

## ОТЗЫВ

на автореферат диссертации Соколова Александра Викторовича

**«Влияние растворителя на строение и физико-химические свойства высокопрочных волокон сверхвысокомолекулярного полиэтилена, получаемых методом гелеформования», представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. – Физическая химия.**

Важность и актуальность диссертационной работы А.В. Соколова обусловлена поиском научно-обоснованных путей повышения физико-механических и эксплуатационных свойств полимерных волокон нового поколения – высокопрочных и высокомодульных волокон на основе сверхвысокомолекулярного полиэтилена (СВМПЭ). Вследствие уникального сочетания высокой разрывной прочности (более 3 ГПа), начального модуля (более 100 ГПа), наиболее низкого удельного веса (около  $1\text{гсм}^{-3}$ ), устойчивостью к влаге и т.д. волокна из СВМПЭ представляют собой стратегически важный материал, находящий широкое применение для изготовления композиционных материалов прежде всего с целью бронезащиты, а также объектов, для которых удельные (на единицу массы) характеристики являются основополагающим фактором. В настоящее время наиболее высокие физико-механические свойства волокон из СВМПЭ получают методом геле-технологии. В технологическом процессе производства волокон, освоенном в АО «ВНИИСВ», г. Тверь и на фирме Honeywell, США, в качестве растворителя СВМПЭ используются углеводородные растворители, в частности, в АО «ВНИИСВ» очищенное (медицинское) вазелиновое масло, состоящее из гомологов жидких парафинов. Поскольку в геле-технологии волокна получают из мало концентрированных растворов (обычно не более 5 вес.%), представляется, что особенности поведения растворителя на разных этапах процесса производства могут существенно сказываться на качестве конечной продукции, т.к. ряд стадий проводят при повышенных температурах в атмосфере кислорода воздуха.

Насколько мне известно, исследованиям этих вопросов до сих пор уделяется недостаточное внимание. В последнее время данная проблема приобретает повышенную актуальность для обеспечения экологических условий труда персонала и окружающей среды. Надо отдать должное А.В. Соколову и его научному руководителю за постановку данной темы исследований и комплексный междисциплинарный подход для решения актуальных задач с использованием широкого круга современных экспериментальных методов, включая, рентгеноструктурный анализ, ИК-спектроскопию, ЯМР широких линий, оптическую и электронную микроскопию, ДСК, механические испытания.

На экспериментальной линии гель-формования и ориентационного упрочнения АО «ВНИИСВ» были получены полифиламентные волокна СВМПЭ с разной степенью вытяжки и различным содержанием остаточного растворителя, вплоть до почти полного удаления (до весовой доли 0,06%) после экстракции с помощью н-гептана. Оказалось, что отмытые волокна с максимально достигнутой степенью вытяжки  $\lambda = 84$  имеют высокие значения разрывной прочности  $\sigma = 3,85$  ГПа и начального модуля  $E = 154$  ГПа, которые превосходят показатели промышленной продукции лучших промышленных зарубежных волокон фирмы DSM, Нидерланды. Вместе с тем, поскольку даже эти высокие значения механических характеристик существенно (примерно в 5 раз) ниже теоретических оценок прочности ПЭ при комнатной температуре, большую ценность представляют выполненные в диссертации исследования влияния остаточного растворителя в объеме волокна на его физико-механические свойства.

С помощью комплекса структурных методов показано, что, в соответствии с литературными данными, происходит формирование при охлаждении в «мокрое» ксерогеле типичной почти изотропной многоуровневой пористой структуры из складчатых ламелей, которая трансформируется при ориентировании в анизотропную микро- и макрофибрилярную структуру с отчетливой С-осевой текстурой (Рис.2 и Рис.3). Поскольку несколько начальных стадий упрочнения по принятой технологии проводятся на волокнах, помещенных в масляную ванну, большое внимание в диссертации уделено вопросам обнаружения и локализации остатков растворителя внутри ориентированных волокон СВМПЭ. Показано, что незначительное количество растворителя сохраняется даже в высокоориентированных волокнах в замкнутых узких порах с продольными размерами в несколько долей мкм и с поперечными размерами до 10 нм, что отрицательно сказывается на возможность достижения наиболее высоких механических характеристик волокон СВМПЭ. В этой связи в диссертации детально проанализированы вопросы удаления растворителя из свежесформованных гель-волокон в процессе ориентирования, а также возможность экстракции масла с помощью н-гексана. А.В.Соколов пришел к выводу, что для достижения наиболее высоких эксплуатационных характеристик гель-волокон СВМПЭ требуется не менее трехкратная экстракция остатков масла на стадии глубокой отмывки, что позволяет проводить последующее ориентирование «сухого» волокна в атмосфере горячего воздуха для достижения наиболее высоких кратностей вытяжки и, соответственно, механических характеристик.

А.В. Соколов впервые в России комплексно и детально исследовал термоокислительную деструкцию растворителя и СВМПЭ при температурно-временных условиях, близких к технологическим в производстве гель-волокон. Выявлено накопление

продуктов окисления растворителя, в том числе хромофорных групп, приводящих к потемнению растворителя, увеличению его вязкости и снижению растворяющей способности. Продемонстрирована возможность эффективного удаления этих продуктов с помощью алюмосиликатных сорбентов.

Обнаружен существенный отрицательный эффект – образование частиц загрязнителя размером до 25 мкм в результате деструкции макромолекул СВМПЭ, которые увеличивают вероятность прилипания гель-волокон к транспортирующим галетам, т.е. к дестабилизации процесса производства волокон.

Для устранения обнаруженных отрицательных эффектов предложено проводить несколько стадий грубой и тонкой очистки растворителя специальными методами, что позволяет полностью удалять частицы с размерами около 2 мкм и предотвращать разрывы волокон, т.е. обеспечивать необходимую непрерывность технологического процесса производства волокон, а также обеспечивает возможность вторичного использования регенерированного растворителя, что снижает себестоимость продукции.

А.В. Соколов отмечает, что предложенные подходы по удалению продуктов деструкции и регенерации растворителя удалось внедрить на экспериментальном заводе АО «ВНИИСВ», что позволило стабильно получать экспериментальные партии волокон СВМПЭ с физико-механическими показателями выше мирового уровня для промышленной продукции.

Из текста автореферата можно сделать вывод, что диссертация **Соколова Александра Викторовича «Влияние растворителя на строение и физико-химические свойства высокопрочных волокон сверхвысокомолекулярного полиэтилена, получаемых методом гель-технологии»** полностью соответствует критериям, установленным пп. 9-14 Положения о присуждении ученых степеней, утверждённого 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 её автор, Соколов Александр Викторович, заслуживает присуждения учёной степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4.- Физическая химия».

Рецензент:

Ведущий научный сотрудник

Физико-технического института им. А.Ф. Иоффе РАН

доктор физико-математических наук

Марихин Вячеслав Александрович

27 декабря 2021 г.

194021, г. Санкт-Петербург, ул. Политехническая, д. 26,  
Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Лаборатория физики прочности  
Тел.:(812) 292-71-39; e-mail: [V.Marikhin@mail.ioffe.ru](mailto:V.Marikhin@mail.ioffe.ru)

Подпись сотрудника Вячеслава Александровича Марихина заверяю:

Заведующая ОДОУ ФТИ им. А.Ф. Иоффе РАН

П.А. Баженова

27 декабря 2021 г.