

ОТЗЫВ

официального оппонента проф., д.х.н. **Сульмана Михаила Геннадьевича** на
диссертацию **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

Разработка современных полимерных материалов высокой прочности требует широкого изучения физико-химических особенностей как процессов полимеризации, так и процессов упрочнения поверхности полимеров. Сверхвысокомолекулярный полиэтилен (СВМПЭ) является ярким представителем семейства высокопрочных полимеров, обладающим уникальными упруго-прочностными свойствами и низкой температурой стеклования. В настоящее время наиболее эффективным способом переработки СВМПЭ в высокопрочный продукт является метод гель-формования волокон с их последующим ориентационным вытягиванием, что позволяет получать волокна со стабильной прочностью выше 3.6 ГПа. Данный метод основан на использовании органических растворителей, что существенно снижает технологичность процесса и существенно повышает себестоимость готовой продукции. Альтернативным способом переработки СВМПЭ предлагается способ твердофазного формования, отвергающий применение растворителя и основанный на прессовании исходных реакторных порошков СВМПЭ в тонкие плёнки с последующим ориентационным вытягиванием полученных заготовок в узкие пленочные нити. Однако на сегодняшний день данный способ уступает методу гель-формования, поскольку средняя прочность пленочных нитей не превышает, как правило, 2.0-2.3 ГПа.

Вышеуказанное обстоятельство обуславливает актуальность проведенных исследований в направлении развития метода гель-формования. Диссертация Соколова Александра Викторовича находится в тренде современных тенденций в этой области и посвящена определению влияния растворителей на физико-химические свойства высокопрочного СВМПЭ. Для достижения поставленной в работе цели были успешно решены задачи аналитического, теоретического и прикладного планов: определено влияния растворителя на формирование

структуры и механические свойства волокон СВМПЭ при их ориентационном вытягивании как в среде растворителя, так и в среде горячего воздуха; установлены закономерности удаления растворителя из волокон СВМПЭ, определены места локализации и выполнена оценка влияния содержания растворителя на физико-химические свойства получаемых волокон; определено влияние качества растворителя на процесс гель-формования и физико-химические свойства готового волокна; исследованы вопросы регенерации растворителя от продуктов деструкции методами фильтрации и адсорбционной очистки. Разработаны физико-химические методы оценки качества очистки растворителя.

Несмотря на значительные успехи, достигнутые за последние десятилетия в изучении процесса получения высокопрочных полимеров, существует целый перечень нерешенных проблем как теоретического, так и прикладного характера.

Научная новизна выполненного исследования заключается в установлении структурных превращений и механических свойств волокон СВМПЭ в зависимости от содержания в них растворителя в процессе ориентационного вытягивания «мокрого» гель-волокна в среде растворителя и «сухого» волокна в среде горячего воздуха. Методами рентгеноструктурного анализа, ЯМР, ИК-спектроскопии и электронной микроскопии показано, что при высоких кратностях вытягивания остаточный растворитель локализован в замкнутых узких порах и препятствует формированию ориентированной высококристаллической микрофибриллярной структуры, ответственной за высокий уровень физико-механических показателей. Показано, что для получения готового волокна с прочностью выше 360 сН/текс содержание растворителя внутри волокна не должно превышать 0.5%.

Работа построена традиционным образом, состоит из введения, четырех глав, выводов, списка литературы. Текст изложен на 159 страницах, включает 59 рисунков и 17 таблиц, список литературы содержит 211 наименований использованных источников.

Во введении дана постановка проблемы, определена цель, сформулированы задачи исследования, приведена краткая характеристика работы.

В первой главе («Литературный обзор») проведен глубокий анализ источников информации по рассматриваемой проблеме. Проведенный обзор достаточно широк (211 источника), и он доказывает необходимость комплексного

подхода к изучению теоретических и практических аспектов получения высокопрочных полимеров.

Во второй главе работы («Объекты и методы исследования») приведены основные методы и методики проводимых исследований, включая методики получения и модификации полимерных материалов высокой прочности.

Третья глава («Влияние растворителя на строение и свойства волокон СВМПЭ») посвящена изучению влияния растворителя на свойства волокон. Методами рентгеноструктурного анализа в больших и малых углах дифракции и сканирующей электронной микроскопии 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 растворителя методом экстракции. С использованием методов ЯМР широких линий, ИК-спектроскопии и рентгеноструктурного анализа в малых углах дифракции показано присутствие незначительного количества остаточного растворителя в готовом высокоориентированном волокне. 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. Методами измерения механических свойств и дифференциальной сканирующей калориметрии показано, что при высоких кратностях вытягивания остаточный растворитель препятствует формированию ориентированной кристаллической фазы, ответственной за высокий уровень физико-механических показателей. Для получения готового волокна с прочностью, соответствующей мировому уровню (>360 сН/текс), содержание растворителя в «сухом» волокне должно быть 0.5%.

Четвертая глава («Термоокислительная деструкция растворителя и СВМПЭ») включает основные результаты изучения вышеуказанного явления. Установлено, что в результате деструкции в растворителе накапливаются загрязнители: продукты деструкции как молекул растворителя, так и макромолекул СВМПЭ, 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, а наличие продуктов деструкции СВМПЭ (размер до 25 мкм) в растворителе увеличивает вероятность прилипания гель-волокна к транспортирующим галетам, что дестабилизирует процесс ориентационного вытягивания. 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. Методами оптической микроскопии и спектроскопии упругого светорассеяния установлено, что в фильтрате после стадии грубой очистки средний размер частиц продуктов деструкции составляет 1.6 ± 0.3 мкм, а после стадии тонкой очистки наблюдается их полное отсутствие.

В выводах подчеркнута новизна и практическая значимость диссертационного исследования. Основные научные положения работы докладывались на международных и всероссийских съездах, симпозиумах и конференциях. По результатам исследований опубликовано 12 статей в изданиях, рекомендованных ВАК. Содержание опубликованных работ в полной мере отражает сущность проведенных исследований. Результаты проделанной работы отражены в автореферате.

По работе имеется ряд вопросов:

- 1) Почему в качестве основного растворителя было выбрано вазелиновое масло?
- 2) Возможна ли замена вазелинового масла на низкокипящий растворитель с целью улучшения технологичности процесса получения волокон?
- 3) Возможно ли произвести замену процесса сушки на воздухе на сушку в инертном газе с целью уменьшения термической деструкции растворителя?
- 4) Какими прочностными и физико-химическими свойствами обладают зарубежные образцы волокон, полученные аналогичным образом?
- 5) Возможно ли заменить фильтрацию на стадии очистки вазелинового масла центрифугированием для более полного удаления мелкодисперсных частиц?

Указанные вопросы носят дискуссионный характер, не затрагивают существа работы и основных выводов.

По актуальности, научной новизне и практической значимости работа соответствует требованиям пп. 9-14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней» (Постановление Правительства Российской Федерации 24 сентября 2013

года № 842), предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук. Диссертация отвечает паспорту специальности 1.4.4. Физическая химия по п. 1 «Экспериментальное определение и расчет параметров строения молекул и пространственной структуры веществ», по п. 5 «Изучение физико-химических свойств систем при воздействии внешних полей, а также в экстремальных условиях высоких температур и давлений» и по п. 11 «Физико-химические основы процессов химической технологии».

Диссертант Соколов Александр Викторович заслуживает присуждения ему ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия.

Официальный оппонент:

Заведующий кафедрой биотехнологии, химии и стандартизации
ФГБОУ ВО "ТвГТУ", доктор химических наук по специальности
02.00.04 – Физическая химия, профессор

М.Г. Сульман

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "Тверской государственный технический университет"

170026, г. Тверь, наб. Афанасия Никитина, 22

Тел.: +7 (4822) 78-93-17

E-mail: sulman@online.tver.ru

Подпись Сульмана М.Г. удостоверяю:

Ученый секретарь Ученого совета ФГБОУ ВО "ТвГТУ"

А.Н. Болотов