

ОТЗЫВ

на автореферат диссертации Осиповой Натальи Ивановны «Сополимеры акрилонитрила и 1-винилимидазола для получения волокон из расплава», представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.7. Высокомолекулярные соединения

Промышленное производство углеродных волокон (УВ) из полиакрилонитрила (ПАН) имеет более чем полувековую историю. Интерес к ним возник во времена, когда велся активный поиск материалов, которые могли бы быть пригодны в качестве компонентов для изготовления деталей ракетных двигателей. Такие волокна полностью удовлетворяли всем необходимым требованиям в этой области: высокая термостойкость, необходимые и достаточные теплоизоляционные свойства, коррозионная стойкость к воздействию газовых и жидких сред, высокие показатели удельной прочности и жесткости. По мере развития научно-технического прогресса уже в 70-80-е годы прошлого века японским ученым и технологом на фирме «Торей» удалось создать промышленное производство УВ на основе ПАН-прекурсоров с модулем упругости до 800 ГПа и прочностью 7 ГПа.

В настоящее время для производства УВ используются сополимеры ПАН. Обычно, для получения различных полимерных волокон используется метод их формования из расплава, что является экономически выгодным и экологически более безопасным процессом по сравнению с растворным методом. Однако, сформовать волокна из ПАН и его сополимеров из расплава не удастся, потому что их температура плавления лежит выше температуры деструкции. В связи с этим работа Осиповой Н.И., посвященная разработке методов синтеза и способа получения волокон из расплава сополимера на основе акрилонитрила (АН) и 1-винилимидазола (ВИМ), а также изучение взаимосвязи в цепочке «синтез-структура-свойство» в данной системе является актуальной, имеет научную новизну и практическую значимость.

Автор провел довольно большую и скрупулезную экспериментальную работу. Вначале была осуществлена классическая радикальная сополимеризация АН с ВИМ, где, как и ожидалось, были получены полимеры с относительно широким молекулярно-массовым распределением, что логично будет отражаться в ухудшении характеристик, как волокна-прекурсора, так и УВ. Поэтому на следующей стадии своей работы, Наталья Ивановна удалось найти условия для получения узко дисперсных сополимеров, путем введения дополнительных компонентов, в условиях классической радикальной полимеризации.

Научная новизна работы состоит в том, что впервые были определены константы сополимеризации для данной системы и высокая композиционная однородность сополимеров. Автором использован альтернативный способ получения искомых сополимеров методом псевдоживой радикальной полимеризации, протекающей по механизму обратимой передачи цепи (ОПЦ). Показано, что кинетика процесса

полимеризации и структура формирующихся сополимеров аналогичны таковым, полученным в условиях классической радикальной полимеризации. Наконец, изучены свойства полученных полимеров. Установлено, что термостойкость сополимеров главным образом определяется их составом. Изучена кинетика реакции циклизации и установлены возможные механизмы процесса как в инертной атмосфере, так и на воздухе. Логичным завершением работы является установление взаимосвязи между структурой сополимеров и их способностью к формованию из расплава. **Впервые** установлены границы молекулярной массы для сополимеров, которые способны переходить в вязкотекучее состояние. Исследована микроструктура полученных волокон двумя независимыми методами анализа, показана их хорошая корреляция. Установлена взаимосвязь между структурой волокна и его механическими характеристиками. Изучен процесс термоокислительной стабилизации волокон.

Теоретическая значимость работы обоснована тем, что предложен механизм образования лестничной структуры в сополимерах АН с ВИМ в инертной атмосфере и на воздухе, объясняющий принципиальное различие в поведении сополимеров при термообработке в разных условиях. А **практическая значимость** работы заключается в разработке методов синтеза сополимеров АН с ВИМ, содержащих 15 – 20 мол. % ВИМ с $M_w < 10^5$, способных к формованию волокон через расплав в отсутствие внешних пластификаторов и к последующей термоокислительной стабилизации без плавления волокна.

Использование широкого набора инструментальных методов анализа, таких как ИК- и ЯМР-спектроскопия, ТГА-ДСК анализ, сканирующая электронная микроскопия, рентгеноструктурный анализ, ротационная вискозиметрия, динамометрия, а также аккуратная и точная обработка полученных данных, показывает **высокий научный уровень** соискателя и не дает усомниться в достоверности искомых результатов эксперимента.

Диссертация Осиповой Н.И. является **законченным** научно-квалификационным исследованием.

Вместе с тем, по работе имеется ряд вопросов, которые, по сути дела, носят рекомендательный характер:

1) Из п. 3.1.1. и 3.1.2 следует, что нет особой разницы между сополимерами, полученными классической (с некоторой модификацией) полимеризацией и ОПЦ. Тогда каким все же способом целесообразнее синтезировать сополимеры, если речь идет о промышленной технологии?

2) Не мог бы автор пояснить механизм ускорения процесса циклизации нитрильных групп в зависимости от доли ВИМ звеньев в сополимере?

3) Из табл. 3 видно, что увеличение содержания ВИМ звеньев в сополимере ведет к росту $E_{акт}$. Каков тогда оптимальный состав сополимера с точки зрения проведения процесса циклизации и свойств полученных продуктов?

4) Очевидно, что получить хорошую прочность из сополимеров с низкой ММ сложно. По мнению автора, как можно решить эту проблему для данных сополимеров, сохранив расплавный способ формирования волокна?

Автореферат диссертации Осиповой Натальи Ивановны на тему «Сополимеры акрилонитрила и 1-винилимидазола для получения волокон из расплава» по своей актуальности, научной и практической значимости и новизне удовлетворяет всем требованиям «Положения о присуждении ученых степеней в Московском государственном университете имени М.В. Ломоносова», а ее автор, Осипова Наталья Ивановна заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.7. Высокомолекулярные соединения.

Зав. кафедрой физической химии
ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет»,
доктор химических наук по специальности
02.00.06. Высокомолекулярные соединения,
профессор,
Заслуженный работник высшей школы РФ
E-mail: @m.
Моб. тел.: 

Пахомов Павел Михайлович

Доцент кафедры физической химии
ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет»,
кандидат химических наук по специальности
02.00.06. Высокомолекулярные соединения
E-mail: @,
Моб. тел.: 

Вишневецкий Дмитрий Викторович

ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет», 170100, г. Тверь, ул. Желябова, 33
Тел. +7 (4822) 34-24-52
<http://university.tversu.ru/>, e-mail: rector@tversu.ru

5 ноября 2025 г.

Подписи заведующего кафедрой, д-ра хим. наук, проф. Пахомова П.М. и канд. хим. наук, доцента Вишневецкого Д.В. заверяю:

И.о. ученого секретаря ТвГУ

О.Н. Медведева