

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу
Морозовой Маргариты Андреевны
на тему «**Термохимические превращения поверхностно-модифицированного поликапроамидного волокна**»,
представленную на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 2.6.11. Технология и переработка синтетических и природных полимеров и композитов

Одним из наиболее перспективных и востребованных современной отечественной экономикой химических волокон являются углеродные волокнистые материалы, увеличение объемов производства и потребления, а также расширение областей применения которых ограничено сравнительно высокой стоимостью и недостаточно широким спектром сырьевых ресурсов. В плане определения новых волокнистых прекурсоров для получения углеродных волокон особый интерес представляют поликапроамидные технические нити, в значительной степени удовлетворяющие требованиям, предъявляемым к волокнам-предшественникам по содержанию углерода и степени кристалличности капроновой нити, стоимости сырья, многотоннажности и экологичности её производства. Однако основным сдерживающим фактором в решении вопроса применения поликапроамидных нитей в качестве прекурсора является их плавкость при получении углеродных волокнистых материалов.

В связи с этим, диссертационная работа Морозовой М.А., целью которой является направленное регулирование структуры и свойств поликапроамидных нитей путем их модификации термореактивными смолами, обеспечивающей устойчивость модифицированного волокнистого материала в условиях термоокислительной стабилизации, является **актуальной научно-практической задачей.**

Диссертационная работа Морозовой М.А. выполнена на кафедре химии и технологии полимерных материалов и нанокомпозитов Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский государственный университет имени А.Н. Косыгина (Технологии. Дизайн. Искусство)».

Диссертация выполнялась в соответствии с приоритетными направлениями развития науки, технологий и техники в Российской Федерации в рамках гранта Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 20-33-90055).

Структура и содержание диссертационной работы

Диссертация изложена на 123 страницах машинописного текста и состоит из списка сокращений; введения; обзора литературы; характеристики объектов и методов исследования; экспериментальной части, включающей обсуждение результатов исследований; выводов и списка литературы. Диссертация содержит 27 таблиц и 51 рисунок, библиография насчитывает 134 наименования.

Во введении показана актуальность выбранной темы диссертации, сформулированы цель и задачи работы; научная новизна, а также теоретическая и практическая значимость проведенных исследований, их достоверность и обоснованность; представлены основные положения, выносимые на защиту; приведен перечень используемых в работе методов исследования и апробации их результатов; охарактеризованы публикации, структура и объем диссертации.

В литературном обзоре диссертационной работы (глава 1) рассмотрены особенности технологии получения углеродных волокнистых материалов и механизмов внутримолекулярных превращений, характерных для традиционных прекурсоров: полиакрилонитрильных и гидратцеллюлозных нитей, а также нефтяных пеков. Соискателем проведен анализ перспектив применения в качестве сырьевого ресурса для углеродных волокон лигнина, хитозана, эвкалипта, а также линейных и циклических полимеров, который показал их ограниченные возможности и позволил предложить в качестве альтернативы поликапроамидные волокнистые материалы.

В обзоре представлена характеристика особенностей поведения поликапроамидных волокон и нитей в условиях термоокислительных воздействий, сопровождающихся химическими и структурными изменениями в полимере. При анализе информационных источников уделено особое внимание вопросам поверхностной модификации волокнистых материалов как методу направленного регулирования их структуры и свойств с целью повышения термоустойчивости и придания неплавкости поликапроамидным нитям, что позволило автору обосновано выбрать модифицирующие компоненты.

Завершает литературный анализ состояния проблемы краткий обзор технологических аспектов, связанных с аппаратурным оформлением и технологическими режимами термостабилизации традиционных волокнистых прекурсоров с целью разработки управляемого термоокислительного процесса для поликапроамидной нити и повышения его энергоэффективности.

Следует отметить, что анализ литературных данных подтвердил актуальность исследуемых в представленной к защите диссертации вопросов.

Методический раздел диссертационной работы Морозовой М.А. (глава 2) включает характеристику объектов исследования, методик получения поверхностно-модифицированных поликапроамидных нитей и оценки их способности к карбонизации, а также методик проведения процессов термоокисления и последующей карбонизации полученных образцов. Для изучения структуры и свойств исследуемых волокнистых материалов использованы современные инструментальные методы исследования: термогравиметрический анализ; дифференциальная сканирующая калориметрия; оптическая, атомно-силовая и электронная микроскопия; рентгено-спектральный анализ и ИК-Фурье спектроскопия, а также ГОСТированные методики испытания образцов, что свидетельствует о достоверности полученных соискателем экспериментальных данных.

Кроме того, методический раздел содержит методику построения двухфакторной нелинейной модели процесса стабилизации модифицированной поликапроамидной нити, с использованием которой определялись оптимальные параметры проведения термоокислительной обработки.

В основной части диссертации (глава 3) представлены результаты выполненных исследований и их обсуждение. Для получения поверхностно-модифицированных поликапроамидных нитей в работе использованы силиконовый каучук СКТН-А, фторполимерный каучук в форме латекса (ЛФ-2) и меламинформальдегидная смола, а также полифосфат аммония, обработка которым способствует повышению термостойкости нити.

Изучение влияния на процесс термоокисления поверхностной модификации исследуемыми терморезистивными смолами поликапроамидных нитей (глава 3.1) позволило соискателю установить, что

- в процессе карбонизации их предварительная поверхностная обработка обеспечивает сохранение волокнистой структуры без образования склеек между элементарными нитями, модифицированными каучуками;
- для предокисленных поверхностно-обработанных силиконовым каучуком нитей характерна незначительная потеря массы и меньшие значения усадки по сравнению с другими модификаторами, однако у них отмечается значительное снижение прочности и рост удлинения, что требует проведения термовоздействий на нить, находящуюся под натяжением;
- в процессе термоллиза модифицированных нитей образование карбонизованного остатка наблюдается только у обработанного силиконовым каучуком волокнистого материала, причем после стадии его предокисления величина коксового остатка возрастает в 1,5 раза по сравнению с образцами до процесса термоокисления.

Полученные экспериментальные данные свидетельствуют о перспективности использования силоксанового каучука СКТН-А для поверхностной модификации поликапроамидной нити при проведении дальнейших исследований по разработке альтернативного прекурсора для получения углеродных волокнистых материалов.

На следующем этапе работы (глава 3.2) изучено влияние на процесс термоокисления модифицированных поликапроамидных нитей содержания в ванне пропитки термореактивного компонента - силоксанового каучука СКТН - А, и/или антипирена - полифосфата аммония.

В работе показано, что, по данным ТГА, изменение содержания силоксанового каучука на стадии пропитки оказывает существенное влияние на пиролиз модифицированных поликапроамидных нитей. В частности, при повышении температуры более 450°C проявляется эффект структурирования полимера, который выражается в большем сохранении массы и усиливается с повышением содержания модификатора при обработке от 1 до 20 % (масс.).

Полученные соискателем результаты свидетельствуют о том, что при обработке поликапроамидных нитей полифосфатом аммония (1 – 10 %) снижение температуры начала и максимальной скорости разложения способствует созданию благоприятных условий для образования предструктур, более устойчивых к высокотемпературным воздействиям. Это убедительно подтверждает рост величины коксового остатка при 600°C до 7 - 15 % для нитей, модифицированных силоксановым каучуком, и до 4 - 10 % - для нитей, модифицированных полифосфатом аммония.

При изучении совместного влияния силоксанового каучука и полифосфата аммония на термоокислительную стабилизацию поликапроамидных нитей их обработку проводили путем последовательной пропитки силоксановым каучуком, затем полифосфатом аммония, либо сначала полифосфатом аммония, а затем силоксановым каучуком. В результате установлено, что совмещение модификаторов практически не влияет на конечный выход карбонизованного остатка и соответствует эффективности одностадийной модификации силоксановым каучуком, обеспечивающей образование 16 % коксового остатка после обработки в инертной среде при конечной температуре 900°C.

Логическим продолжением диссертационных исследований явилось изучение элементного состава, морфологических и структурных особенностей предокисленных и карбонизованных модифицированных силоксановым каучуком поликапроамидных нитей.

Представленный в работе анализ топографических изображений, полученных с использованием метода атомно-силовой микроскопии, показывает,

что в результате высокотемпературной обработки на поверхности модифицированных поликапроамидных нитей повышается высота микрорельефа и дефектность их поверхности, в связи с чем соискатель делает вывод об увеличении пористости обработанных силоксановым каучуком нитей и рекомендует их применение в качестве сорбентов.

С использованием данных ИК-спектроскопии установлено, что на стадии предварительной стабилизации модифицированных нитей в полимерном материале происходит структурная перестройка и образование новых связей, способствующих формированию графитоподобных структур. В свою очередь, ИК-спектры карбонизованных поликапроамидных нитей подтверждают их наличие. Кроме того, уширение полос вторичного амида и групп силоксана свидетельствует об образовании водородной связи между ними, а присутствие простых эфирных групп в предокисленных и карбонизованных образцах - об образовании сшивок, что также подтверждается нерастворимостью получаемых нитей.

Проведенные соискателем рентгеноспектральные и электронно-микроскопические исследования прошедших карбонизацию предокисленных поверхностно-модифицированных нитей показали, что в составе карбонизованного продукта, сохранившего волокнистую структуру, на долю углерода приходится 49%.

В работе (глава 3.3) с использованием нелинейной модели двухфакторного эксперимента обоснован выбор оптимальных значений привеса силоксанового каучука для последующего определения его содержания в модифицирующем растворе в процессе обработки исходного волокнистого материала и продолжительность проведения термоокислительной стабилизации модифицированной поликапроамидной нити.

На основании анализа уравнений регрессии по таким выходным параметрам как усадка нити и потеря массы в условиях предокисления, удлинение и разрывная нагрузка предокисленных модифицированных нитей и величина коксового остатка определены концентрация раствора силоксанового каучука, используемого для поверхностной модификации поликапроамидной нити, и время обработки на установке термоокисления со ступенчатым повышением температуры от 180 °С до 230 °С.

Для получения предокисленных модифицированных нитей в строго контролируемых условиях соискателем в соавторстве разработано и запатентовано устройство непрерывной термоокислительной стабилизации длинномерных волокнистых материалов, обеспечивающее регламентируемое качество термообработанной нити за счет автоматического мониторинга и регулирования ряда параметров: температурного профиля в каждой термозоне,

состава газовой среды, натяжения нити, и позволяющее снизить энерго- и теплотери процесса. Система снабжена световым и звуковым оповещением об отклонении технологических параметров от нормы и блокировками. Главным отличием разработанного устройства является наличие дополнительной камеры сушки и полимеризации модификатора, нанесенного на нить, поступающую на окислительную термостабилизацию.

В заключение диссертации сформулированы основные выводы, обобщающие результаты проведенного исследования.

Представленные в диссертационной работе Морозовой М.А. экспериментальные данные отличаются научной новизной и практической значимостью.

Научная новизна представленных в диссертации результатов исследований заключается во впервые установленных соискателем особенностях термохимических превращений поверхностно-модифицированных силоксановым каучуком поликапроамидных нитей в условиях высокотемпературных обработок, в частности, показано, что

- модификация исследуемых нитей каучуком СКТН-А оказывает стабилизирующее влияние на характер их поведения в процессе термоокисления, возрастающее с увеличением содержания модификатора и проявляющееся в предструктурировании полимера, что подтверждается, по данным ТГА, большим сохранением массы образцов при температурах выше 450 °С;

- перевод поликапроамида в неплавкое состояние в результате его модификации силоксановым каучуком обусловлен формированием графитоподобных структур и межмолекулярных сшивок в процессе термоокислительной стабилизации модифицированных нитей и их последующей карбонизации, о чем свидетельствуют данные ИК-спектроскопии, полученные на Фурье-спектрометре, и установленная нерастворимость предокисленных и карбонизованных волокнистых продуктов.

Практическая значимость проведенных соискателем исследований определяется, в первую очередь, своевременностью поставленных в диссертации задач, так как востребованность в углеродных волокнистых материалах различными отраслями современной отечественной экономики постоянно возрастает.

Во-вторых, в работе с использованием методов математического моделирования проведен выбор основных технологических параметров процесса получения предокисленных волокнистых материалов таких как концентрация раствора силоксанового каучука, используемого для поверхностной модификации поликапроамидной нити, а также продолжительность их обработки на установке термоокисления.

Наряду с отмеченным выше, практически важным результатом работы является разработка устройства непрерывной термоокислительной стабилизации длинномерных волокнистых материалов, отличающегося технической новизной, что подтверждено получением патента на полезную модель.

Основные положения диссертационной работы Морозовой М.А. представлены в 13 печатных работах, 3 из них опубликованы в рецензируемых научных изданиях, рекомендованных ВАК при Минобрнауки России, 9 – в материалах Международных и Всероссийских научных конференций, получен патент на полезную модель.

Автореферат и научные публикации в полной мере отражают основное содержание диссертационной работы.

Вопросы и замечания по работе.

1. Цель представленной к защите диссертации «заключалась в изучении термохимических превращений и разработке принципов стабилизации поликапроамидных волокон в присутствии модифицирующих добавок». Каковы основные принципы достижения термостабилизации поликапроамидных нитей при их поверхностной модификации силоксановым каучуком?

2. При изучении закономерностей термохимических превращений поликапроамидных нитей, модифицированных силоксановым каучуком (глава 3.2.1), его содержание в растворе изменяли от 1 до 20 % и сделан вывод, что стабилизирующее действие модификатора при термическом разложении поликапроамида усиливается с повышением содержания каучука. Следует ли считать, что изучение элементного состава, морфологических и структурных особенностей предокисленных и карбонизованных модифицированных силоксановым каучуком поликапроамидных нитей (главы 3.2.4 – 3.2.6) проводили для образцов, обработанных 20%-ным раствором модификатора?

3. При исследовании влияния полифосфата аммония и силоксанового каучука на термоокислительную стабилизацию поликапроамидных нитей (глава 3.2.3) отмечено, что при их совместном применении в зависимости от последовательности нанесения исследуемых модификаторов изменяется механизм процесса деструкции (с.77, рис. 37), о чем свидетельствует появление пика в области 350 °С на кривой «каучук – антипирен», которого нет на кривой «антипирен – каучук». С какими процессами связана выявленная разница?

4. В тексте диссертации (глава 3.2.4) и выводах (вывод 5) отмечено, что в процессе термоокисления за счет образования трещин и неровностей происходит увеличение высоты микрорельефа поверхности модифицированных силоксановым каучуком поликапроамидных нитей, которое свидетельствует о повышении пористости волокнистого материала. Приведенная фор-

мулировка требует экспериментального подтверждения в оценке пористости полимера.

5. Для оценки перспектив дальнейших исследований было бы целесообразным проведение сравнительного анализа состава и прочностных свойств карбонизованных волокнистых материалов на основе модифицированных силоксановым каучуком поликапроамидных нитей с карбонизованными волокнами, получаемыми с применением традиционных волокон-прекурсоров.

6. По терминологии и оформлению диссертационной работы:

- в качестве объектов исследования соискателем выбрана поликапроамидная техническая нить, которая в работе обозначается как волокно. С точки зрения терминологии нить и волокно – это идентичные понятия?

- литературный обзор, представленный в диссертации, не в полной мере охватывает список используемых источников, имеют место пропуски ссылок;

- требует пояснения градуировка осей на рисунках 21 (с. 58), 23 (с.62), 44 (с.87); по тексту встречаются не точные формулировки (с.69, 75,99), опечатки и пропуски знаков препинания (с. 34, 62,72 и др.).

Однако сделанные замечания не снижают общей положительной оценки представленной к защите диссертации.

Заключение. Диссертационная работа Морозовой М.А. является завершённой научно-квалификационной работой, в которой содержится решение научной задачи по стабилизации поликапроамидных нитей в условиях высокотемпературных обработок, имеющей научно-практическое значение при разработке методов получения углеродных волокон на основе альтернативных волокнистых прекурсоров.

Рассмотренные в диссертации вопросы соответствуют направлениям исследований, включенных в паспорт специальности 2.6.11. «Технология и переработка синтетических и природных полимеров и композитов»: п. 2. Полимерные материалы и изделия: пластмассы, волокна, каучуки, резины, пленки, покрытия, нетканые материалы, натуральные, искусственные и синтетические кожи, клеи, компаунды, композиты, бумага, картон, целлюлозные и прочие композиционные материалы, включая наноматериалы; свойства синтетических и природных полимеров, фазовые взаимодействия; исследования в направлении прогнозирования состав- свойства, технологии изготовления изделий и процессы, протекающие при этом; последующая обработка с целью придания специальных свойств; процессы и технологии модификации; вулканизация каучуков; сшивание пластмасс; фазовое разделение растворов; отверждение олигомеров и п.6. Полимерное материаловедение; методы про-

гнозирования и прототипирования; разработка принципов и условий направленного и контролируемого регулирования состава и структуры синтетических и природных полимерных материалов для обеспечения заданных технологических и эксплуатационных свойств; разработка и совершенствование методов исследования и контроля структуры; испытание и определение физико-механических и эксплуатационных характеристик синтетических и природных полимерных материалов и изделий; теоретические и прикладные проблемы стандартизации новых синтетических и природных полимерных материалов и технологических процессов их производства, обработки и переработки.

По актуальности, новизне, уровню выполнения, объему, научной и практической ценности полученных результатов диссертационная работа отвечает требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям (пункты 9-14 «Положение о присуждении ученых степеней», утвержденным постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24 сентября 2013 г., в действующей редакции). Соискатель Морозова Маргарита Андреевна, заслуживает присуждения ученой степени кандидата технических наук по специальности 2.6.11. «Технология и переработка синтетических и природных полимеров и композитов».

Официальный оппонент, профессор
кафедры «Технология и
оборудование химических, нефте-
газовых и пищевых производств»,
доктор технических наук
(спец.05.17.06 - Технология и пере-
работка полимеров и композитов),
профессор

Устинова

Устинова Татьяна Петровна

04.10.2023 г.

СГТУ имени Гагарина Ю.А.,
410054, г. Саратов, ул. Политехническая, 77.
Тел.: 8 917 324 88 35

Подпись профессора Устиновой Татьяны Петровны заверяю.

Ученый секретарь Ученого совета

СГТУ имени Гагарина Ю.А.

А.В. Потапова
А.В. Потапова