

ОТЗЫВ

официального оппонента о диссертации Капустина Ивана Александровича,
«Разработка технологии электроформования волокнистых материалов с
пониженной температурой деструкции для анализа атмосферы»,
представленной на соискание ученой степени кандидата технических наук
по специальности 05.17.06 – Технология и переработка полимеров и композитов.

Сегодня атомная энергетика – надежный и экономически выгодный способ обеспечения страны электроэнергией. Однако опасность эксплуатации предприятий атомной энергетики связана с проблемами утилизации отходов, авариями, приводящими к экологическим и техногенным катастрофам. «Двойное применение» предприятий ядерной энергетики, возможная утечка (как санкционированная, так и преступная) ядерного топлива из сферы производства электроэнергии и его использовании для производства ядерного оружия служит постоянным источником общественной озабоченности, политических интриг и поводов к военным акциям.

Проблема анализа аэрозолей приборами непрерывного и периодического контроля вокруг предприятий атомной промышленности (АЭС, комбинаты обогащения и переработки ТВЭЛ) является очень своевременной. В диссертационном исследовании рассматриваются актуальные проблемы разработки научных и технологических основ технологии получения полимерных волокнистых материалов, полученных методом электроформования, с пониженной температурой деструкции и повышенной эффективностью фильтрации и пылеемкостью для анализа низкоуровневого радионуклидного мониторинга атмосферы.

Несомненная значимость представленной диссертантом работы состоит в том, что разработана технология получения полимерных волокнистых материалов для контроля функционирования ядерных объектов и предотвращения распространения ядерного оружия.

В условиях постоянного развития атомной энергетики во всем мире данная работа представляется весьма своевременной и актуальной. Особенно важно, что полученные диссертантом волокнистые материалы значительно превосходят предыдущее поколение полимерных волокнистых фильтрующих материалов для радиоактивного мониторинга атмосферы по таким эксплуатационным свойствам, как более низкая озолеемость, более высокие эффективность улавливания аэрозолей и пылеемкость.

Научная новизна диссертационной работы состоит в получении новых данных о связи состава формовочного раствора и способе его переработки, расширяющих теоретические представления о получении высокоэффективных волокнистых материалов с невысокой температурой озоления и нулевым коксовым остатком для анализа атмосферных аэрозолей.

Из основных положений диссертации, определяющих ее научную новизну, следует выделить:

- установлено, что среднемассовая молекулярная масса и характер молекулярно-массового распределения полимера (на примере полистирола) определяют не только реологические свойства растворов, но и диаметр волокон.
- показана возможность получения методом электроформования из растворов в органическом растворителе (N,N'-диметилформамид) волокнистого материала с диаметром волокон 150 нм, причем, при одинаковой среднемассовой молекулярной массе расширение молекулярно-массового распределения приводит к увеличению диаметра волокон;
- впервые получены количественные характеристики состава продуктов пиролиза и кинетики процесса для волокнистых материалов из полистирола и полиметилметакрилата методом термодесорбционной масс-спектрометрии в вакууме.
- показано, что в процессе озонения волокнистых материалов из указанных полимеров при температуре 380°С не происходит потерь целевых радионуклидов.

Наиболее значимыми **практическими результатами** диссертационной работы можно считать следующее:

Разработана опытно-промышленная технология переработки полимеров методом электроформования волокон из раствора, включающая в себя одновременно два способа, – электрокапиллярный и электроцентробежный, что позволило получить композиционный материал, состоящий из высокоэффективного смесового слоя из волокон различного диаметра и длины.

По разработанному технологическому регламенту в ФГУП «НИФХИ им. Л.Я.Карпова» на пилотной установке выпущена опытная партия композиционного материала в количестве 200 кв. метров.

Проведены испытания в условиях реальной эксплуатации фильтрующего аналитического материала на системах мониторинга атмосферных аэрозолей Росгидромета (ФГБУ «НПО «Гайфун», г. Обнинск; ФГБУ «Челябинский ЦГМС», г. Челябинск), Росатома (Курская АЭС, Отдел радиационной безопасности, Лаборатория внешнего радиационного контроля, г. Курчатова; Нововоронежская АЭС, Отдел радиационной безопасности, Лаборатория внешнего радиационного контроля, г. Нововоронеж) и в Институте проблем безопасности АЭС Национальной академии наук Украины, г. Чернобыль.

Организовано серийное производство фильтрующего аналитического материала и выпущены технические условия ТУ 7031-010-98217725-2013.

Достоверность полученных результатов, приведенных в диссертационной работе, базируется на применении современных методов исследования с использованием высокоточных приборов для регулирования параметров исследуемого процесса, а также использовании математико-статистических методов обработки результатов.

Построение диссертационного исследования вполне традиционно: работа состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, выводов, списка литературы и приложений. Общий объем диссертации составляет 207 страниц машинописного текста, она

содержит 23 таблицы и 96 рисунков и 3 приложения на 52 страницах. Список литературы включает 93 наименования.

Структура выполненной работы логична и последовательна, отвечает поставленной цели и способствует ее достижению.

В литературном обзоре анализируются: недостатки штатных полимерных волокнистых материалов, применяемых в настоящее время для радионуклидного мониторинга атмосферы; концепции развития технологии получения полимерных волокнистых материалов методом электроформования в нашей стране и за рубежом; виды промышленных технологий процесса электроформования; развитие исследований зарубежных и отечественных работ по переработке полистирола и полиметилметакрилата в волокнистые материалы методом электроформования.

И.А. Капустин показал достаточно глубокие теоретические знания в области термодеструкции полимеров, умение выделить основу любой теоретической предпосылки и обоснованно использовать полученные результаты в дальнейшем исследовании. Всё это позволило диссертанту выбрать объект дальнейшего исследования - полимеры с пониженной температурой деструкции, пригодные для переработки в полимерные волокнистые материалы для радионуклидного мониторинга атмосферы методом электроформования. Материалы проведенного анализа и систематизация существующих теорий и взглядов на источники достаточно хорошо структурированы. Проанализировав научно-техническую информацию, автор четко формулирует задачи, которые ему необходимо было решить в рамках выполняемой работы.

Во второй главе на основе анализа литературных данных обоснованы объекты исследования - растворы полистирола и полиметилметакрилата промышленных марок в органических растворителях и их смесях, а также волокна и волокнистые материалы, полученные на основе этих полимеров.

Методы исследования свойств растворов соответствует современному состоянию полимерной науки. Так, влияние свойств системы полимер-растворитель и параметров процесса электроформования на конечный диаметр волокон и структуру фильтрующего материала было исследовано методами оптической и сканирующей электронной микроскопии.

Для исследования температурных зависимостей скоростей терморазложения был использован метод термодесорбционной масс-спектропии и термогравиметрического анализа.

Для исследования характеристик созданных волокнистых материалов и фильтров на их основе были использованы следующие современные методы:

- метод масс-спектрометрии с атомизацией пробы в индуктивно-связной плазме;
- метод определения эффективности фильтров на стенде TSI модель 3160 и измерительном комплексе фильтрующих материалов 4-5000;
- испытания разработанных фильтрующих материалов в условиях реальной эксплуатации проводились на воздухофильтрующих установках типа «Тайфун» (Россия), «Вьюга» (Россия) и «Snow White» (Финляндия) с последующим измерением отобранных проб на

спектрометре гамма-излучения.

В третьей главе диссертации было исследовано и проанализировано влияние основных параметров процесса электроформования на диаметр волокон: исследованы зависимости диаметра волокна от вязкости полимерного раствора (стр.76); влияние электропроводности полимерных формовочных растворов на диаметр получаемых волокон (стр. 83); оптимизированы вязкость и объемный расход раствора для получения волокон требуемого диаметра (стр. 79).

На основании проведенных исследований зависимости диаметра волокон от параметров систем полимер-растворитель и процесса электроформования диссертантом были выбраны рецептуры формовочных растворов для получения волокнистых материалов со средними диаметрами волокон 150 нм, 500 нм, 1,5 мкм, 3,0 мкм и 12 мкм.

В четвертой главе автор всесторонне исследовал процессы термодеструкции фильтрующих волокнистых материалов на основе полиметилметакрилата и полистирола в сравнении с материалами на основе хлорированного поливинилхлорида и диацетата целлюлозы, применяемых ранее в системах мониторинга атмосферы. Автором были исследованы волокнистые материалы методом термогравиметрии на воздухе (стр. 87) и методом термодесорбционной масс-спектрометрии в вакууме (стр. 92).

Диссертантом экспериментально было показано, что полимерные волокнистые материалы на основе полистирола и полиметилметакрилата имеют температуру озоления на воздухе 380°C. Также был проведен анализ волокнистых материалов методом термодесорбционной масс-спектрометрии в вакууме и получены количественные характеристики состава продуктов пиролиза и кинетики процесса. Показано, что основными продуктами десорбции при низких температурах являются используемые растворители и электролитические добавки.

Особый интерес представляет выбранный автором метод для анализа потерь целевых радионуклидов при озолении полимерных волокнистых материалов, суть которого состоит в том, что на образцы чистых материалов на основе полистирола и полиметилметакрилата наносится раствор химических соединений известного качественного и количественного состава (стр.110). Автором было показано, что при озолении разрабатываемых полимерных волокнистых фильтрующих материалов не наблюдается потерь целевых радионуклидов.

В шестой главе диссертации автор проводит детальные исследования, направленные на получение оптимальной волокнистой структуры аналитического материала. Исследования включали в себя определение пылеемкости полимерных волокнистых материалов различной структуры (стр.117), фильтрующих свойств полимерных волокнистых материалов (стр.118), физико-механических характеристик полимерных волокнистых фильтрующих материалов (стр.120).

Автор справедливо отметил, что имея волокнистый материал одинаковой структуры, невозможно одновременно получить высокую пылеемкость и эффективность улавливания аэрозолей. Поэтому для достижения эффективности улавливания аэрозолей более 95 % необходимы фильтрующие материалы с минимально возможным диаметром нановолокон. А

для получения фильтрующих материалов с высокой пылеемкостью необходимы, наоборот, микроволокна.

Диссертант в шестой главе показал, что наилучшими фильтрующими свойствами обладает смесевой материал из волокон 150 нм и 3,0 мкм в соотношении 10 к 1 по длине волокон. Для повышения пылеемкости следует использовать слой предварительной фильтрации, состоящий из волокон со средним оптическим диаметром 12 мкм.

Заслуживает одобрения, проведенные И.А. Капустиным исследования кинетики изменения свойств разработанных материалов при хранении. Полимерный волокнистый материал на основе полиметилметакрилата при длительном хранении на воздухе подвержен деструкции во времени. За год хранения прочность этого материала падает в 2 раза, а за два года – в пять раз, тогда как свойства полимерного волокнистого материала на основе полистирола стабильны в тех же условиях хранения. Поэтому автором был выбран для разработки опытной технологии получения полимерных волокнистых фильтрующих материалов полистирол марок ПСМ-115 и ПСМ-118.

В седьмой главе диссертантом было проведено масштабирование и оптимизация процесса на опытной установке на основе полистирола, включающую в себя разработку технологии получения слоя высокоэффективной фильтрации (стр.125) и разработку технологии получения слоя предварительной фильтрации (стр. 129).

Для увеличения производительности получения полимерного волокнистого материала было использовано совмещение двух методов электроформования – электроцентробежного и электрокапиллярного.

В результате масштабирования и оптимизации процесса на опытной установке был разработан технологический регламент получения композиционного полимерного волокнистого материала, состоящего из смеси микроволокон и нановолокон полистирола и слоя предварительной фильтрации из микроволокон полистирола, была выпущена опытная партия композиционного полимерного волокнистого фильтрующего материала в количестве 200 кв. м.

В восьмой главе автор работы исследует разработанный композиционный полимерный волокнистый фильтрующий материал для анализа низкоуровневого радионуклидного мониторинга атмосферы на фильтровентиляционных установках вокруг объектов атомной промышленности в условиях реальной эксплуатации. Особый интерес представляет весь комплекс мероприятий по испытаниям нового фильтрующего аналитического материала на системах мониторинга атмосферных аэрозолей.

Диссертантом в соответствии с целью и задачами исследования был проведен сравнительный анализ нового композиционного полимерного волокнистого фильтрующего материала с предыдущим поколением полимерных волокнистых фильтрующих материалов (фильтрующий материал ФПП-15-1,5) для радиоактивного мониторинга атмосферы. Было показано, что разработанный полимерный волокнистый материал на основе полистирола эффективнее ФПП-15-1,5 в условиях отбора проб на воздухофильтрующих установках.

Теоретические, методологические, практические результаты и выводы исследования могут быть использованы для создания новых полимерных волокнистых материалов, полученных методом электроформования.

Обоснованность сформулированных в диссертации выводов и рекомендаций основывается на широком использовании теоретических и экспериментальных данных.

Оценивая в целом диссертационную работу положительно, следует, тем не менее, отметить ряд замечаний:

1. Во введении (стр.8), в выводах (п.2 стр.149) и в п.3.1 (стр.74) автор обосновывает, «что при одинаковой среднемассовой молекулярной массе расширение молекулярно-массового распределения приводит к увеличению диаметра волокон, получаемых методом электроформования». Однако для такого вывода не хватает экспериментальных данных, а полученные результаты не получили обоснованного объяснения с позиций физикохимии полимеров.

2. При изучении механических свойств полимерных волокнистых материалов (стр. 121) приведены только значения относительного удлинения, хотя для нетканых материалов не менее важным показателем является разрывная длина.

3. Очень интересные выводы о целесообразности использования смесевых волокон, отличающихся диаметром и длиной, не вполне подкреплены экспериментальными данными, было бы также целесообразно представить результаты в виде функции распределения волокон по диаметру.

4. В работе имеются незначительные опечатки и неточности, например, г. Тверь раньше назывался не Калининградом, а Калинином (с.22).

В то же время отмеченные недостатки не ставят под сомнение полученные и выносимые на защиту результаты диссертационного исследования и не снижают общей научной ценности и новизны работы.

Диссертация представляет собой самостоятельное и законченное исследование по актуальной проблеме, имеющей большое практическое применение. Полученные автором результаты достоверны, выводы и заключения обоснованы.

Работа базируется на достаточном числе исходных данных, примеров и расчетов, грамотном, корректном и обоснованном использовании современных статистических материалов. Она написана научным языком, грамотно и аккуратно оформлена. По работе сделаны четкие выводы.

Автореферат соответствует основному содержанию диссертации, а в опубликованных автором статьях основные положения диссертации нашли достаточно полное отражение.

Содержание диссертации соответствует п.п. 2, 3 формулы специальности и п.п. 2, 3 области исследований Паспорта специальности 05.17.06.

По объему проведенных исследования, их актуальности, научной новизне и практической значимости диссертационная работа И.А. Капустина «Разработка технологии электроформования волокнистых материалов с пониженной температурой деструкции для

анализа атмосферы» соответствует требованиям пункта 9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней ВАК РФ», поскольку представляет собой завершённую научно-квалификационную работу, в которой с применением современных методов решена важная научно-техническая задача создания аналитического фильтрующего материала с температурой озонения 380 °С на воздухе и нулевым коксовым остатком, высокой эффективностью фильтрации и пылеемкостью для осуществления мониторинга радиоактивных аэрозолей в атмосфере, особенно на атомных объектах, а ее автор, Капустин Иван Александрович, 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 переработки
эластомеров ФГБОУ ВПО «Московский
государственный университет тонких
химических технологий имени М. В. Ломоносова»

Л.Р. Люсова

Подпись Л. Р. Люсовой
УДОСТОВЕРЯЮ
Ученый секретарь
МИТХТ им. М.В. Ломоносова

28.03.2014г

