

**ОТЗЫВ официального оппонента
о диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук Осиповой Натальи Ивановны
на тему: «Сополимеры акрилонитрила и 1-винилимидазола для
получения волокон из расплава»
по специальности 1.4.7. Высокомолекулярные соединения**

Углеродные волокна (УВ) широко используются в качестве армирующих элементов в полимерных композиционных материалах конструкционного назначения. В большой степени их свойства определяются характеристиками исходного волокна из которого получается конечное углеродное волокно. Полиакрилонитрильное (ПАН) волокно является важнейшим полимером-прекурсором для получения УВ, поэтому настройка его свойств и нахождение оптимального режима термообработки представляется исключительно важной, но и, вместе с тем, исключительно сложной задачей. Это связано с трудностью обработки ПАН-волокна, которое размягчается при высокой температуре- около 300°C, при которой уже начинается довольно быстрый процесс образования лестничной структуры за счет взаимодействия нитрильных групп друг с другом. В ходе этого процесса наблюдается сильный экзотермический эффект и очень резко изменяются физико-механические свойства волокна, не позволяющие приложить к нему нагрузку. Несмотря на большое количество выполненных исследований на эту тему, до сих пор эта проблема – согласования по времени и по температуре химического процесса и изменения свойств волокна – до конца не решена. Поэтому постановку диссертационной работы Н.И. Осиповой, в которой изложено новое техническое решение указанной проблемы, следует признать актуальной.

Сущность использованного в диссертации технического подхода заключается в том, что в качестве прекурсора используется сополимер акрилонитрила (АН) с винилимидазолом (ВИМ), для которого наблюдается снижение температуры перехода полимера в вязкотекучее состояние примерно на 100°C, и в то же время резко снижается скорость экзотермической

химической реакции образования лестничной структуры. Это позволяет осуществить на первом этапе сформировать белое ПАН - волокно методом экструзии (в инертной атмосфере) и создать более удобное технологическое окно для последующей его термической окислительной термостабилизации в хорошо контролируемом режиме.

Научная новизна работы вполне очевидна. Она заключается в том, что в впервые определены константы сополимеризации акрилонитрила и 1-винилимидазола при сополимеризации в растворе диметилсульфоксида. Это позволило выбрать условия для синтеза сополимеров, состав которых не изменяется в ходе сополимеризации до глубоких конверсий.

Впервые показано, что термические превращения сополимеров при нагревании на воздухе протекают с более высокой скоростью, чем циклизация нитрильных звеньев при нагревании в инертной атмосфере. Впервые определена энергия активации циклизации для сополимеров акрилонитрила и 1-винилимидазола.

Предложен способ получения волокон из расплава из сополимеров акрилонитрила и 1-винилимидазола, основанный на проведении формования в инертной атмосфере, в условиях, когда циклизация акрилонитрильных звеньев не происходит.

К научной новизне, с нашей точки зрения, следует отнести также новые средства, впервые примененные автором для синтеза ПАН с оптимальными свойствами, то есть использование метода ОПЦ полимеризации, а также введение определенных добавок для настройки кинетики сополимеризации и молекулярной массы конечного продукта. циклизации ПАН

Практическая значимость полученных в диссертации данных также не вызывает сомнений и заключается в разработке методов синтеза сополимеров акрилонитрила и 1-винилимидазола, содержащих 15 – 20 мол. % 1-винилимидазола с $M_w < 10^5$, способных к формованию волокон через расплав в отсутствие внешних пластификаторов и к последующей термоокислительной стабилизации без плавления волокна. Полученные

результаты могут быть использованы для получения среднепрочных углеродных волокон

Положения, вынесенные на защиту, обоснованы экспериментальными результатами. Так, положение 1 (условия синтеза сополимера заданной молекулярной массы) **обосновано** результатами анализа сополимеров и данными гель-проникающей хроматографии. Положение 2 (влияние условий термообработки на характеристики процесса циклизации нитрильных фрагментов) **обосновано** экспериментальными результатами ИК-спектроскопии образцов пленок после нагревания, а также данными термограмм ДСК. Положения 3 (молекулярная масса, критическая для процесса формирования волокна) и 4 (граничное содержание звеньев ВИ и молекулярная масса сополимера), обеспечивающие возможность расплавного формирования волокна, **обоснованы** экспериментальными данными, полученными автором характеризующими реологическое поведение и формирование волокна ПАН методом экструзии.

Структура диссертации. Диссертация построена по традиционному образцу. Она содержит 135 страниц текста, 84 рисунка, 12 таблиц, списка литературы, в котором приведена 201 ссылка.

Работа содержит 4 главы. **В главе 1** представлен литературный обзор, в котором изложены известные на сегодняшний день представления о механизме процесса получения углеродных волокон из сополимеров акрилонитрила. Особое внимание уделено работам, которые посвящены попыткам разработки метода получения ПАН волокна из расплава. Обзор вполне обстоятельный; дает адекватное представление о текущем состоянии исследований в этой области и пока еще не решенных задачах. Он логично подводит читателя к необходимости постановки настоящего диссертационного исследования. Обзор написан грамотно и оставляет хорошее впечатление.

В Главе 2 диссертации – Экспериментальная часть - дается описание экспериментальных методик синтеза сополимеров и методов характеристики

их структуры и свойств. Автором освоен широкий набор инструментальных методов, включающих ЯМР- и ИК-спектроскопию, дифференциальную сканирующую калориметрию (ДСК), синхронный ТГА-ДСК анализ, рентгеноструктурный анализ, реологические исследования расплава, гель-проникающую хроматографию (ГПХ), проведение физико-механических испытаний волокон. Владение таким набором экспериментальных методов безусловно свидетельствует о высоком методическом кругозоре автора.

В главе 3 «Обсуждение результатов» приведены основные полученные экспериментальные данные. Первая часть посвящена синтезу сополимеров АН-ВИМ. Автором использовано два варианта синтеза сополимера – по механизму классической и ОПЦ-полимеризации. Выбор метода ОПЦ полимеризации обусловлен желанием получить сополимер, имеющий по возможности более узкое молекулярно-массовое распределение.

Важным результатом явилось определение констант сополимеризации для системы акрилонитрил – винилимидазол (АН-ВИМ) в среде диметилсульфоксида и построение диаграммы составов. Из анализа этой диаграммы автором было сделано важное наблюдение о том, что в области невысоких содержаний ВИ в мономерной смеси кривая мгновенного состава сополимера практически совпадает с диагональю диаграммы составов. Это означает, что мгновенный состав сополимера будет в очень малой степени зависеть от конверсии, и распределение звеньев ВИМ по цепи должно быть однородным независимо от конверсии. Это, в свою очередь, означает, что и интегральный состав не будет изменяться с конверсией. Такая особенность сополимерной системы очень необычна и ценна; такое сочетание констант сополимеризации для сомономеров принципиально разного химического строения довольно редко наблюдается на практике. При сравнении процессов сополимеризации по классическому и ОПЦ механизму было показано, что по критерию более низкой полидисперсности преимущество имеет метод ОПЦ, а по критериям скорости процесса и выходу сополимера – классический метод. Оказалось, что и тот, и другой метод имеют свои недостатки, однако путем

введения добавок передатчика цепи – тиоспирта и уксусной кислоты эти недостатки в известной степени удалось устранить. В результате была подобрана рецептура, которая по характеристикам (выход сополимера, скорость сополимеризации, средняя молекулярная масса, способность к получению волокна методом экструзии) дала наилучшие результаты. Важным результатом этой части работы является сделанная оценка микроструктуры цепи сополимера АН-ВИМ методом расчета триадного состава цепи сополимера и дисперсии распределения звеньев по составу. В этом расчете была подтверждена хорошая композиционная однородность полученных сополимеров.

Очень интересны результаты, приведенной во второй части главы 3, полученные автором при исследовании процессов циклизации со полимеров при нагревании образцов на воздухе и в инертной атмосфере. Установлено, что введением звеньев ВИМ в цепь ПАН и проведением формования белого волокна в атмосфере инертного газа можно замедлить циклизацию звеньев ПАН, и затем провести стадию термостабилизации волокна на воздухе, изящно решив таким образом проблему согласования изменения физических свойств и химического процесса на стадии термостабилизации.

В третьем разделе главы 3 приведены и проанализированы экспериментальные данные, относящиеся к реологии расплавов синтезированных сополимеров и условиям расплавного формования волокон ПАН, результаты измерения кристалличности методом рентгеноструктурного анализа, данные физико-механических характеристик. Описано термическое поведение волокон в условиях термоокислительной стабилизации.

В завершение экспериментальной работы автором проведена укрупненная наработка сополимеров, наработаны 2 партии ПАН волокна из сополимеров, отличающиеся молекулярной массой и содержанием звеньев ВИМ, и еще 2 партии волокна, полученного из смесей синтезированных образцов ПАН разной молекулярной массы. Проведена оценка физико-механических свойств полученных из них углеродных волокон; при этом получены очень

обнадеживающие результаты. Таким образом, автором диссертации сделан еще один очень важный практический шаг в направлении дальнейшего развития исследованных перспективных сополимерных АН-ВИМ прекурсоров для среднепрочных углеродных волокон.

Глава 4 диссертации содержит общее заключение по работе, основные выводы и рекомендации.

Сформулированные автором диссертационной работы выводы и рекомендации **обладают новизной и достоверностью**, полностью отражают основное содержание диссертации и **обоснованы** большим массивом полученных в работе экспериментальных данных по синтезу, характеристике, исследованию свойств синтезированных образцов

По диссертации и автореферату можно сделать следующие замечания.

1) В качестве добавки, позволяющей сузить молекулярно-массовое распределение, в реакционную систему вводили уксусную кислоту. Уксусная кислота реагирует с имидазольным фрагментом ВИМ, с образованием соли винилимидазолия, что отмечает и автор работы. Но это уже другой мономер, он должен иметь другую реакционную способность, поэтому для этой системы, как и для системы АН-ВИМ следовало бы определить константы сополимеризации.

2) Имеются ли предположения о причинах остановки реакции сополимеризации АН и ВИМ на конверсии порядка 70% в процессе радикальной сополимеризации по классическому механизму и на конверсии порядка 25% в процессе ОПЦ-полимеризации?

3) Имеются ли предположения о механизме влияния добавки уксусной кислоты на кинетику классической полимеризации, на ингибирование реакции передачи цепи на сополимер при классической полимеризации и на предельную конверсию полимера при полимеризации ОПЦ?

4) Известно, что диметилсульфоксид, используемый в процессе синтеза, очень трудно удаляется из полимеров. Существует ли проблема контроля

полноты удаления растворителя из волокна. Может ли остаточный растворитель отрицательно влиять на термическое поведение сополимера?

5) В тексте диссертации имеются терминологические неточности, например, использование термина «температура плавления» применительно к температуре, при которой гомополимер ПАН размягчается.

6) При характеристике микроструктуры цепи сополимера АН-ВИМ использован расчет триадного состава цепи по данным ЯМР, который является скорее качественной, чем количественной характеристикой микроструктуры цепи. По нашему мнению, более однозначной, количественной и более наглядной характеристикой является коэффициент композиционной неоднородности цепи, рассчитываемый также из данных ЯМР, средняя длина блоков.

Указанные вопросы замечания ни в коей мере не умаляют научной ценности выполненного диссертационного исследования.

Таким образом, рассмотренная диссертационная работа Осиповой Н.И. представляет собой законченное научно-квалификационное исследование, выполненное на высоком теоретическом и экспериментальном уровне.

Диссертация Н.И. Осиповой полностью отвечает требованиям, установленным Московским государственным университетом имени М.В.Ломоносова к работам подобного рода. Содержание диссертации соответствует специальности 1.4.7. Высокомолекулярные соединения (химические науки) в части п.п. 1, 2 и 4 паспорта, а также критериям, определенным пп. 2.1-2.5 Положения о присуждении ученых степеней в Московском государственном университете имени М.В.Ломоносова. Диссертационное исследование оформлено согласно всем требованиям Положения о совете по защите диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук, на соискание ученой степени кандидата наук Московского государственного университета имени М.В.Ломоносова.

