

**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**

Роль углеродных материалов в современной науке и технике переоценить невозможно. Традиционным прекурсором для получения углеволокон являются полимеры на основе акрилонитрила (АН). Не смотря на обширную научную библиографию ряд проблем в области формирования, модификации и карбонизации волокон из этих полимеров остается актуальным. В частности, это касается острого противоречия между необходимостью сформировать волокно из расплава полимера, чтобы при этом не произошло превращений, ведущих к потере текучести, а с другой стороны возможностью модификации полимера в виде волокна без его плавления. Автором диссертации выбрано многообещающее и мало изученное направление, заключающееся во введении в состав ПАН звеньев 1-винилимидазола ВИМ. **Актуальность** такого исследования в связи со сказанным не вызывает сомнений.

Диссертационное исследование базируется на тщательном изучении современного состояния проблемы, что позволяет автору постоянно анализировать свои результаты в контексте существующих представлений в области синтеза полимеров АН и их термических превращений. В литературном обзоре автором четко обозначена противоречивость требований к полимерам АН, перерабатываемым из расплава. Отмечается, что переход в вязкотекучее состояние полимеров АН происходит при температурах выше температуры термоокислительной стабилизации (ТОС), что делает формирование волокон невозможным. Снижение же температуры текучести, например, за счет введения сомономеров с заместителями, обладающими большим молярным объемом, ставит перед разработчиком новую проблему: как провести ТОС без плавления волокна, которое приведет к утрате физической целостности. Обзор содержит множество примеров удачного получения волокон сополимеров АН из расплава и последующей их карбонизации и графитизации в углеродные волокна (УВ). Интересно было бы подробнее раскрыть практический

аспект разрешения указанного выше противоречия: ведь с достаточной скоростью ТОС обычно протекает при температурах выше перехода полимера в расплав.

Хотелось бы более аккуратного обращения с терминами «плавление» и «температура текучести». На стр. 23 говорится о способности растворителей понижать температуру плавления ПАН, но, думается, имеется в виду температура текучести. На стр. 24 в фразе «Аналогичные исследования влияния воды на температуру текучести (плавления) (со)полимеров АН описаны в работах...» эти понятия используются как синонимичные, что не верно. Вообще о пластификации обычно говорят относительно влияния на T_g , $T_{тек}$ и физико-механические свойства полимеров и их расплавов, но не плавление, относящееся только к кристаллической фазе. Тем не менее, постановка задачи исследования на основании анализа литературных данных выглядит очень убедительно.

Научной новизной, несомненно, обладают впервые полученные данные по классической и ОПЦ (с обратимой передачей цепи) сополимеризации АН и ВИМ. Автор идет к достижению поставленной цели – синтезу композиционно однородных сополимеров АН-ВИМ с заданной ММ, узким ММР и микроструктурой, где блоки АН чередовались бы с одиночными звеньями ВИМ, изучая закономерности классической полимеризации, в том числе в присутствии передатчика цепи меркаптана и уксусной кислоты, а также контролируемой полимеризации в присутствии двух тритиокарбонатов: БТК и ЦТК. Очень уместно использованы литературные данные о влиянии уксусной кислоты на качество контроля при полимеризации ВИМ для того, чтобы повысить выход продукта и улучшить контроль над молекулярно-массовыми характеристиками. Ценным достижением является определение констант сополимеризации АН и ВИМ при проведении процесса гомофазно в ДМСО и осуществленная на их основе оценка микроструктуры. Сформулированные представления о структуре полимерных цепей выглядят весьма убедительно. Возможно, в разделе, посвященном сополимеризации, следовало бы глубже обсудить механизм влияния уксусной кислоты в классической и ОПЦ полимеризации, ведь он, очевидно, разный.

Научной новизной обладают впервые полученные сведения о влиянии ВИМ на циклизацию ПАН. Убедительно обоснованы режимы термообработки в инертной атмосфере и на воздухе сополимеров АН-ВИМ. В завершении этого раздела не хватает только заключения о целесообразности введения ВИМ в состав сополимера с целью дальнейшего получения лестничной структуры и обоснования количества вводимого ВИМ. Это же хотелось бы увидеть и в заключении диссертации – рекомендацию оптимального состава полимера.

Несомненным достоинством работы является очень подробное и тщательное изучение термического поведения сополимеров АН-ВИМ в виде пленок и сформованных волокон. Для этого был использован впечатляющий комплекс методов: реология, ИК-спектроскопия, ДСК, синхронный термогравиметрический и дифференциальный термический анализ, рентгеноструктурный анализ, СЭМ. Вообще работу отличает весьма солидная доказательная база, основанная на применении современных физико-химических методов анализа и глубоком анализе научной литературы, что делает сформулированные в заключении выводы и рекомендации обоснованными, а полученные результаты достоверными.

Положение 1 о получении композиционно однородных сополимеров АН-ВИМ полностью **обосновано** данными о ММР, полученными методом ГПХ, а также доказательством постоянства состава сополимеров с конверсией. Положение 2 о скорости образования лестничной структуры полностью **обосновано** термическим анализом полученных сополимеров совместно с результатами ИК спектроскопии. Положение 3 о переходе в вязкотекучее состояние полностью **обосновано** реологическими исследованиями сополимеров. Положение 4 о возможности формования волокон из расплава и их структуре и свойствах **обосновано** результатами физико-механических испытаний, микроскопии и рентгеноструктурного анализа сополимеров различного состава. Выводы, сделанные по работе, основываются на изучении синтеза, термического поведения сополимеров АН-ВИМ, физико-механических характеристик сформованных волокон адекватными физико-химическими методами анализа. Результаты, полученные различными методами, находятся в полном согласии друг с другом и дают численную

характеристику всем изученным свойствам сополимеров. Следовательно, сформулированные в заключении выводы полностью **обоснованы** результатами выполненных исследований и анализов. Они позволили автору дать **обоснованные рекомендации** по дальнейшему развитию направления работы, связанные с совершенствованием формирования волокон и дальнейшей их карбонизации.

Достоверность выносимых положений, сделанных выводов и рекомендаций основана на воспроизводимости экспериментов, осуществленных в работе, доказательной базе, основанной на полной согласованности результатов, полученных разными физико-химическими методами и непротиворечивости результатов в контексте существующих представлений о классической и контролируемой радикальной полимеризации, механизме циклизации и термоокислительной стабилизации сополимеров АН, реологии расплавов полимеров, кристаллической структуре полимеров на основе АН, физических состояниях и влиянии на переходы между ними состава сополимера, молекулярной массы, пластификатора.

Новизна выносимых положений, сделанных выводов и рекомендаций обусловлена тем, что впервые получены сополимеры АН-ВИМ методом контролируемой радикальной полимеризации с обратимой передачей цепи в присутствии тритиокарбонатов, впервые показано влияние уксусной кислоты на качество контроля над молекулярно-массовыми характеристиками, полностью охарактеризовано ММР полученных сополимеров, впервые определены константы сополимеризации и убедительно описана микроструктура сополимеров, впервые с максимальной полнотой описано влияние ВИМ на термическое поведение сополимеров с АН в зависимости от их состава, способа синтеза и ММ характеристик, впервые показано, что образование лестничной структуры происходит на воздухе с большей скоростью и при меньшей температуре, чем в инертной атмосфере и впервые предложено решение существующего противоречия при получении углеволокон путем формования волокон исходного полимера в инертной атмосфере с последующей модификации на воздухе.

По работе возникли следующие вопросы и замечания:

1. В работе встречаются неудачные формулировки и ошибки в подписях к рисункам и обозначениях на рисунках. Например, на стр. 47 (7 строка) пропущено значение волнового числа. В подписи к рис. 19 правильно было бы указать мольную долю ВИМ в сополимере, а не мольную долю сополимера. Почему на стр. 57 написано «концентрация ОПЦ-агента и ЦТК поддерживалась постоянной», тогда как ЦТК и есть ОПЦ-агент? Подпись к рис. 55 указывает на то, что представлены зависимости при разных температурах, однако, судя по всему, это не так. На рис. 17. перепутаны обозначения, хотя, конечно, легко догадаться, что РМ – это полидисперсность, а серии точек *a–в* в подписи к рисунку соответствуют сериям 1–3 на самих рисунках. На рис. 22 невозможно определить к чему относятся левая и правая части рисунка, «*a*» и «*б*» нигде не расшифровываются.

2. Калибровку для расчета состава сополимеров строили действительно по смесям мономеров, а не гомополимеров? Насколько это корректно?

3. В табл. 1 и 2 хотелось бы увидеть теоретические значения ММ при данных конверсиях мономеров (приближенные значения, вычисленные с учетом того, что состав сополимера мало отличается от состава исходной мономерной смеси).

4. Довольно неожиданный переход сделан в работе от БТК к ЦТК. Логичным представляется попытка улучшить контроль добавлением уксусной кислоты при использовании БТК, закономерности полимеризации на котором выше были подробно изучены. Чем вызвана идея использовать второй ОПЦ-агент?

5. Рисунок 39 можно было не приводить, так как эти же кривые TGA есть на рис. 40, синхронизированные с данными ДСК.

6. Чем вызвана разнотолщинность волокон (рис. 61), полученных на фильере 1 мм в одинаковых условиях?

Вместе с тем, указанные замечания не умаляют значимости диссертационного исследования. Диссертация 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 специальности, 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 требованиям Положения о совете по защите диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук, на соискание ученой степени доктора наук Московского государственного университета имени М.В.Ломоносова.

Таким образом, соискатель Осипова Наталья Ивановна заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.7. Высокомолекулярные соединения.

Официальный оппонент:

доктор химических наук, доцент,
профессор кафедры физической химии
факультета химии веществ и материалов Федерального государственного
бюджетного образовательного учреждения высшего образования
"Санкт-Петербургский государственный технологический институт
(технический университет)"

Сивцов Евгений Викторович

5.11.2025

Контактные данные:

тел.: +7(812)4949245, e-mail: @ @

Специальность, по которой официальным оппонентом
защищена диссертация:

02.00.06. Высокомолекулярные соединения (химические науки)

Адрес места работы:

190013, Санкт-Петербург, Московский проспект, д. 24-26/49 литера А
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего
образования "Санкт-Петербургский государственный технологический институт
(технический университет)", факультет химии веществ и материалов, кафедра
физической химии

Тел.: +7(812)4949245; e-mail: physical_chemistry_dept@spbti.ru

Подпись	Сивцова Е. В.
Начальник	Учреждения

Ю. Прохорова