

«УТВЕРЖДАЮ»

Директор
Федерального государственного
бюджетного учреждения науки
Института синтетических полимерных материалов
им. Н.С. Ениколопова Российской академии
наук чл.-корр. РАН, д.х.н.
Пономаренко С.А.
«22» июля 2024 г.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Федерального государственного бюджетного учреждения науки
Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова
Российской академии наук по диссертационной работе Устимова Александра
Владимировича «Кинетический анализ процесса получения растворимых полиимидов и
олигоимидов термической имидизацией полиамидокислот в растворе»

Диссертационная работа Устимова А.В. «Кинетический анализ процесса получения растворимых полиимидов и олигоимидов термической имидизацией полиамидокислот в растворе» выполнена в Институте синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН (ИСПМ РАН) в лаборатории термостойких полимеров.

Тема диссертации была утверждена на заседании Ученого совета ИСПМ РАН (Протокол №4 от 22.02.2022 г.). В диссертационной работе использованы результаты, полученные при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (темы № FFSM-2021-0006 и FFSM-2024-0002).

Устимов А.В. в 2010 году окончил Тверской государственный технический университет (ТГТУ) (квалификация - инженер) по направлению подготовки 24.05.00 «Химическая технология высокомолекулярных соединений». В период подготовки диссертации являлся соискателем в ИСПМ РАН и работал в ООО «Электрохимпласт» (2014- н.вр. - главный технолог).

Научный руководитель:

Профессор, д.х.н. Кузнецов А.А., Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова Российской академии наук, заведующий Лабораторией термостойких полимеров.

Диссертационная работа была заслушана на заседании Ученого совета ИСПМ РАН (протокол № 4н от 11.07.2024 г.).

На заседании присутствовало:

14 членов ученого совета (академик РАН, д.х.н. Музафаров А.М., чл.-корр. РАН, д.х.н. Пономаренко С.А., чл.-корр. РАН, д.х.н. Озерин А.Н., чл.-корр. РАН, д.х.н. Чвалун С.Н., д.х.н. Агина Е.В., д.х.н. Зезин А.А., д.х.н. Шевченко В.Г., д.х.н. Евтушенко Ю.М., к.х.н. Гетманова Е.В., к.х.н. Калинина А.А., к.х.н. Миленин С.А., к.ф.-м.н. Седуш Н.Г., д.х.н. Кузнецов А.А., к.х.н. Сосорев А.Ю.

8 сотрудников ИСПМ РАН: к.х.н. Быкова И.В., к.х.н. Пискарев М.С., к.х.н. Цегельская А.Ю., к.х.н. Тарасенко С.А., к.ф.-м.н. Яблоков М.Ю., м.н.с. Талалаева Е.В., м.н.с. Зиновьев А.В., Коваленко Д.А.

В ходе обсуждения диссертанту были заданы следующие вопросы:

Д.х.н. Евтушенко Ю.М.: Можно ли сравнить полиимиды, полученные из раствора, с полиимидами, полученными из твердой фазы? Зависит ли температура стеклования от способа получения полиимиды? Может ли ваш полимер образовывать пленку, которая выдержит температуру 600 °С?

Д.х.н., чл.-корр. РАН Чвалун С.Н.: Почему в качестве объекта исследования используется полиамидокислота? Какой механизм реакции имидизации в вашем случае? Какая модель лака используется в вашей работе? Какая предельная степень имидизации? Как достигаете степень имидизации 100%? Какую систему рассматриваете во второй части работы? Неясна структура работы – почему она разделена на такие 2 части? При какой температуре проводили гидролиз фталевого ангидрида?

Д.х.н., академик РАН Музафаров А.М.: Какой механизм термохимической имидизации олигоимидов в присутствии в качестве циклизующего агента метилтриэтоксисилан? Представляете ли вы химизм осушки? Почему в качестве растворителя вы выбрали диметилацетамид? Нужно представить более четкие выводы по 2 частям работы. Сократить формулировки выводов, четче отразить формулировку задач.

К.х.н. Миленин С.А.: В чем преимущество вашего метода термохимической циклизации по сравнению с другими методами? Можно ли получить низкомолекулярные олигомеры по первому способу?

Д.х.н. Агина Е.В.: Покажите, пожалуйста, перечень публикаций. Где докладывалась работа, какие конференции, планируется ли патентование? Промежуточные выводы желательно сделать для каждой части работы.

Д.х.н., чл.-корр. РАН Пономаренко С.Н.: Кто поддерживал это исследование по термической имидизации полиамидокислот в растворе? Вопрос по 13 слайду – гидролиз фталевого ангидрида измеряли только при двух температурах; графики строили только по

2 точкам? С помощью какой программы выполняли математическое моделирование, насколько она доступна?

Д.х.н., чл.-корр. РАН Озерин А.Н.: Химическая кинетика – каноническая вещь – константы, порядок реакции. Есть принятая схема исследования, почему представленная схема реакции находится в середине доклада? Она исчерпывающая? Какие порядки реакций?

Личный вклад автора

Автор диссертации принимал непосредственное участие во всех этапах работы – определении задач исследования, разработке подходов к их решению, постановке эксперимента, обработке данных, проведение компьютерных расчетов, а также анализ и обобщение полученных результатов. Подготовка публикаций проводилась совместно с научным руководителем и соавторами работ.

Достоверность результатов исследований

Обоснованность и достоверность полученных данных и выводов на их основе доказывается использованием современных инструментальных и программных средств, хорошей воспроизводимостью экспериментальных результатов, а также полученной в результате проведения работы возможности объяснить большое количество имеющихся в литературе разнородных экспериментальных данных в рамках предложенной обобщенной кинетической схемы.

Научная новизна

1. Впервые проведен систематический кинетический анализ процесса получения растворимого полиимида термической имидизацией полиамидокислоты в растворе в амидных растворителях в диапазоне 120-160 °С с использованием стандартных средств математического моделирования по расширенной схеме, включающей побочную реакцию гидролиза ангидридных групп. Проведено сравнение разных предполагаемых кинетических схем. Показано, что гидролиз ангидридных групп имеет определяющее влияние на скорость роста молекулярной массы.
2. Впервые предложенная модель процесса объясняет происхождение наблюдаемых необычных закономерностей и дает возможность прогнозировать изменения молекулярной массы полиимида и конверсии имидизации при разных условиях.
3. Впервые предложен новый метод получения олигоимидов термической имидизацией полиамидокислот в растворе амидных растворителей в присутствии каталитической (циклизующей) системы метилтриэтоксисилан + третичный амин - 1,4-диазабицикло[2,2,2]октан.

Практическая значимость работы:

Примененная в настоящей работе методология проведения кинетического анализа является универсальной и может быть применена для одnoreакторного процесса (one-pot) лаков различных растворимых полностью циклизованных ПИ и олигоимидов в амидных растворителях, в том числе, путем прямого синтеза из мономеров. Предложен новый метод получения реакционных олигоимидов в присутствии каталитической системы МТЭОС+третичный амин, который технологически представляет практический интерес.

Соответствие диссертации паспорту специальности

Материалы диссертации соответствует следующим направлениям исследований паспорта научной специальности 1.4.7. «Высокомолекулярные соединения»:

2. Синтез олигомеров, в том числе специальных мономеров, связь их строения и реакционной способности. Катализ и механизмы реакций полимеризации, сополимеризации и поликонденсации с применением радикальных, ионных и ионно-координационных инициаторов, их кинетика и динамика. Разработка новых и усовершенствование существующих методов синтеза полимеров и полимерных форм.
4. Химические превращения полимеров – внутримолекулярные и полимераналоговые, их следствия. Химическая и физическая деструкция полимеров и композитов на их основе, старение и стабилизация полимеров и композиционных материалов.

Полнота изложения материалов диссертации

Результаты диссертационной работы были представлены на III Всероссийской с международным участием школе-конференции для молодых ученых «Макромолекулярные нанообъекты и полимерные нанокомпозиты» (Кострово, 2011 г.); XIV Международной научно-технической конференции «Наукоемкие Химические Технологии» (Тула, 2012 г.); IV Всероссийской с международным участием школе-конференции для молодых ученых «Макромолекулярные нанообъекты и полимерные нанокомпозиты» (Кострово, 2012 г.); VI Всероссийской Каргинской конференции «Полимеры – 2014» (Москва, 2014 г.); XV Международной научно-технической конференции «Наукоемкие Химические Технологии» (Химки, 2014 г.); XIX Международной конференции по химии и физикохимии олигомеров (Суздаль, 2022 г.); IX Бакеевской Всероссийской с международным участием школе-конференции для молодых ученых «Макромолекулярные нанообъекты и полимерные композиты» (Тула, 2023 г.); Девятой Всероссийской Каргинской конференции «Полимеры-2024» (Москва, 2024 г.); XX Международной конференции по химии и физикохимии олигомеров (Самара, 2024 г.).

По материалам диссертации опубликовано 3 статьи в рецензируемых журналах, рекомендованных ВАК, а также 9 тезисов докладов.

Статьи:

1. **Устимов А.В.** Кинетические закономерности синтеза растворимого полиимида термической имидизацией полиамидокислоты в растворе / А. В. Устимов, А. Ю. Цегельская, Г. К. Семенова, А. А. Кузнецов // Известия Академии наук. Серия хим. – 2022. – № 6. – С. 1284-1289.
2. **Устимов А.В.** Анализ кинетики образования растворимых полиимидов термической имидизацией полиамидокислот в амидных растворителях с учетом побочной реакции гидролиза ангидридных групп / А. В. Устимов, А. Ю. Цегельская, Г. К. Семенова, А. А. Кузнецов // Известия Академии наук. Серия хим. – 2023. – Т. 72. – № 7. – С. 1533-1541.
3. **Устимов А.В.** Синтез олигоимидов с концевыми эндиковыми группами в присутствии новой циклизующей системы метилтриэтоксисилан—третичный алифатический амин / А. В. Устимов, А. Ю. Цегельская, М. С. Пискарев, Г. К. Семенова, А. А. Кузнецов // Известия Академии наук. Серия хим. – 2024. – Т. 73. – № 3. – С. 674-680.

По итогам заседания Ученого совета принято следующее заключение

Диссертационная работа Устимова А.В. «Кинетический анализ процесса получения растворимых полиимидов и олигоимидов термической имидизацией полиамидокислот в растворе» полностью соответствует требованиям «Положения о присуждении ученых степеней» ВАК Минобрнауки России, утвержденного постановлением Российской Федерации от 24 сентября 2013 года №842 и приказом Минобрнауки от 10 ноября 2017 года №1083, предъявляемых к диссертационным работам на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.7. Высокомолекулярные соединения.

По итогам заседания Ученого совета было принято решение рекомендовать диссертационную работу Устимова А.В. «Кинетический анализ процесса получения растворимых полиимидов и олигоимидов термической имидизацией полиамидокислот в растворе» к защите на диссертационном совете 24.1.116.01 (Д 002.085.01) при ФГБУН ИСПМ РАН на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.7. Высокомолекулярные соединения (химические науки).

Ученый секретарь ИСПМ РАН, к.х.н.



Е. В. Гетманова