

«УТВЕРЖДАЮ»

И. о. директора ФГБУН Ордена Трудового
Знамени Институт нефтехимического

синтеза
им. А.В.Топчиева РАН

К.Х.Н. Антонов С.В.
« 27 »  2021 г.

ОТЗЫВ

ведущей организации ФГБУН

«Институт нефтехимического синтеза имени А.В. Топчиева РАН»

на диссертационную работу

Соколова Александра Викторовича

на тему **«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

Диссертация Соколова А. В. выполнена на кафедре физической химии федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Тверской государственный университет» и Акционерном обществе «Научно - исследовательский институт синтетического волокна с экспериментальным заводом». Работа посвящена описанию механизмов трансформации надмолекулярной структуры сверхвысокомолекулярного полиэтилена (СВМПЭ) в процессе ориентационной вытяжки и влияния на надмолекулярную структуру и механические свойства остаточного растворителя и окислительной деструкции вазелинового масла и СВМПЭ.

Актуальность темы и цели работы

В настоящее время большое внимание уделяется созданию материалов с высокими прочностными свойствами. Одним из таких материалов являются волокна из сверхвысокомолекулярного полиэтилена (СВМПЭ), которые обладают уникально высокими значениям прочности и модуля упругости, наряду с низкой удельной плотностью и температурой стеклования. Изделия на основе волокон из СВМПЭ широко используются в военной и гражданской отраслях современной техники и в условиях Крайнего Севера.

В РФ на базе АО «ВНИИСВ» разрабатывается процесс получения высокопрочных волокон трёхстадийным методом гель-формования: перевод полимерного раствора в состояние геля, формование из геля волокон с последующим удалением растворителя (переход к ксерогелю) и ориентационное вытягивание сформованных волокон. Благодаря применению этого метода удалось на порядок повысить прочность волокон из сверхвысокомолекулярного полиэтилена (СВМПЭ). Однако достигнутые значения прочности составляют не более 10% от теоретического предела.

Волокна получают из низкоконцентрированных (1-5%) растворов СВМПЭ на основе медицинского вазелинового масла (ВМ), состав которого представлен жидкими парафинами. Однако изучению влияния растворителя на структуру и упруго-прочностные свойства волокон уделяется недостаточно внимания. Вследствие высокой температуры кипения ($>300^{\circ}\text{C}$) и значительной вязкости удаление ВМ из гель-волокна СВМПЭ представляет собой сложную научно-техническую проблему. До настоящего времени имеющиеся сведения не дают однозначных ответов на вопросы о влиянии на строение и свойства волокон СВМПЭ остаточном растворителя и его оптимальном содержании.

Кроме того, высокие температуры растворения СВМПЭ ($\sim 180^{\circ}\text{C}$), формования и вытягивания волокна (до 150°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 качества и количества остаточного растворителя на строение и физико-химические свойства волокон СВМПЭ должно быть изучено достаточно подробно.

Поэтому тема диссертационной работы Соколова Александра Викторовича является, несомненно, актуальной как с научной, так и с практической точки зрения.

Научная новизна работы определяется следующим:

1. Впервые изучены структурные превращения и механические свойства волокон СВМПЭ в зависимости от содержания в них растворителя в процессе ориентационного вытягивания волокон в среде растворителя и в среде горячего воздуха. Показано, что при высоких кратностях вытяжки остаточный растворитель локализован в замкнутых узких порах и препятствует формированию высокоориентированной высококристаллической микрофибриллярной структуры. Показано, что для получения волокна с

прочностью выше 360 сН/текс, содержание растворителя не должно превышать 0.5%.

2. Определены основные закономерности и условия удаления растворителя из волокна. На основании полученных экспериментальных данных разработана модель, позволяющая определять соотношение полимер-растворитель в волокнах СВМПЭ.

3. Разработаны физико-химические методики исследования кинетики термоокислительной деструкции и анализа продуктов окисления растворителя и полимера. Изучена кинетика, определена эффективная энергия активации процесса термоокислительной деструкции растворителя, определен химический состав продуктов деструкции, характеризующийся наличием значительного количества полярных кислородсодержащих групп. Изучено влияние продуктов деструкции на физико-химические свойства растворителя и волокон СВМПЭ. Установлено влияние продуктов окисления на адгезию волокна СВМПЭ к металлическим поверхностям транспортирующих галет на опытной установке.

4. Предложены и апробированы эффективные способы регенерации растворителя от продуктов деструкции с помощью его фильтрации и адсорбционной очистки, а также физико-химические методы оценки качества регенерированного растворителя.

Достоверность и обоснованность результатов исследований

Использование современных физико-химических методов исследования позволило автором определить места локализации и допустимое остаточное содержание растворителя в готовом волокне, необходимое для достижения максимальных прочностных свойств волокон, оценить изменение его растворяющей способности вследствие деструкционных процессов, предложить эффективные способы регенерации растворителя, обеспечивающие возможность его многократного использования, улучшение стабильности процесса получения и постоянства упруго-прочностных характеристик волокон, а также снижение себестоимости продукции.

Обоснованность выводов в работе обеспечена анализом литературных данных, последовательностью постановки исследовательских задач, комплексным использованием современных физико-химических методов регистрации и обработки экспериментальных данных, согласованностью полученных результатов с исследованиями других авторов.

Диссертационная работа состоит из введения, четырех глав, заключения и библиографического списка. Материал изложен на 159 страницах и

проиллюстрирован 59 рисунками и 17 таблицами. Общее содержание работы достаточно полно отражено в рисунках и таблицах, а основные результаты подробно обсуждены в основном разделе и обобщены в выводах.

Во **введении** сформулированы такие необходимые для диссертационной работы актуальность, научная новизна и практическая значимость, цель и задачи исследования, положения, выносимые на защиту.

В **первой главе**, диссертационной работы представлен литературный обзор, раскрывающий тему исследования, рассмотрены общие закономерности переработки СВМПЭ в высокопрочное волокно с помощью метода гель-формования. Обсуждаются вопросы формирования молекулярного и надмолекулярного строения волокон и влияние растворителя на эти процессы. Приведены данные о процессах ТОД минеральных масел, способах их регенерации и очистки от механических примесей. Рассмотрены физико-химические методы исследования, используемые для изучения строения и свойств волокон и качества растворителя.

Литературный обзор содержит 211 источников. Автор провёл анализ и систематизировал информацию, по физико-химическим основам получения высокопрочных волокон СВМПЭ методом гель-формования с использованием углеводородных растворителей. Обзор довольно информативен и актуален, содержит большое количество ссылок на свежие работы в предметной области диссертации.

Во **второй главе** рассмотрены объекты и экспериментальные методы исследования, подробно описывается процесс получения объектов исследования и методы исследований, используемых автором, среди которых основными являются такие современные инструменты, как ИК и УФ спектроскопия, дифференциальная сканирующая калориметрия, ядерный магнитный резонанс широких линий, рентгеноструктурный анализ, оптическая и сканирующая электронная микроскопия, ротационная вискозиметрия и механические испытания. Величину абсолютной пористости волокон определяли методом насыщения Мельтчера. В работе предложены спектроскопический метод анализа размера и распределения размеров частиц примесей в составе отработанного растворителя, а также медь-железо-кобальт-бихроматная шкала для определения цветности ВМ фотометрическим методом.

Совокупность экспериментальных методов и адаптированных к решению поставленных задач методик, свидетельствует, о квалификации Соколова А.В., умении использовать современные методы исследования в научно-исследовательской работе.

В третьей главе диссертационной работы, которая относится к основной части работы, представлены результаты экспериментальных исследований по изучению строения и физико-механических свойств волокон СВМПЭ в процессе ориентационного вытягивания волокон в среде растворителя и в среде горячего воздуха; установлены зависимости влияния содержания остаточного растворителя на формирование ориентированной кристаллической структуры высокопрочных волокон СВМПЭ в процессе вытягивания; установлены закономерности удаления растворителя из волокон СВМПЭ; определены места локализации и проведена оценка влияния содержания остаточного растворителя на физико-химические свойства получаемых волокон.

Четвертая глава является продолжением обсуждения результатов экспериментальных исследований. В данной главе представлены результаты экспериментальных исследований процесса ТОД и продуктов деструкции растворителя и полимера, образующихся в процессе получения волокна; установлена взаимосвязь физико-химических свойств растворителя (цвет, вязкость, концентрация С=О-групп) со степенью его деструкции и определена эффективная энергия активации ТОД растворителя в условиях модельного эксперимента, приближенного к технологическому процессу; представлены результаты анализа химического состава продуктов деструкции СВМПЭ, на основании которых была установлена причина прилипания волокон к транспортирующим галетам в технологическом процессе; предложены способы регенерации химического состава и очистки от механических примесей отработанного растворителя и физико-химические методы оценки его качества.

Выводы, сделанные автором на основании всего объема полученных экспериментальных данных в третьей и четвертой главах полно и четко отражают основные достижения проведенного исследования. Проведенное Соколовым А.В. исследование свидетельствует о том, что автор в достаточной мере владеет методами научного анализа, обладает достаточно высоким уровнем подготовленности в области теории и практики научных исследований.

По теме диссертации опубликовано: 12 печатных работ в журналах, входящих в список рецензируемых журналов, рекомендованных ВАК, и международных баз цитирования. Полученные результаты докладывались автором на 13 Всероссийских и Международных конференциях по профилю выполнявшихся исследований.

Научные публикации и автореферат полностью отражают содержание и основные выводы диссертации, а положения, выносимые на защиту, достаточно полно отражены в опубликованных работах.

Рекомендации по использованию результатов и выводов диссертации

Результаты диссертационной работы Соколова А.В., разработанные способы регенерации растворителя и удаления растворителя из волокон СВМПЭ, экспериментальные методики анализа содержания остаточного растворителя в волокне и оценки качества ВМ могут быть использованы ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет» им. Д.И. Менделеева, Института высокомолекулярных соединений РАН (г. Санкт-Петербург), Физико-технического института им. А.Ф. Иоффе РАН (г. Санкт-Петербург), Института нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН (г. Москва), а также предприятиями и научно-исследовательскими институтами, занимающимися переработкой нефтяных продуктов или получением новых материалов и инновационными технологиями переработки СВМПЭ. Материалы диссертационной работы были использованы при разработке технологической инструкции РФ ВС. 25160.0088 «Процесс изготовления сверхпрочной полиэтиленовой нити ПЭ-2» и внедрены на опытном производстве экспериментального завода АО «ВНИИСВ».

Вместе с тем, по диссертационной работе Соколова А.В. имеются следующие замечания:

1. Автор в работе использует различные методы исследования окисленных образцов масла, полученных при различных температурах и времени нагрева (табл. 4.1 диссертации): ИК и УФ-спектроскопию, метод определения цветности, ротационную вискозиметрию. Вопрос связан именно с методом ротационной вискозиметрии (рис. 4.10). Автор представил результаты анализа вязкости только по двум образцам: исходного и темного окисленного. Указано, что рост вязкости происходит при глубоком окислении масла, а также в результате его уплотнения (стр. 120 диссертации). Почему не был проведен анализ всех образцов и не построены зависимости изменения вязкости от температуры по аналогии с рис 4.5 (данные ИК спектроскопии) и рис. 4.9 (изменение цветности масла)? Возможно, это позволило бы путем реологических исследований установить начало протекания термоокислительной деструкции.

2. Какой параметр (характеристика) растворителя определяет возможность его дальнейшего использования в процессе получения волокна? И когда растворитель необходимо регенерировать, проводить очистку от примесей?
 3. Как решена задача регенерации и утилизации алюмосиликатного адсорбента после его использования (диссертация, с. 74)?
 4. В работе указано, что в качестве экстрагента при удалении вазелинового масла из волокна используется н-гексан, который, как известно, относится к классу взрыво-пожароопасных соединений в смеси с воздухом. Существуют ли другие, в том числе безопасные экстрагенты для удаления масла из волокна. Исследовалась ли их эффективность?
 5. Почему автор не использовал в своей работе наиболее простые методы снижения влияния окисления ВМ и СВМПЭ введением антиоксидантов в состав ВМ или продувку установки инертным газом?
 6. На рис. 3.2 представлены результаты рентгеноструктурного анализа надмолекулярного строения рассматриваемых волокон СВМПЭ с различными кратностями вытягивания. Почему на рис.3.2а на фотодифрактограмме образца с $\lambda = 1.7$ в больших углах интенсивность наибольшая на «полюса», а не на экваторе? Автор ошибочно считает, что при данной степени вытяжки образец изотропный, хотя наблюдается небольшая ориентация кристаллитов полиэтилена.
- Также при обсуждении экваториального рассеяния рентгеновского излучения хотелось бы в дополнение к фоторентгенограммам видеть экваториальные дифрактограммы, как в больших, так и в малых углах. В частности, из фоторентгенограммы (и её обсуждения в тексте диссертации) неясно, присутствует ли при больших кратностях вытяжки моноклинная фаза ПЭ. Было бы желательно рассчитать параметры кристаллической решетки ПЭ и указать азимутальную полуширину «относительно узких» экваториальных рефлексов.
7. В диссертации на с. 76, 127-129 — указано, что при ИК-НПВО исследовании волокон глубина проникновения излучения составляла до 1.5 мкм при толщине волокон 8 мкм. Насколько показательна полученная картина окисления поверхности для волокна в целом, и как она будет зависеть от диаметра волокна?
 8. В автореферате на с.16, «появляются полосы поглощения на частотах 1030, 1100, 1215, 1720 и 1740 см⁻¹, которые относятся к валентным и деформационным колебаниям С–О, С=О и С=С групп» — приведенные волновые числа не относятся ни к валентным, ни к деформационным колебаниям С=С групп; соответствующие полосы находятся в совершенно иных диапазонах. Из рис. 10 однозначно видно, что окисление вазелинового

масла не сопровождается образованием С=C связей в сколь-нибудь заметных количествах.

9. В автореферате на с. 17 — кривые, приведённые на рис. 11 не соответствуют по характеру тем, которые должны получаться при «цепном автокаталитическом процессе термического окисления углеводородов» (в этом случае скорость окисления со временем повышается, а энергия активации снижается).

Полученная эффективная энергия активации на начальном этапе термоокислительной деструкции (77 кДж/моль) соответствует скорее средней E_a за довольно большое время окисления (102–104 ч), тогда как для начального этапа окисления синтетических парафиновых масел она около 100 кДж/моль (см., например, doi:10.1109/LCDL.2011.6015463).

Для прояснения этого очень хотелось бы увидеть измерение окислительной стабильности использованного вазелинового масла другими методами — например, (доступным диссертанту) ДСК по ASTM E698-05 и ASTM E2009-02.

10. В автореферате на с. 17 (дисс. с.81). Какое преимущество в использовании шкалы цветности МЖКБХ по сравнению с непосредственно измеренной оптической плотностью при 500 нм? Линейна ли эта шкала?

В тексте диссертации имеется некоторое количество досадных опечаток («с помощью его фильтрации и адсорбционной очистке», «гель-волокна подвергается», «методом насыщения Мельтчера» и т.д.) и не очень удачных терминов — «анизотропия объёма», «полоса ... отвечает» (вместо «соответствует» или «относится»), «частота» для обозначения волнового числа в см⁻¹ и т.п.

В целом, высказанные замечания не снижают общей ценности и высокой оценки диссертационной работы Соколова А.В., на тему «Влияние растворителя на строение и физико-химические свойства высокопрочных волокон сверхвысокомолекулярного полиэтилена, получаемых методом гелеформования», выполненной на современном научном уровне, является самостоятельной, завершённой научно-квалификационной работой, в которой изложены новые научно-обоснованные технические и технологические решения, имеющие существенное значение для развития отрасли современного полимерного материаловедения,. Вышеперечисленные замечания не подвергают сомнению высокое качество полученных экспериментальных результатов, а также выводов работы и не снижают благоприятного впечатления о диссертационной работе.

Считаем, что диссертационная работа «Влияние растворителя на строение и физико-химические свойства высокопрочных волокон сверхвысокомолекулярного полиэтилена, получаемых методом гелеформования» по объему проведенных исследований, качеству их проведения, достоверности полученных результатов, научной и практической значимости полностью соответствует критериям, установленным пп. 9-14 Положения о присуждении ученых степеней, утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24 сентября 2013 г. в редакции с изменениями, утвержденными постановлениями Правительства РФ № 335 от 21 апреля 2016 г. и № 426 от 20 марта 2021 г., а ее автор Соколов Александр Викторович заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия. Автореферат Соколова А.В. содержит 24 страницы и полностью отражает содержание диссертационной работы.

Отзыв, диссертация и автореферат Соколова Александра Викторовича рассмотрены на заседании секции «Высокомолекулярные соединения» при Ученом совете Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН (ИНХС РАН), протокол № 7 от 24.12.2021.

Заведующий лабораторией №7 «Полимерных нанокompозитов», Федерального государственного бюджетного учреждения науки Ордена Трудового Красного Знамени Института нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, кандидат химических наук Герасин В.А.

Адрес: 119991, ГСП-1, Москва, Ленинский проспект, 29, ИНХС РАН.
Телефон 8(495)647-59-27*169, e-mail: gerasin@ips.ac.ru