

## ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

на диссертацию Трофименко Евгения Александровича на тему «Разработка технологии ускоренной стабилизации ПАН-жгута для получения высокопрочных углеродных волокон», представленную на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности

2.6.12. Химическая технология топлива и высокоэнергетических веществ  
(технические науки)

Современные темпы развития науки и технологий судостроения, авиации, атомной промышленности, строительства, ветро- и электроэнергетики, многих других областей обуславливают поиски новых, обладающих высокой удельной прочностью материалов. Такими материалами стали композиционные материалы (КМ) с армирующими углеродными волокнами (УВ). Их широкое применение часто ограничивает высокая стоимость как материалов матрицы, так и углеродных волокон. Поэтому **тема диссертационной работы, направленной на снижение времени получения углеродных волокон и снижение себестоимости их производства за счет сокращения стадии термоокислительной стабилизации УВ является весьма актуальной.**

**Целью исследования** является разработка технологии получения высокопрочного углеродного волокна ( $\sigma = 4,0-4,5$  ГПа) со стандартным модулем упругости ( $E=220-270$  ГПа) со сниженной себестоимостью и стандартной линейной плотностью (760-780 текс) путем снижения времени термостабилизации (не более 30 мин) промышленно выпускаемого ПАН-волокна. Для достижения поставленной цели были сформулированы и последовательно решены следующие задачи: 1. Проанализированы варианты снижения себестоимости исходя из стадий процесса, используемых при получении углеродного волокна. 2. Определены критические параметры термостабилизации ПАН-волокна, которые необходимы для последующей устойчивой карбонизации. 3. Теоретически обоснована и подтверждена практически методика разделения процессов, параллельно протекающих на

волокне в течение термостабилизации. 4. Проведена оптимизация температурных условий обработки для получения требуемых физико-механических характеристик в заданные временные параметры.

**Объектом исследования** является технология получения углеродных волокон на базе ПАН, в частности, стадия термостабилизации, оптимизация отдельных стадий и внесение в технологию новых методик, направленных на ускорение процесса термообработки волокна.

**Предметом исследования** является процесс окислительной термостабилизации ПАН-волокна и его модификация путем разделения стадий циклизации и дегидрирования, протекающих на поверхности волокна, накопление промежуточного продукта реакции стабилизации ПАН в объеме волокна с последующей активизацией процесса, что увеличивает скорость получения стабильного ПАН-волокна.

**Научная новизна** диссертационного исследования заключается в том, что в работе предложен и экспериментально обоснован подход к разделению процессов термостабилизации на стадии без участия и с участием окислителя. На базе исследования кинетики термического разложения материала ПАН-волокна выбран температурно-временной режим обработки исходного материала. Впервые представлено развернутое описание методики ускоренной термостабилизации ПАН-волокна, позволяющей повысить производительность получения углеродного волокна с высокими физико-механическими характеристиками. Выявлена связь условий диффузии газа-окислителя с формированием структуры «ядро-оболочка» волокна и показана возможность управления данной структурой.

**Теоретическая и практическая значимость работы** состоит в том, что: получены кинетические характеристики процесса термодеструкции в условиях опытной установки с использованием 1-3 жгутов ПАН-волокна, обоснована необходимость организации отдельных зон температурной обработки с выбором рабочей температуры каждой зоны. Научно обоснован выбор скорости

потока газа-окислителя при термостабилизации волокна. Предложена схема формирования гетерогенной структуры волокна и возможности повышения гомогенизации структуры. Разработана опытная технология получения углеродного волокна с заданными характеристиками, потенциально пригодная к масштабированию и внедрению в промышленность при одновременном снижении его себестоимости.

Из промышленно выпускаемого ПАН-прекурсора получено высокопрочное углеродное волокно со стандартным модулем упругости с высоким уровнем свойств, соответствующее по качеству мировому уровню. Апробация результатов работы проведена на предприятии ООО «Аргон» в г. Балаково, где воспроизведен полный цикл получения углеродного волокна с использованием технологии ускоренного окисления.

Степень обоснованности выводов и рекомендаций по результатам диссертационной работы следует оценивать как высокую. Автор применяет комплекс современных стандартизованных методов. Методология наработки углеродных волокон в периодическом режиме, выбор методов исследования их плотности, прочности в соответствии с принятыми стандартами и другими методиками обеспечивает объективную оценку не только изменения характеристик волокон, но и режимных параметров их получения.

#### **Основные положения, выносимые на защиту.**

1. Разделение процессов циклизации и дегидрирования, протекающих на стадии термостабилизации ПАН-волокна путем введения стадии термообработки в азоте, позволяет накопить циклические структуры в материале волокна. Это позволяет на последующих стадиях более эффективно проводить окисление волокна, снижая таким образом общее время термостабилизации ПАН.

2. Гетерофазная структура волокна, проявившаяся после стабилизации в азоте, является следствием высокой активности поверхности волокна, что приводит к быстрому окислению волокна в последующих зонах стабилизации.

Полностью исключить данный эффект не удастся, однако предлагаемый подход позволил снизить его негативный вклад и реализовать заявленные свойства углеродного волокна.

3. Стабильность технологии, с точки зрения свойств продукта, ее безопасность и экономическая эффективность позволяет приступить к ее поэтапному внедрению в промышленность.

**Общая характеристика диссертационной работы.** Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения и списка литературных источников. Материал изложен на 151 странице и включает в себя 51 рисунок и 31 таблицу. Список литературных источников содержит 65 позиций.

**Во введении** обосновывается актуальность исследуемой тематики, определяются цели и задачи работы, а также устанавливается предмет и объект исследования.

**В первой главе** автором приведены обзор научной и патентной литературы, анализ исследуемой проблемы, а также производится более детальная постановка цели и задач исследования. Описывая основные стадии производства углеродного волокна от синтеза до термообработки с указанием наиболее применимых стадий с точки зрения технологичности, качества получаемой продукции, автор рассматривает влияние каждой стадии на суммарную стоимость производства волокна. Выделены потенциальные направления, перспективные с точки зрения снижения себестоимости углеродных волокон и работа по данной диссертации была ориентирована именно на снижение времени термообработки, т.к. данная тематика наименее распространена в литературных источниках, а вопросы, связанные с модификацией процессов термостабилизации, либо слабо изучены, либо намеренно не раскрываются крупными производителями УВ и композиционных материалов.

**Во второй главе** приводится описание основных методик наработки и анализа образцов, использованных при проведении экспериментальных работ.

Описано устройство и основной порядок управления опытной линией получения углеродных волокон (ОЛП УВ), установленной в научно-исследовательском центре НИЦ АО «ЮМАТЕКС», на которой нарабатывались образцы стабилизированного ПАН- и углеродного волокна. Для снижения времени термообработки была предложена система предварительной стабилизации волокна в среде высокочистого азота. В работе описывается порядок наработки такого волокна с использованием наиболее подходящего для этой цели оборудования – печи низкотемпературной карбонизации. Также описываются основные методики пробоподготовки и анализа образцов волокон.

**В третьей главе** приведены результаты экспериментов и их обсуждение. Предварительным экспериментом показано, что минимальное значение плотности термостабилизированного ПАН волокна составляет 1,36 г/см<sup>3</sup>, что не противоречит литературным данным. В дальнейших исследованиях проверена возможность интенсификации процесса термостабилизации ПАН-волокна исключительно за счет увеличения температуры окисления. Экспериментально подобран 6-ти зонный режим, время пребывания волокна в зонах термообработки было уменьшено в 3 раза по сравнению с существующим, но на данной стадии автором при получении удовлетворительной плотности волокна не были достигнуты условия стабильности процесса. Далее в работе представлено экспериментальное и теоретическое обоснование возможности ускорения процесса, за счет разделения стадий образования циклических структур и дегидрирования путем удаления окислителя из атмосферы, с целью повышения количества циклов в структуре волокна, менее активных в последующем окислении. При дальнейшем окислении образцов, предварительно стабилизированных в азоте, быстро увеличивается их объемная плотность, но у стабилизированного волокна образуется структура «ядро-оболочка», плотность волокна по сечению непостоянна, что приводит к частичной термической деструкции ядра и к общему снижению прочности волокна. При этом было отмечено, что такая

структура образуется на стадии окисления после предстабилизации в азоте при температурах 230-240 °С. Дальнейшее протекание процесса делает оболочку более выраженной. Тем не менее, в дальнейшем был подобран режим термостабилизации ПАН-волокна, протекающий с суммарным временем процесса не более 30 минут в азоте и в зонах окисления с конечной температурой в третьей зоне до 280 °С. При стандартной карбонизации такого волокна получено высокопрочное волокно со стандартным модулем упругости и высокой объемной плотностью.

Таким образом, автором диссертации выполнена комплексная экспериментальная работа на лабораторном и опытно-промышленном оборудовании. Научно обоснована необходимость стадии термообработки волокна в инертной среде перед стадией окислительной термостабилизации. Разработана кинетическая модель процесса, предложен оптимальный режим технологического процесса в целом. Полученные результаты и выводы отличаются новизной и достоверностью, подтверждены характеристиками полученного в работе углеродного волокна, соответствующими высокому уровню свойств: плотности, прочности, модулю упругости.

Автореферат и приведенные публикации автора полностью отражают содержание диссертации.

Тем не менее, несмотря на общее положительное впечатление о работе, по ее содержанию имеются вопросы и замечания.

1. В литературном обзоре автор приводит довольно много данных по синтезу ПАН-полимера, формованию полимера, получению и свойствам углеродных композиционных материалов, аппретированию углеродных волокон. Эти сведения представляются излишними, т.к. не имеют отношения к теме работы. В то же время, в обзоре нет сведений о работах разработчиков ПАН-волокна и углеродного волокна, работавших по этой теме в России ранее. История вопроса не исчерпывается относительно недавно созданным

предприятием АО «Алабуга-Волокно». Огорчительно малочисленным является список изученных автором литературных источников (всего 65). Нет ссылок на работы ВНИИСВ, НИФХИ им. Карпова, «НИИГрафит» и других.

2. На основании оптического микроскопического исследования автор делает вывод о гетерофазной структуре окисленного волокна, имея в виду наличие структуры «ядро-оболочка». Однако рентгеноструктурный анализ, который автором не проводился, показывает аморфный характер и ПАН-волокна и его окисленной структуры, т.е. наличие одной фазы, поэтому термин «гетерофазная структура» в данном случае некорректен.

3. Так как результат окисления исходного прекурсора определяется по косвенному показателю объемной плотности, не понятно, какой смысл автор вкладывает в термин «уровень окисления» прекурсора.

4. Не совсем ясно, на основании каких параметров автор выбирает время пребывания волокна и температуры в зоне окисления. На рис. 36 стр.95 диссертации на осях значения плотности и времени не указаны.

5. Также не понятно, чем обусловлена скорость изменения плотности волокна при термостабилизации и каковы интервалы ее изменения.

6. Из эксперимента видно, что при использовании азота в предварительной стадии стабилизации, его очевидно, не очищали от остаточного кислорода, который всегда присутствует в техническом азоте. Не понятно, это было сделано специально? В чем смысл использования на самой первой стадии инертного газа с малой концентрацией кислорода?

Указанные замечания носят рекомендательный характер, не снижают в целом положительную оценку диссертационной работы.

Представленная диссертация полностью соответствует требованиям, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук, предусмотренным Положением о порядке присуждения ученых степеней в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева», утвержденным приказом и.о. ректора РХТУ им. Д.И.

Менделеева № 103 ОД от 14 сентября 2023 г., а ее автор, Трофименко Евгений Александрович, заслуживает присуждения ученой степени кандидата технических наук по научной специальности 2.6.12. Химическая технология топлива и высокоэнергетических веществ (технические науки)

Ведущий научный сотрудник  
НУИЛ «Физико-химии углей»,  
НИТУ МИСИС

доктор технических наук,

старший научный сотрудник

Бейлина Наталия Юрьевна

11.03.2026.

Подпись, должность, ученую степень

Н.Ю. Бейлиной заверяю

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение  
высшего образования «Национальный исследовательский технологический  
университет «МИСИС»

Адрес: 119049, г. Москва, Ленинский проспект, д. 4, стр. 1.

Рабочий e-mail, рабочий телефон: bc

54.