимости разработанных УВ, а также отсутствует сравнение с мировыми аналогами.

7. Размер шрифта в автореферате 10 – 12, междустрочный интервал меньше одинарного – такое форматирование текста сложно воспринимается при том, что не достигнуто максимально допустимое количество страниц автореферата.

Следует отметить, что обнаруженные недостатки, безусловно, не отражаются на оценке качества проведенного научного и технологического исследования, все приведенные вопросы и замечания являются частными, не затрагивают основные положения работы и не влияют на ее общую положительную оценку.

Содержание работы, логичная направленность и последовательность, стиль, характер и внятность изложения рассматриваемых вопросов в целом свидетельствуют о достаточно высокой научной компетенции автора диссертации в рассматриваемой области. Способы, как организации выполненных исследований, так и интерпретации и обобщения полученных

результатов соответствуют передовым приемам современной научно-исследовательской практики и принципиальных возражений не вызывают.

Научная новизна диссертационной работы состоит в том, что:

1. Впервые обнаружено влияние термообработки полимерных полиоксидазольных нитей до температур ниже температуры начала термодеструкции на электропроводность углеродных волокон на их основе.
2. Показано, что электропроводность углеродных волокон на основе промышленно выпускаемых нитей марки Арселон и Арселон-С имеет ряд локальных экстремумов в зависимости от температуры термообработки полимерных нитей.
3. Показано, что зависимость электропроводности УВ от температуры термообработки полимерных нитей обусловлена структурными изменениями в полимерной нити для температур ниже температуры начала термодеструкции. Выявлена корреляция электропроводности углеродных волокон с физико-механическими характеристиками полимерных нитей и УВ на их основе при температурах термообработки от 325 °С до 400 °С.
4. Установлено, что углеродные волокна на основе полиоксидазола обладают полупроводниковой электропроводностью, значения которой зависят от направления протекания измерительного тока относительно направления формования исходных полимерных нитей и режимов термообработки полимерных нитей.
5. Впервые для материалов филаментов УВ на основе поли-пара-фенилен-1,3,4-оксидазола определены удельные объемные электрические сопротивления как физические константы.

Практическая значимость работы заключается в том, что:

1. Получены углеродные волокна с низким, на уровне мировых аналогов, удельным объемным электрическим сопротивлением на основе промышленно выпускаемых полиоксидазольных нитей марки Арселон и Арселон-С.

2. Предложен метод увеличения электропроводности углеродных волокон из полиоксидазола, основанный на обнаруженном эффекте влияния термообработки полимерных нитей до температуры начала термодеструкции на электропроводность углеродных волокон на их основе.

3. Разработана промышленная технология изготовления углеродных волокон с низким удельным объемным электрическим сопротивлением на основе нитей Арселон и Арселон-С.

4. Разработан высокоточный способ определения температурных полей в пространстве рабочих объемов промышленных печей карбонизации и датчики температурных полей.

Диссертационная работа Крисковца М.В. полностью соответствует паспорту специальности 05.17.06 – Технология и переработка полимеров и композитов, а именно:

• **Формуле специальности** в части:

1. Физико-химические основы технологии получения и переработки полимеров, композитов и изделий на их основе, включающие стадии синтеза полимеров и связующих, смешение и гомогенизацию композиций, изготовление заготовок или изделий, их последующей обработки с целью придания специфических свойств и формы.

2. Исследование физико-химических свойств материалов на полимерной основе, молекулярно-массовых характеристик, коллоидных свойств системы полимер – пластификатор – наполнитель в зависимости от состава композиций и их структуры химическими, механическими, электрофизическими, электромагнитными, оптическими, термическим и механическими и другим методами.

• **Областям исследований** по пункту 2, части пункта 3.

Диссертационная работа Крисковца М.В. является научно-квалификационной работой, в которой на основании самостоятельно выполненных автором исследований, научно обоснована и разработана технология углеродных волокон с низким удельным объемным электрическим

сопротивлением на основе промышленно выпускаемых полиоксадиазольных нитей с большим потенциалом практического применения.

Учитывая актуальность, научную новизну и практическую значимость диссертационной работы Крисковца М.В. на тему «Разработка и исследование углеродных волокон с низким удельным объемным электрическим сопротивлением на основе полиоксадиазола», считаю, что диссертация соответствует требованиям пункта 9 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24 сентября 2013 г., предъявляемым к кандидатским диссертациям, а её автор, Крисковец Максим Викторович, заслуживает присуждения ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.17.06 – Технология и переработка полимеров и композитов.

Официальный оппонент

доктор технических наук, профессор,
заведующий кафедрой химии и
технологии материалов и изделий
сорбционной техники ФГБОУ ВО
«Санкт-Петербургский
государственный технологический
институт (технический университет)»

Вячеслав Викторович Самонин

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования «Санкт-Петербургский государственный
технологический институт (технический университет)»
190013, г. Санкт-Петербург, Московский пр., д. 26
Т. сл.: (812) 494-9395
Т. моб.: +7(921) 903-8465
Эл. почта: samonin@lti-gti.ru

22.11.2021г.