

В диссертационный совет
Д 212.144.07 на базе ФГБОУ ВПО
«Московский государственный
университет дизайна и технологии»

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу
Сидориной Александры Игоревны на тему «Исследование процессов
получения и термохимических превращений полиакрилонитрильных
нановолокон», представленную на соискание учёной степени кандидата
технических наук по специальности 05.17.06 – Технология и переработка
полимеров и композитов

На современном этапе развития отечественной экономики получение новых материалов на основе углеродных волокон имеет принципиально важное значение при решении многих технических задач, в частности, при создании полимерных композитов с уникальными свойствами с использованием углеродных нановолокнистых систем. В то же время получение полимерных наноразмерных волокон по традиционной технологии сложно осуществимо по ряду технических причин, что ставит задачи разработки новых перспективных методов их производства.

В связи с этим диссертационная работа Сидориной А.И., посвященная получению нановолокнистого полиакрилонитрильного материала методом бескапиллярного электроформования и изучению процессов термопревращений этого, по существу нового, сырьевого прекурсора углеродных волокон является **актуальной**, а исследования в этой области, представляющие большой научно-практический интерес, относятся к числу приоритетных.

Актуальность темы диссертационной работы подтверждается и тем, что работа выполнялась в соответствии с Государственным заданием Минобрнауки России (шифр проекта 3.1305.2011) по теме: «Разработка принципов получения наноструктурированных функционально-активных полимерных материалов».

Общая характеристика работы

Диссертация Сидориной А.И. изложена на 144 страницах машинописного текста, содержит 56 рисунков и 23 таблицы и состоит из введения, литературного обзора, методической части, экспериментального раздела, выводов, списка использованной литературы, включающего 144 наименования, и приложения, содержащего 12 страниц.

В соответствии с задачами исследования в литературном обзоре рассмотрены особенности получения нановолокнистых материалов с использованием процесса электроформования и их свойства, а также основные закономерности термических превращений полиакрилонитрильных (ПАН) волокон при высокотемпературной обработке. Достаточно глубокий анализ современной научно-технической литературы в области электроформования волокон, большая половина которой относится к публикациям в иностранных изданиях, позволил автору обосновать и показать перспективность решаемых задач.

Экспериментальная часть диссертационной работы Сидориной А.И. включает два равнозначных направления исследований:

- разработку научных и технологических основ процесса бескапиллярного электроформования нановолокнистого полиакрилонитрильного материала, предназначенного для использования в качестве прекурсора углеродных волокон;
- изучение закономерностей термохимических превращений нановолокнистого ПАН материала при высокотемпературной обработке и обоснованный выбор параметров получения углеродных волокон на его основе.

Следует отметить, что оба направления достаточно глубоко проработаны, что позволило автору решить поставленные задачи.

Возможность использования для электроформования нановолокон менее вязких, по сравнению с традиционными процессами, формовочных растворов потребовала исследования реологических свойств растворов ПАН

в апротонных органических растворителях (ДМФА, ДМСО, ДМАА) в широком диапазоне концентраций полимера (7-12%). На основе анализа результатов исследования структурно-реологических свойств получаемых растворов и оценки их способности к волокнообразованию на установке «Nanosprider» соискатель доказательно обосновывает составы формовочных растворов полиакрилонитрила, в том числе серебросодержащего, а также технологические параметры формования полиакрилонитрильного волокна в электрическом поле, обеспечивающие стабильность процесса и получение бездефектного нановолокнистого материала.

В работе проведены системные исследования процессов термопревращений, протекающих в условиях высокотемпературной обработки в полученных на основе формовочных растворов в различных растворителях нановолокнистых ПАН-материалах и волокнах микронного размера. Изучение термических свойств разработанных нановолокон позволило установить повышенную способность ПАН-нановолокнистого материала, сформованного из растворов в ДМАА, к коксообразованию, что предопределяет целесообразность применения этого растворителя при получении ПАН нановолокон, используемых в качестве прекурсора углеродных волокнистых материалов, методом бескапиллярного электроформования.

Логическим завершением экспериментальной части диссертационной работы является изучение структурных, в том числе геометрических, характеристик полученного и термоокисленного нановолокнистого ПАН-материала и их функциональных показателей, в частности, поверхностных свойств, сорбционной активности, удельной объемной электропроводности.

Научная новизна проведенных исследований заключается в

- установлении зависимости между составом и свойствами полимерной системы полиакрилонитрил-растворитель и структурообразованием волокон в условиях формования в электростатическом поле, проявляющейся в

повышении эффективности процесса карбонизации полиакрилонитрильных волокон, полученных из растворов в диметилацетамиде;

- определении влияния наноразмерных волокон на основе ПАН на термокинетику и термодинамику процесса циклизации нитрильных групп полиакрилонитрила, подтверждаемого смещением температуры начала тепловыделений в область более низких температур на 10-15⁰С и снижением их величин на 60-70 Дж/г по сравнению со стандартным ПАН-волокном;

- выявлении влияния наноразмерных частиц нитрата серебра на реологические свойства модифицированного формовочного раствора ПАН в апротонных растворителях, приводящему к их структурированию и снижению стабильности при введении AgNO_3 в количестве более 0,5% к массе полимера;

- установлению зависимости удельной объемной электропроводности нановолокнистого материала от температуры термообработки, позволяющей направленно регулировать величину этой характеристики изменением температурных режимов процессов карбонизации и графитации при получении углеродных волокон.

Практическая значимость результатов исследований состоит в

- разработке технологических основ бескапиллярного электроформования ПАН нановолокон из формовочных растворов полимера в ДМАА;

- обоснованном выборе параметров высокотемпературной обработки нановолокон на основе ПАН, позволяющим получить углеродный нановолокнистый материал функционального назначения;

- изучении функциональных свойств разработанного ПАН нановолокна и углеродных волокнистых материалов на его основе, позволившим установить, что термоокисленный нановолокнистый ПАН обладает значительно лучшими сорбционными свойствами по сравнению с волокном микронного размера;

- установлении принципиальной возможности получения новых перспективных материалов для создания газодиффузных электродов топливных элементов – углерод-углеродных пористых композитов с высокой электропроводностью на базе нановолокнистого полиакрилонитрильного прекурсора;

- разработке лабораторного регламента на выпуск разовой партии на установке «Nanosprider™» NS LAB 200S (Приложение).

Обоснованность и достоверность научных положений и сформулированных в работе выводов подтверждается использованием информативных методов исследования: вискозиметрии, термогравиметрии, дифференциально-сканирующей калориметрии, ИК-спектроскопии, электронной и атомно-силовой микроскопии, адсорбционной порометрии, а также проведением исследований процесса электроформования волокон на лабораторной установке «Nanosprider» фирмы «ElMarco», описание которых приведено в методической части.

Хотелось бы отметить также, что представленная диссертационная работа четко выстроена, написана грамотным профессиональным языком, отлично оформлена.

По материалам диссертации опубликовано 12 печатных работ, среди которых 6 статей в научных журналах, рекомендованных ВАК РФ, и в изданиях, включённых в базу данных Web of Science.

Автореферат диссертации соответствует основным положениям работы, а публикации отражают её содержание.

Замечания по диссертационной работе

1) В традиционной технологии для формования ПАН-волокон используют формовочные растворы с 20-25% концентрацией полимера в апротонных растворителях, что обеспечивает получение прочных волокнистых материалов с хорошей экономикой. Чем определялся выбор содержания полиакрилонитрила (7-12%) в формовочном растворе при предлагаемом способе электроформования?

2) В работе для придания разработанным нановолокнистым ПАН-материалам бактерицидных свойств предложено введение в формовочные растворы нитрата серебра с последующим его восстановлением на стадии термоокисления. Введение данного модификатора более 1% от массы полимера приводит к значительному повышению вязкости получаемых растворов (табл. 6). Следствием чего это является? Каков предполагаемый механизм действия вводимой модифицирующей добавки?

3) При формовании растворов ПАН, содержащих 0,5% AgNO_3 , процесс может осложняться «образованием отдельных толстых струй раствора и формированием неравномерного материала» (с. 84). В то же время установлено, что изменение реологических свойств модифицированных нитратом серебра формовочных растворов имеет концентрационную зависимость (табл. 13). Для устранения указанных недостатков, очевидно, целесообразно исследование реологического поведения и стабильности процесса электроформования при введении в формовочный раствор ПАН нитрата серебра в диапазоне концентраций от 0 до 0,5%, в частности, 0,25%.

4) Одна из глав экспериментальной части диссертации (гл. 3.5) посвящена исследованию функциональных свойств нановолокнистых ПАН материалов. К сожалению, в ней отсутствуют данные по оценке бактерицидной активности серебросодержащих нановолокон как одной из функционально значимых характеристик разработанного волокна.

Заключение

Диссертационная работа Сидориной А. И. является завершённым научно-квалификационным исследованием, в котором содержится решение важной научно-технической задачи по разработке основ технологии нановолокнистого ПАН-прекурсора углеродных волокон, расширяющей возможности получения нового класса полимерных композитов и имеющей существенное значение для химии и технологии полимерных материалов.

Диссертация по своему объёму, научному уровню и конкретным практическим результатам отвечает требованиям пункта 9 «Положения о порядке присуждения учёных степеней», а её автор, Сидорина Александра Игоревна, заслуживает присуждения учёной степени кандидата технических наук по специальности 05.1.7.06 – Технология и переработка полимеров и композитов.

Зав.кафедрой «Химическая технология»
Энгельсского технологического института (филиал)
ФГБОУ ВПО «Саратовский государственный
технический университет имени Гагарина Ю.А.»
д.т.н., профессор

Т.П.Устинова

Почтовый адрес организации:
410054, г.Саратов,
ул.Политехническая, 77.
E-mail: rectorat@sstu.ru
Тел/факс: (8452)-99-86-03
(8452)-99-88-10

Почтовый адрес Устиновой Т.П.:
413100, Саратовская область,
г.Энгельс, ул.Петровская, д.64, кв. 42
E-mail: xt.techn.sstu@.ru
Тел.: (8453)-56-86-18
9173248835

Подпись д.т.н., профессора Т.П.Устиновой заверяю



Ученый секретарь Ученого совета
ФГБОУ ВПО «Саратовский государственный
технический университет имени Гагарина Ю.А.»,
д.т.н., профессор

12.05.2016

П.Ю.Бочкарев