

ОТЗЫВ официального оппонента
на диссертацию 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

Диссертационное исследование Осиповой Н.И. посвящено разработке методик получения сополимеров на основе акрилонитрила, потенциально применимых в качестве прекурсоров углеродных волокон. Интерес к углеродным волокнам и материалам на их основе обусловлен их уникальными свойствами и широким потенциальным применением в высокотехнологичных отраслях промышленности, строительстве, современных медицинских технологиях. Несмотря на то, что углеродные волокна получены достаточно давно и уже широко используются для решения ряда важных задач, улучшение их технологических свойств и характеристик по-прежнему остается важной, а что самое главное потенциально решаемой задачей. Так, физико-механические характеристики лучших примеров полученных материалов составляют лишь порядка 10% теоретически рассчитанных значений, что обусловлено наличием дефектов, возникающих в процессе формования и последующих термических превращений. С учетом отмеченной потребности в углеродных волокнах с улучшенными характеристиками можно однозначно утверждать, что тема диссертационного исследования является **важной и актуальной**.

Традиционным промышленным способом получения углеродных волокон на основе полиакрилонитрильных (ПАН) прекурсоров является формование волокон из раствора с последующей термической обработкой. Большинство проводимых в последнее время исследований в данной области также ориентированы на данный подход к получению волокна. Отличительной особенностью и **новизной** предложенного диссертационного исследования является ориентация на технологию вытяжки волокна из расплава, что интересно с точки зрения снижения затрат на производство конечной продукции. Основным препятствием для формования ПАН-волокна методом вытяжки из расплава является близость температуры текучести полимера и температуры его окислительной стабилизации. Это приводит либо к тому, что реакции циклизации полимера начинают протекать уже в процессе вытяжки,

либо же во время окислительной стабилизации происходит деформация волокон, что в обоих случаях ведет к потере механических свойств. Диссертационное исследование Осиповой Н.И. направлено на получение сополимера, способного претерпевать термоокислительную стабилизацию волокна, сформованного из расплава, без дополнительных стадий защиты волокна от плавления. В качестве полимеров, отвечающих указанным требованиям, диссертантом выбраны сополимеры акрилонитрила (АН) с 1-винилимидазолом (ВИМ), исследованию которых и посвящена данная работа.

Положения, выносимые на защиту, **обоснованы** результатами проведенных экспериментов, представленных в диссертации. Положение 1 **обосновано** приведенными в работе сведениями о молекулярно-массовых характеристиках полученных сополимеров и результатами анализа их состава спектроскопическими методами. Положение 2 **обосновано** результатами проведенных калориметрических исследований полимеров и ИК-спектроскопического анализа пленок после нагрева. Положение 3 **обосновано** результатами реологических исследований полученных сополимеров. Положение 4 **обосновано** результатами экспериментов по формованию волокна из расплава.

Использование комплекса современных методов исследования полимеров, хорошая корреляция между результатами, полученными разными методами и их соответствие ранее опубликованным в литературе сведениям и современным теоретическим представлениям о химии, физико-химии и реологии высокомолекулярных соединений позволяет говорить **достоверности** приведенных в работе данных, сделанных на их основании выводов и положений, выносимых на защиту.

Сделанные диссертантом выводы **обоснованы** результатами комплексного исследования в области сополимеризации АН и ВИМ, проведенного диссертантом. Оно включает синтез новых сополимеров методом классической радикальной полимеризации и полимеризации с обратимой передачей цепи, исследование молекулярно-массовых характеристик и состава полученных сополимеров, физико-химические исследования процессов, протекающих при нагревании сополимеров, исследование реологических характеристик расплава сополимера, формование волокон и исследование их свойств. На основании сделанных по итогу выполнения работы выводов и

сведений, ранее описанных в литературе, диссертантом представлены **обоснованные** рекомендации по дальнейшей разработке темы.

Представленное диссертационное исследование изложено на 135 страницах машинописного текста, содержит 84 рисунка и 12 таблиц, список цитируемых литературных источников состоит из 201 наименования. Работа состоит из введения, четырех глав и списка литературы.

Глава 1 представляет собой литературный обзор по тематике исследования. В нем подробно и последовательно изложены общие представления о процессе получения углеродных волокон из сополимеров акрилонитрила, особенности получения волокон из сополимеров акрилонитрила из расплава, а также описаны основные достижения в данной области за последние годы. В обзоре детально анализируется влияние химического состава сополимера на его термодинамические характеристики и особенности процесса циклизации, и делается вывод о том, что сополимеры АН с ВИМ являются наиболее перспективными с точки зрения получения волокон методом формирования из расплава. На основании данного вывода диссертантом и формулируется цель диссертационного исследования. Следует отметить грамотное и логичное изложение материала. Представленная информация коррелирует с содержанием диссертации и позволяет составить представление о текущем положении дел в области исследования. Обзор написан грамотным литературным языком, не содержит ошибок и опечаток. Прочтение обзора позволяет сделать вывод о диссертанте, как о грамотном исследователе, владеющим нужными теоретическими познаниями.

Глава 2 посвящена описанию методик проведенных экспериментов. В ней приведена информация о синтезе сополимеров, их исследовании методами ИК- и ЯМР-спектроскопии, гель-проникающей хроматографии, калориметрии, микроскопии и т.д. Наряду с этим описаны методики исследования процессов термоокислительной стабилизации и механических свойств образцов. В главе 3 изложены основные полученные диссертантом результаты. Она логично поделена на 4 части, соответственно посвященные синтезу сополимеров, процессам циклизации в инертной атмосфере и на воздухе, а также процессу формирования волокна из расплава. Диссертантом предложено два альтернативных подхода к получению сополимеров АН-ВИМ: методом классической радикальной полимеризации и полимеризацией с обратимой

передачей цепи (ОПЦ). Нужно отметить, что для успешного формирования волокна из расплава необходимо регулировать вязкость расплава. При этом последняя напрямую зависит от молекулярно-массового распределения и дисперсности сополимера, что делает получение образцов с низкой дисперсностью крайне желательным. По этой причине диссертантом было **впервые** предложено использовать для получения сополимеров метод ОПЦ-полимеризации. Дисперсности полученных образцов находятся на уровне 1,5 что несколько выше по сравнению с параметром, наблюдаемым в случае классических процессов, протекающих в условиях ОПЦ ($\bar{M}$ обычно на уровне 1,1 - 1,2), однако полимеризация сопровождается ростом молекулярной массы с увеличением конверсии, что в совокупности позволяет говорить о контролируемом характере процесса. Интересно, что увеличить степень контроля над процессом удастся за счет введения в систему уксусной кислоты. При этом несколько снижается и молекулярная масса образцов.

Вторым предложенным подходом к проведению сополимеризации АН с ВИМ явилась классическая радикальная полимеризация в растворе ДМСО. Полимеры, получаемые в обозначенных условиях, характеризуются более высокими значениями дисперсности и наличием высокомолекулярного плеча на кривых гель-проникающей хроматографии. Однако введение уксусной кислоты как и в случае ОПЦ-полимеризации позволило снизить дисперсность и получить образцы с нужными молекулярно-массовыми характеристиками.

Проведенный методами ИК- и ЯМР-спектроскопии анализ образцов сополимеров свидетельствует о том, что состав полученного сополимера не зависит от конверсии и практически соответствует составу мономерной смеси, что позволяет говорить о композиционной однородности получаемых образцов. Были оценены относительные активности мономеров. Их значения свидетельствуют о том, что акрилонитрил является несколько более активным мономером из исследуемой пары.

Полученные результаты позволяют сделать диссертанту **обоснованные** выводы (1 и 2) о том, что предложенная мономерная пара и выбранные условия проведения процесса (введение 2-меркаптоэтанола, уксусной кислоты или ОПЦ-агента) позволяют получать композиционно-однородные сополимеры АН-ВИМ, потенциально применимые для получения волокна из расплава.

Вторая и третья части главы посвящены калориметрическому

исследованию процессов циклизации, протекающих при нагревании сополимеров в инертной атмосфере и на воздухе. Методом дифференциальной сканирующей калориметрии установлены температуры начала процессов, их тепловые эффекты и энергии активации. Проанализирована зависимость параметров процесса от содержания ВИМ в сополимере. Неоспоримым достоинством и **новизной** представленной работы является то, что проведенные калориметрические исследования сопровождались исследованием пленок сополимеров после нагревания методом ИК-спектроскопии. Полученные данные позволили сделать предположение о механизме протекающей реакции. Представленные в данной части работы результаты **обосновывают** выводы 3-5, сделанные диссертантом.

В четвертой части третьей главы диссертации описаны результаты, полученные в экспериментах по формированию волокон и исследованию их свойств. С целью выбора оптимальных температурных условий формирования волокон диссертантом были исследованы реологические свойства расплавов **впервые** полученных сополимеров. Установлено, что расплавы ведут себя как неньютоновские жидкости, показано, что зависимость вязкости от температуры не является монотонной, наблюдается ее минимальное значение при 195°C. На основании проведенных реологических исследований были выбраны наиболее перспективные композиции и условия проведения вытяжки. Диссертантом совместно с коллегами было получено четыре экспериментальных образца волокон, свойства которых были всесторонне исследованы рядом физико-химических методов. В частности, структура волокна была исследована методами оптической, электронной микроскопии и методом дифракции рентгеновских лучей. Были оценены механические свойства волокна. Методами калориметрии и ИК-спектроскопии было исследовано поведение волокон при термоокислительной стабилизации, а также оценено изменение химической природы волокна в ходе данного процесса. На основании полученных данных Осиповой Н.И. сделан **обоснованный** вывод о возможности получения формированием из расплава волокон с указанными физико-механическими характеристиками (вывод 6).

В главе 4 диссертации обобщены полученные в ходе ее выполнения результаты и приведены выводы. На основании изложенного в диссертации можно утверждать, что в ходе выполнения исследования диссертантом

последовательно решены четыре задачи:

1. Исследованы особенности радикальной сополимеризации акрилонитрила и 1-винилимидазола в различных условиях, определены константы сополимеризации АН и ВИМ, а также оптимальные условия для получения образцов с требуемыми параметрами;

2. Установлены закономерности процессов циклизации и термоокислительной стабилизации пленок полученных сополимеров;

3. Исследована реология расплавов сополимеров с целью определения оптимальных условий формования волокон из расплава;

4. Методом формования из расплава получены волокна, определена их структура, прочностные характеристики и возможность проведения термоокислительной стабилизации без плавления волокна.

Представленная диссертация представляется большим и целостным исследованием, в котором определены оптимальные условия синтеза целевых сополимеров, получены их опытные партии из которых проведена вытяжка волокна и исследованы его характеристики. Результаты, отраженные в диссертационном исследовании, неоднократно докладывались на профильных научных конференциях всероссийского и международного уровней, а также изложены в трех работах, опубликованных в журналах из перечня изданий рекомендованных ВАК для публикации результатов диссертационных исследований.

Диссертация написана грамотным научным языком, не содержит ошибок и опечаток. Вместе с тем, внимательное прочтение диссертации вызывает ряд замечаний:

1. В литературный обзор стоило добавить информацию про особенности проведения сополимеризации ВИМ по механизму контролируемой радикальной полимеризации, в том числе методом ОПЦ.

2. Несмотря на грамотное написание обзора, в нем практически отсутствуют ссылки на работы последних лет (2023-2025 г.).

3. На с. 52 диссертации указан ряд требований к характеристикам сополимеров, применимых для вытяжки волокна из расплава («..высокой однородностью по составу, относительно невысокой ММ и нешироким ММР»). Из приведенного описания не понятно, какие конкретные значения ММ, дисперсности и состава следует считать целевыми. Согласно данным,

приведенным в табл. 1, 2, 4 диссертантом получены образцы, характеризующиеся значительным разбросом ММ: от 6 до 140 кДа. При этом для вытяжки волокна используются сополимеры с массой 2 – 12 кДа (с. 92). Таким образом, из диссертации в целом не совсем понятно, какими характеристиками должен обладать целевой сополимер для вытяжки волокна из расплава и удалось ли диссертанту в конечном итоге его получить.

4. Определенные диссертантом относительные активности мономеров $r_{\text{АН}} = 0.88$ и $r_{\text{ВИМ}} = 0.22$ отличаются между собой. На с.112 указано, что АН является более активным мономером. Исходя из этого, логично предположить, что сополимер, полученный на начальных стадиях процесса, будет обогащен звеньями АН, однако этого не наблюдается на практике, а состав сополимера не зависит от конверсии. С чем связано это несоответствие, не понятно. Следует отметить, что данный факт констатируется диссертантом, однако его возможные причины не обсуждаются.

5. Диссертантом установлено, что введение уксусной кислоты позволяет снизить дисперсность получаемых образцов, однако механизм действия уксусной кислоты детально не установлен. На мой взгляд, стоило провести более детальные исследования в данном направлении.

6. На с. 92 диссертации указано, что для формирования волокон использовали смеси сополимеров с разными молекулярными массами. Было бы полезным провести анализ этой смеси методом ГПХ и привести молекулярно-массовое распределение.

Следует отметить, что указанные замечания не умаляют значимости диссертационного исследования, носят рекомендательный характер и не подвергают сомнению достоверность полученных в ходе исследования результатов и справедливость сделанных на их основании выводов.

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 (химические науки).

Официальный оппонент:

Доктор химических наук,
профессор кафедры химии нефти (нефтехимического синтеза) химического факультета Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского» (ННГУ).

Гришин Иван Дмитриевич

05 ноября 2025 года

Контактные данные:

тел.: + e-mail: @.

Специальность, по которой официальным оппонентом защищена диссертация:

02.00.08. Химия элементоорганических соединений

Адрес места работы:

603022, г. Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского» (ННГУ), Химический факультет

Тел.: 8 (831) 462-31-58; e-mail: grishin_i@ichem.unn.ru

ПОДПИСЬ УДОСТОВЕРЯЮ

ЗАМ. НАЧАЛЬНИКА УПРАВЛЕНИЯ КАДРОВ
ННГУ им. Н.И. Лобачевского

Т.А. СУББОТИНА