

## ОТЗЫВ

### ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

на диссертационную работу Соколова Александра Викторовича  
**«Влияние растворителя на строение и физико-химические свойства  
высокопрочных волокон сверхвысокомолекулярного полиэтилена, получаемых  
методом гель-формования»,**  
представленную на соискание ученой степени  
кандидата химических наук  
по специальности 1.4.4. – физическая химия

За более чем столетнюю историю химических синтетических волокон и нитей, созданных человеком, их практическое значение для производства материалов, полуфабрикатов и изделий, необходимых для обеспечения жизнедеятельности людей, развития науки и техники, стало неоспоримым.

Среди всего многообразия химических синтетических волокон и нитей, особое место занимают так называемые высокопрочные (ВП) и высокомодульные (ВМ) волокна и нити. Огромная потребность в этих волокнах, прежде всего, определяются наличием у них особого сочетания потребительских и эксплуатационных характеристик.

Основной объем мирового производства таких ВП и ВМ нитей на сегодняшний день приходится в основном на углеродные, арамидные и полиимидные волокна и нити, однако в последнее время достойную конкуренцию им составляют нити из сверхвысокомолекулярного полиэтилена (СВМПЭ), которые обладают такими неоспоримыми преимуществами как более высокие удельные механические характеристики и отсутствие эффекта их снижения во влажной среде, стойкость к воздействию ультрафиолетового излучения, сохранение комплекса упруго-прочностных характеристик вплоть до - 100°C.

Вследствие очень высокой вязкости расплава СВМПЭ, данный полимерный материал практически невозможно переработать в ВП и ВМ нити и волокна традиционным расплавленным методом, вследствие чего для их получения в ряде зарубежных стран (Голландия, США, Япония, Китай и др.) была разработана растворная технология, основанная на использовании метода гель-формования,

основанная на растворении полимера в углеводородных растворителях, последующем формовании гель-волокон, их ориентационном вытягивании, удалении и регенерации растворителя.

ВП волокно получают из низкоконцентрированных (1-5%) растворов СВМПЭ, в силу чего роль растворителя в процессе производства ВП волокон СВМПЭ является весьма существенной. Важнейшей, с точки зрения экономики гелевого процесса, является здесь задача регенерации растворителя, поскольку его объем составляет 99-95% от всего объема вовлеченных в производство компонентов, что, по образному выражению П. Лемстра – одного из авторов технологии, превращает производство гель-волокон СВМПЭ, по сути, в «завод по регенерации высококипящего растворителя».

В отечественном процессе гелевого формования, разрабатываемом на базе НИИ синтетического волокна (АО «ВНИИСВ»), растворителем СВМПЭ служит медицинское вазелиновое масло (ВМ). Однако вопрос о влиянии качества растворителя (исходный – регенерированный) на упруго-прочностные свойства формируемых волокон, по данным открытых источников научно-технической информации, до недавнего времени никто не исследовал.

Вместе с тем, вследствие высокой температуры кипения ( $>300^{\circ}\text{C}$ ) и значительной вязкости, удаление ВМ из гель-волокна СВМПЭ представляет собой сложную научно-техническую проблему. Имеющиеся сведения не дают однозначных ответов на вопросы о допустимом остаточном содержании растворителя в волокнах СВМПЭ и его влиянии на строение и свойства готового волокна. Высокие температуры растворения СВМПЭ ( $\sim 180^{\circ}\text{C}$ ), формования и вытягивания волокна (до  $150^{\circ}\text{C}$ ) приводят также к термоокислительной деструкции (ТОД) растворителя и полимера, что сопровождается изменением химического состава и загрязнением растворителя продуктами деструкции (ПД), делая его непригодным для многократного использования.

С учётом перечисленных обстоятельств, влияние наличия и качества растворителя на строение и физико-химические свойства волокон СВМПЭ, определение места локализации и допустимого остаточного содержания

растворителя в готовом волокне, оценка изменения его растворяющей способности вследствие деструкционных процессов, а также разработка эффективных способов удаления ПД и регенерации растворителя, обеспечивающих возможность его многократного использования, улучшение упруго-прочностных характеристик волокон с одновременным снижением себестоимости продукции, должны быть изучены достаточно подробно.

В этом отношении диссертационная работа А.В. Соколова, целью работы которой является изучение влияния остаточного растворителя в волокне и качества растворителя (химический состав и степень чистоты) на строение и физико-химические свойства высокопрочных волокон СВМПЭ, является предельно актуальной.

Диссертационная работа А.В. Соколова состоит из введения, литературного обзора (глава 1) по теме «Получение высокопрочных волокон из сверхвысокомолекулярного полиэтилена (СВМПЭ) методом гель-формования», главы 2, посвященной описанию объектов и методов исследования, двух глав (3 и 4), содержащих экспериментальные результаты и их обсуждение, заключения и списка цитированной литературы (211 библиографический источник). Диссертация изложена на 159 страницах машинописного текста, содержит 59 рисунков и 17 таблиц.

Во **введении** обоснована актуальность диссертационного исследования, сформулированы цель и задачи исследования, отмечены научная новизна и практическая значимость полученных результатов.

В **первой главе** «Получение высокопрочных волокон из сверхвысокомолекулярного полиэтилена (СВМПЭ) методом гель-формования» (литературный обзор) приведены литературные данные о суспензионной полимеризации этилена на комплексных металлоорганических катализаторах Циглера-Натта, о влиянии условий синтеза на строение и волокнообразующие свойства реакторных порошков СВМПЭ. В сжатой форме описаны общие закономерности переработки СВМПЭ в высокопрочное волокно с помощью метода гель-формования. Проанализированы вопросы формирования

молекулярного и надмолекулярного строения волокон на различных стадиях процесса гель-формования. Рассмотрены влияние растворителя на структуру и физико-химические свойства волокон СВМПЭ, способы удаления растворителя из волокон и его допустимое остаточное содержание. Приведены известные из литературы данные о процессах термоокислительной деструкции минеральных масел, способах их регенерации. Отдельно рассмотрены известные способы удаления механических примесей. Рассмотрены физико-химические методы исследования, используемые для изучения строения и свойств волокон и качества растворителя.

На основании выполненного анализа большого объема научно-технической информации были сформулированы следующие задачи исследования:

1. Изучение влияние растворителя на формирование структуры и механические свойства волокон СВМПЭ при их ориентационном вытягивании в среде растворителя и в среде горячего воздуха.

2. Разработка и изучение процесса удаления растворителя из волокон СВМПЭ, определение места локализации остаточного (не полностью удалённого) растворителя внутри волокна и оценка влияние его концентрации на свойства получаемых волокон.

3. Изучение процесса термоокислительной деструкции растворителя и СВМПЭ. Проведение анализа химического состава продуктов деструкции. Определение влияния качества растворителя на процесс гель-формования и физико-химические свойства волокон.

4. Исследование способов очистки растворителя от продуктов деструкции. Изучение влияния параметров очистки на качество растворителя.

5. Разработка физико-химических методов анализа чистоты и химического состава регенерированного растворителя.

В **Главе 2** («Объекты и методы исследования») подробно описана схема процесса получения высокопрочных волокон СВМПЭ методом гель-формования, обозначены стадии отбора образцов волокон на промежуточных этапах получения волокон (РП, растворы, гели, волокна с разной кратностью

вытягивания), образцов ВМ на разных этапах процесса гель-формования. Описаны условия получения образцов ВМ с различной степенью термоокислительной деструкции в условиях модельного эксперимента. Представлены и описаны схемы поэтапного удаления ВМ из волокон СВМПЭ при ориентационном вытягивании за счет синерезиса (отжима) и методом экстракции с помощью н-гексана, вакуумной фильтрации ВМ от продуктов деструкции СВМПЭ через комбинированную фильтрующую перегородку и регенерации химического состава ВМ методом адсорбционной очистки контактным способом.

Описаны возможности и условия применения использованного в работе большого набора адекватно выбранных для решения поставленных задач экспериментальных методов исследования, таких как:

- сканирующая электронная микроскопия;
- метод рентгеновской дифракции в больших и малых углах;
- гравиметрический метод определения общей пористости ксерогеля или волокон СВМПЭ;
- ИК спектроскопия НПВО, ИК и УФ спектроскопия;
- ядерный магнитный резонанс широких линий;
- дифференциальная сканирующая калориметрия;
- механические испытания волокон;
- спектроскопический метод анализа рассеяния излучения на частицах загрязнителя;
- фотометрический метод оценки цветности ВМ с помощью медь-железо-кобальт-бихроматной шкалы цветности.
- турбидиметрия;
- ротационная вискозиметрия.

В **Главе 3** диссертационной работы А.В. Соколова («Влияние растворителя на строение и свойства волокон СВМПЭ») приведены данные об изменении упруго-прочностных свойств, морфологии и надмолекулярной структуры

волокон СВМПЭ, подвергнутых ориентационному вытягиванию в среде ВМ и в среде горячего воздуха.

Показано, что ориентационное вытягивание «мокрого» гель-волокна в среде растворителя и «сухого» волокна с низким остаточным содержанием растворителя в среде горячего воздуха сопровождается постепенным переходом от изотропной пористой структуры ксерогеля к анизотропной кристаллической структуре волокна с высоким уровнем физико-механических показателей.

Изучена динамика изменения содержания растворителя в волокнах СВМПЭ в результате самопроизвольного отжима растворителя на стадии ориентационного вытягивания гель-волокна и последующей стадии глубокого удаления ВМ методом экстракции.

Установлено, что остаточный растворитель локализован в замкнутых узких порах, ориентированных вдоль оси растяжения волокна с продольным размером до долей микрона и поперечным – 1-10 нм.

Показано, что при высоких кратностях вытягивания остаточный растворитель препятствует формированию ориентированной кристаллической фазы, ответственной за высокий уровень физико-механических показателей.

**Глава 4** диссертационной работы А.В. Соколова посвящена детальному изучению термоокислительной деструкции растворителя и СВМПЭ на различных стадиях получения высокопрочных гель-волокон.

Установлено, что в результате деструкции в растворителе накапливаются продукты окисления растворителя, характеризующиеся наличием С-О и хромофорных С=О и С=C групп. Увеличение концентрации хромофорных групп приводит к изменению окраски (потемнению), росту вязкости и снижению растворяющей способности растворителя. Доказана эффективность удаления продуктов деструкции из растворителя с помощью алюмосиликатного сорбента.

Показано, что эффективное удаление продуктов деструкции СВМПЭ из растворителя обеспечивается последовательными стадиями грубой очистки на фильтр-прессе и тонкой очистки методом вакуумной фильтрации с использованием комбинированной фильтрующей перегородки.

Результаты исследования, обеспечивающие снижение себестоимости и повышение стабильности выпуска волокон СВМПЭ с высокими физико-механическими показателями, прошли практическую апробацию на экспериментальном заводе АО «ВНИИСВ».

Последний раздел диссертационной работы А.В. Соколова («Заключение») содержит совокупность основных выводов по главам 1-4 диссертации.

В целом, работа, несомненно, производит очень хорошее впечатление и содержит элементы существенной научной новизны.

По материалам диссертационной работы А.В. Соколова оппонент сформулировал **несколько замечаний и вопросов.**

1. К сожалению, практически все приведенные в диссертации ИК спектры исследованных в работе объектов не нормированы, что существенно снижает их информативность и качество заключений, сделанных на основе их анализа.

2. В таблице 3.4 на стр. 104 диссертации вторая колонка не содержит никаких данных.

3. На рис. 4.6 стр. 117 автор ограничился только аналитическим выражением для аппроксимирующей линейной функции, которая получена для достаточно узкого диапазона изменения значений экспериментальных данных («дальняя экстраполяция»). Какова в этом случае величина стандартной ошибки и имеет ли смысл определять значение энергии активации с такой точностью ( $E_{акт} = 76.7$  кДж/моль)?

4. Стр. 120, подпись к рисунку «Рисунок 4.9 – Изменение показателя цветности VM в зависимости от времени нагрева при следующих температурах: 1 – 100; 2 – 120; 3 – 140; 4 – 160 и 5 – 180°C [190]» содержит пункты 1-5, а на самом рисунке 4.9. пункты 1-5 отсутствуют.

5. Стр. 124 рис. 4.12. Зависимость на этом рисунке представлена как функциональная (от времени). Однако это не так, поскольку для образцов 1-3 меняется не только время обработки, но и концентрация сорбента (3% - 10%). Необходимо использовать штрих-диаграмму или любое другое нефункциональное представление.

6. Стр. 129-130. «...На основе проведенных исследований был сделан вывод о том, что увеличению адгезии ПЭ к металлической поверхности, характеризуемой снижением значения удельного сопротивления отслаиванию покрытий, способствует увеличение степени окисления граничащего с металлом слоя полимера...» увеличением???

7. Автор диссертационной работы полагает, «...что разрывы макромолекул СВМПЭ в результате деструкции приводят к образованию загрязнителя, имеющего вид твёрдых, набухших в растворителе эластичных частиц...». При этом схема термодеструкции СВМПЭ, которую приводит автор, является явно упрощенной и нуждается в дополнительном обосновании.

Не рассматривал ли автор более простое объяснение наблюдаемым эффектам, как следствие «неоптимальной» молекулярной структуры используемого СВМПЭ, где в качестве нежелательных элементов присутствуют низкомолекулярные фракции ПЭ, как следствие побочных неконтролируемых реакции на стадии синтеза исходного СВМПЭ?

8. На стр. 94 диссертации автор отмечает «...В то же время, у компании «DSM» (Нидерланды) остаточное содержание растворителя в готовом высокопрочном волокне, предназначенном для армирования композитных материалов, может изменяться от 0.05 до 5% [4]...». В самой работе автор несколько раз отмечает, что содержание остаточного растворителя 0.5% (5000 ppm) является некоторой «приемлемой» верхней границей содержания остаточного растворителя.

Вместе с тем, цитируемый автором [4. Патент Канады № CA2348518C, D01F6 /04. Highly oriented polyolefin fibre / Joseph Arnold Paul Maria Simmelink, Jacobus Johannes Mencke. Заявитель и обладатель DSM IP Assets BV; опубл. 03.07.2007] действительно опубликован в 2007 году. Но он имеет приоритет аж от 28.10.1998 NL 1010413, и относится к первому поколению гель-волокон DSM с невысокими механическими характеристиками (прочность 26 и модуль 700 сН/дтекс, соответственно) и высоким уровнем крипа (ползучести).

В более позднем патенте DSM [US 9260801 B2; PCT Filed: Mar. 21, 2008]



прямо указывается «...Comparative Experiment A. Creep and tensile strength of the **Dyneema<sup>TM</sup>SK75**, of which the spin finish was removed were measured according to the methods given above...**The content of residual spin solvent of the yarn was about 400 ppm...**», то есть в 10 ниже, чем «авторская планка». Сам патент заявляет возможность дополнительного снижения содержания остаточного растворителя вплоть до 100 ppm в гель-волокне без использования дополнительной «экзотической» стадии экстракции в сверхкритическом CO<sub>2</sub>.

Позволяет ли подход, разработанный автором, в принципе приблизиться к заявляемому DSM уровню содержания остаточного растворителя или нет?

Необходимо подчеркнуть, что сделанные замечания носят редакционный или дискуссионный характер и не отражаются на общей высокой оценке работы.

Диссертация и автореферат правильно структурированы, написаны понятным языком и хорошо проиллюстрированы, что позволяет читателю разобраться в деталях выполненного эксперимента. Выводы полностью соответствуют содержанию работы и полученным результатам.

Таким образом, в диссертации А.В. Соколова выполнено решение научной задачи комплексного исследования влияния остаточного растворителя в волокне и качества растворителя (химический состав и степень чистоты) на строение и физико-химические свойства высокопрочных волокон СВМПЭ, получаемых методом гель-формования, что вносит существенный вклад в развитие области знания «Физическая химия».

Содержание и название диссертации соответствуют паспорту специальности 1.4.4 - «Физическая химия», в частности:

п. 5. Изучение физико-химических свойств систем при воздействии внешних полей, а также в экстремальных условиях высоких температур и давлений.

п. 7. Макрокинетика, механизмы сложных химических процессов, физикохимическая гидродинамика, растворение и кристаллизация.

п. 11. Физико-химические основы процессов химической технологии.

Подводя итоги, можно заключить, что диссертационная работа Александра Викторовича Соколова «Влияние растворителя на строение и физико-химические свойства высокопрочных волокон сверхвысокомолекулярного полиэтилена, получаемых методом гель-формования», по содержанию, научной новизне, актуальности, объему и обоснованности научных результатов полностью соответствует критериям, которым должны отвечать диссертации и авторефераты диссертаций на соискание ученых степеней («Положение о присуждении ученых степеней», утвержденное Постановлением Правительства РФ от 24.09.2013 N 842 (ред. от 11.09.2021)), а ее автор, Александр Викторович Соколов, заслуживает присуждения ему ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4 – физическая химия.

Официальный оппонент:

Главный научный сотрудник  
Федерального государственного  
бюджетного учреждения науки  
«Институт синтетических полимерных материалов  
им. Н.С. Ениколопова РАН»  
член-корр. РАН, д.х.н.

Озерин Александр Никифорович

« 20 » \_\_\_\_\_ 2021 г.

ФГБУН «Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН»

Адрес: 117393, Москва, Профсоюзная улица, 70  
Тел.: тел.: 7-(495)-335-91-00  
e-mail: [ozerin@ispm.ru](mailto:ozerin@ispm.ru)  
URL: <https://ispm.ru/>

Подпись А.Н. Озерина заверяю:  
Заместитель директора ИСПМ РАН, д.х.н.

Е.В. Агина