

УТВЕРЖДАЮ

Врио ректора

Федерального государственного бюджетного
образовательного учреждения высшего
образования «Воронежский государственный
университет инженерных технологий»

доктор биологических наук, профессор

Корнеева О.С.



2023 г.

ОТЗЫВ

ведущей организации Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Воронежский государственный университет инженерных технологий» 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».

1. Актуальность темы выполненной работы

В настоящее время в различных отраслях промышленности широко используются углеродные волокна. Их производят с применением прекурсоров. Однако широкое их применение сдерживает их высокая стоимость и ограниченность в сырьевой базе. Поэтому поиск альтернативных источников прекурсора для углеродных волокон является актуальным как с точки зрения промышленности, так и научных исследований. В тоже время к требованиям, предъявляемым к прекурсорам можно отнести следующие: высокое содержание углерода, стоимость сырья, доступность выпускаемых волокон, экологичность производства. На основе этих требований перспективным прекурсором может являться поликапроамидное (ПКА) волокно.

В разрезе сложной геополитической ситуации вопрос об импортозамещении является одним из стратегических для России. Поэтому важно применять в качестве прекурсора волокна с отлаженной технологией на территории Российской Федерации. Основными производителями таких волокон

(технической поликапроамидной нити) в России являются такие производства как «КуйбышевАзот» и «Курскхимволокно». Поскольку производство поликапроамидных волокон является ключевым сегментом синтетического текстиля, и занимают большую долю рынка (61,1 %), именно они были выбраны автором.

Работа Морозовой М.А. затрагивает достаточно актуальную тему, направленную на разработку принципов стабилизации поликапроамидных волокон в присутствии модифицирующих добавок с целью сохранения волокнистой структуры при повышенных температурах, что позволит расширить существующие представления о сложных процессах термохимических превращений полимеров. Необходимо отметить, что данный полимер является термопластичным, поэтому важным является перевод его в неплавкое состояние. В связи с этим актуальным, с технологической точки зрения, является необходимость совершенствования уже существующих установок для этого процесса, так как современное оборудование в основном предназначено только для переработки традиционных прекурсоров (например, полиакрилонитрильных волокон), но не адаптировано для термопластичных волокон.

Диссертационная работа выполнена в соответствии с приоритетными направлениями науки, техники и технологии РФ и в рамках гранта Российского фонда фундаментальных исследований: проект № 20-33-90055, что подтверждает актуальность и научный уровень работы.

2. Оценка содержания диссертации

Диссертация М.А. Морозовой состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, обсуждения результатов, выводов, списка цитируемой литературы, включающего 134 наименований, и 5 приложений. Работа изложена на 123 страницах печатного текста и содержит 51 рисунок и 27 таблиц.

Во введении автор определяет актуальность, цели поставленного исследования и задачи, а также кратко описывает полученные результаты, которые составляют научную новизну, теоретическую и практическую значимости работы.

В литературном обзоре уделено внимание закономерностям получения углеродных волокон, поверхностной модификации и ее влиянию на свойства ПКА, а также видам оборудования, применяемым для получения углеродных волокон.

Вторая глава – объекты и методы исследования, содержит описание сырья, реагентов и вспомогательных веществ, характеристику объектов и методов исследования. Методы, используемые в данной работе, взаимодополняемые - термогравиметрический анализ, инфракрасная спектроскопия, атомно-силовая

микроскопия, рентгеноспектральный анализ элементного состава и др.

Третья глава диссертации – результаты и их обсуждение, является основной. Она посвящена обсуждению результатов экспериментов, связанных с поверхностной модификацией поликапроамидной технической нити и ее поведением при высокотемпературной обработке.

Глава включает в себя несколько разделов, связанных между собой: в первом исследуется влияние поверхностной модификации поликапроамидной нити термореактивными смолами на процесс термостабилизации. Выявлено, что исходная нить при температуре 230 °С полностью расплавилась, а ее обработка термореактивными смолами позволила сохранить волокнистую структуру без образования склеек элементарных нитей.

Следующий раздел посвящен получению предокисленных ПКА волокон и изучению их свойств. Экспериментально установлено, что для снижения усадки, которая возникает вследствие изменения внутренних напряжений в волокне, обусловленных протеканием релаксационных процессов, процесс необходимо проводить под натяжением, закладывая при этом необходимую базу для разработки нового устройства для термоокислительной стабилизации.

Далее методом термогравиметрического анализа исследовано влияние обработки модификаторами на процесс термостабилизации поликапроамидной технической нити. Установлено, что ПКА нити, обработанные силиконовым каучуком, за счет снижения скорости разложения и благодаря появлению пика в более низкой температурной области, оказались наиболее термостойкими по сравнению с теми, которые были обработаны меламинформальдегидной смолой и фторполимерным каучуком в форме латекса.

В последующих разделах внимание уделено исследованию закономерностей термохимических превращений поликапроамидных волокон в присутствии силиконового каучука. Проведен комплекс исследований с помощью атомно-силовой микроскопии. На основании полученных данных соискатель приходит к выводу, что после высокотемпературной обработки стабилизированных поверхностно-модифицированных поликапроамидных нитей, они могут быть использованы для сорбции в связи с образованием на поверхности системы пор.

Необходимо отметить детальный анализ полученных ИК-спектров – которые позволили автору выявить структурные и химические превращения в исходных, модифицированных силиконовым каучуком, предокисленных и карбонизованных ПКА нитях.

Четвертый раздел посвящен важной части исследования – математическому моделированию процесса термоокислительной стабилизации модифицированных силиконовым каучуком поликапроамидных нитей и

определению выходных параметров для составления уравнений регрессии. Определены оптимальные параметры процесса термоокислительной стабилизации. Установлена зависимость усадки, потери массы, удлинения, разрывной нагрузки и коксового остатка от привеса модификатора на волокне и режима термообработки.

Заключительные раздел посвящен разработке аппаратного оформления непрерывной термоокислительной стабилизации. Для этих целей было разработано и запатентовано (патент на полезную модель № 180584) устройство непрерывной термоокислительной стабилизации длинномерных волокнистых материалов, позволяющее диверсифицировать сырье, увеличить выход продукта, а также снизить энерго- и теплотери процесса окислительной термостабилизации.

Диссертационная работа представляет собой завершённое научное исследование, в котором решены все поставленные задачи, и результаты которого обоснованы и обобщены в заключении.

Автореферат и публикации в целом отражают содержание диссертационной работы. Оформление диссертации и автореферата соответствует требованиям ГОСТ Р.7.0.11 «Диссертация и автореферат диссертации».

3. Значимость для науки результатов диссертационных исследований автора

К основным результатам диссертационной работы М.А. Морозовой, подтверждающим **научную новизну** можно отнести следующее:

- установлена роль силоксанового каучука в регулировании химических и структурных превращений поликапроамидной технической нити при высокотемпературной обработке, обеспечивающих переход линейного термопластичного полимера в пространственно сшитый;

- выявлено увеличение количества двойных связей у термостабилизированных поликапроамидных нитей, способствующих формированию графитоподобных структур;

- показана возможность получения волокноподобного продукта из поликапроамидной технической нити, модифицированной силоксановым каучуком, после карбонизации в инертной среде при конечной температуре 900 °С;

- установлено, что высокотемпературная обработка стабилизированной поверхностно-модифицированной ПКА нити способствует формированию пористой структуры поверхности, что может быть использовано для получения волокон сорбционного назначения.

4. Значимость для промышленности результатов диссертационных исследований автора

Разработанные автором методы модификации ПКА, в полной мере отражает **практическую значимость полученных результатов.**

Предложенные автором технологические решения в области поверхностной модификации поликапроамидного волокна и его термостабилизации могут быть полезны в разных областях промышленности. Автором показана возможность перевода ПКА в неплавкое состояние с сохранением волокноподобной структуры, что является первым важным шагом по получению на его основе углеродных волокон. При высокотемпературной обработке в инертной среде модифицированных силоксановым каучуком ПКА волокон был получен выход до 16%. Предложено аппаратное оформление процесса непрерывной термоокислительной стабилизации. Практическая значимость работы подтверждена патентом на полезную модель.

Таким образом, разработанные принципы стабилизации поверхностно-модифицированного поликапроамидного волокна могут иметь большое значение для промышленности и привести к созданию новых улучшенных материалов и изделий.

5. Конкретные рекомендации по использованию результатов и выводов диссертации

В целом, результаты данной работы могут быть использованы при проведении научно-исследовательских работ, связанных с переработкой ПКА, и реализации образовательных программ магистратуры и аспирантуры в области технологии получения углеродных волокон в научных и учебных учреждениях: Санкт-Петербургском государственном университете промышленных технологий и дизайна, Казанском национальном исследовательском технологическом университете, Институте синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН, Институте элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова РАН, Российском государственном университете им. А.Н. Косыгина, Российском химико-технологическом университете имени Д.И. Менделеева.

6. Замечания и вопросы

1. В первой главе указано, что существующее в промышленности оборудование в основном предназначено только для переработки традиционных прекурсоров. Возможно ли применить разработанные в диссертации технологические решения для модернизации уже имеющегося оборудования, используемого для проведения термостабилизации прекурсоров?

2. В главе 3, разделе 3.1 представлены исследования по влиянию на процесс термоокисления поверхностной модификации поликапроамидных волокон термореактивными смолами. Чем был обусловлен выбор именно такого типа модификаторов поликапроамидной технической нити?

3. В диссертационной работе для установления оптимальных параметров режима термоокислительной стабилизации поликапроамидного волокна проводили математическое моделирование процесса. Каким образом были определены «звездные» точки, указанные в плане?

4. В главе 2 приведены методики проведения процесса термостабилизации ПКА, методы определения физико-механических и физико-химических характеристик полученных волокон. Однако отсутствует описание принципа проведения рентгеноспектрального анализа элементного состава.

Сделанные замечания не снижают общей положительной оценки диссертационной работы.

В диссертации отсутствует заимствованный материал без ссылки на автора или источник заимствования.

Таким образом, представленная диссертация является научно-квалификационной работой, в которой на основании проведенных автором исследований получены результаты, совокупность которых можно квалифицировать как решение научной задачи стабилизации поликапроамидных волокон под действием высокотемпературной обработки.

Рассмотренные в диссертации вопросы соответствуют направлениям исследований, включенных в паспорт специальности 2.6.11. «Технология и переработка синтетических и природных полимеров и композитов»: п. 4 в части «физические, химико-физические методы модификации синтетических полимеров», а также п.6 в части «разработка принципов и условий направленного и контролируемого регулирования состава и структуры синтетических полимерных материалов для обеспечения заданных технологических и эксплуатационных свойств».

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».

Доклад соискателя был заслушан и обсужден на заседании кафедры
Промышленной экологии, оборудования химических и нефтехимических
производств ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет
инженерных технологий» 06.09.2023 г, протокол № 2.

И.о. заведующего кафедрой
Промышленной экологии, оборудования
химических и нефтехимических производств,
д.т.н., доцент



Пугачева И.Н.



Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования
«Воронежский государственный университет инженерных технологий»
Адрес: 394036, г. Воронеж, проспект Революции, д. 19
Телефон: 8 (473)255-45-00, e-mail: rector@vsuet.ru
Сайт: <https://vsuet.ru>