

ВЫПИСКА ИЗ ПРОТОКОЛА

Заседания диссертационного совета 24.1.116.01 (Д 002.085.01)
На базе ФГБУН Института синтетических полимерных материалов

им. Н.С. Ениколопова
Российской академии наук

от 26 декабря 2024 года № 12

ПРЕДСЕДАТЕЛЬ – член-корр. РАН, д.х.н. А.Н. Озерин

УЧЕНЫЙ СЕКРЕТАРЬ – д.х.н. О.В. Борщев

ПОВЕСТКА ДНЯ

1. Прием к защите диссертации А.В. Зиновьева на тему: «Поверхностное модифицирование газоразделительных мембран из поливинилтриметилсилана в низкотемпературной плазме тлеющего разряда», представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.7 – Высокомолекулярные соединения, химические науки.
2. Прием к защите диссертации А.В. Устимова на тему: «Кинетический анализ процесса получения растворимых полиимидов и олигоимидов термической имидизацией полиамидокислот в растворе», представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.7 – Высокомолекулярные соединения, химические науки.

ПРЕДСЕДАТЕЛЬ:

На основании явочного листа на заседании присутствует 14 членов диссовета из 18.

Озерин А.Н.	д.х.н., чл.-корр. РАН	02.00.06
Пономаренко С.А.	д.х.н., чл.-корр. РАН	02.00.06
Борщев О.В.	д.х.н.	1.4.7
Акопова Т.А.	д.х.н.	02.00.06
Агина Е.В.	д.х.н.	02.00.06
Евтушенко Ю.М.	д.х.н.	02.00.06
Зеленецкий А.Н.	д.х.н.	02.00.06
Кузнецов А.А.	д.х.н.	02.00.06
Музафаров А.М.	д.х.н., академик РАН	02.00.06
Серенко О.А.	д.х.н.	02.00.06
Сергеев В.Г.	д.х.н.	02.00.06
Фельдман В.И.	д.х.н.	02.00.06

Чвалун С.Н.	д.х.н., чл.-корр. РАН	02.00.06
Шевченко В.Г.	д.х.н.	02.00.06

Необходимый кворум есть.

Экспертная комиссия в составе д.х.н., чл.-корр. РАН Чвалуна Сергея Николаевича, д.х.н. Сергеева Владимира Глебовича, д.х.н. Шевченко Виталия Георгиевича, утвержденная решением Диссертационного совета 24.1.116.01 (Д 002.085.01) №11 от 19 декабря 2024 г., ознакомилась с диссертацией Устимова Александра Владимировича на тему «Кинетический анализ процесса получения растворимых полиимидов и олигоимидов термической имидизацией полиамидокислот в растворе».

По результатам рассмотрения диссертации «Кинетический анализ процесса получения растворимых полиимидов и олигоимидов термической имидизацией полиамидокислот в растворе» принято следующее заключение:

Диссертационная работа Устимова Александра Владимировича посвящена кинетическому анализу процесса получения растворимых полиимидов и олигоимидов методом термической имидизации полиамидокислот в растворе. Основным результатом работы является экспериментальное изучение кинетических закономерностей процесса получения модельного растворимого полиимида на основе 2,2-бис(4-аминофеноксифенил)пропана (диамин А) и диангирида 2,2-бис[(3,4-дикарбоксифеноксифенил)пропана (диангидрид А) термической имидизацией соответствующей полиамидокислоты в N,N-диметилацетамиде в диапазоне 120-160° С. Методами математического моделирования проведен кинетический анализ процесса, который рассмотрен как сложная химическая реакция, включающая пять элементарных реакций: имидизации карбоксиамидных звеньев, образования и распада полиамидокислот и обратимого гидролиза ангидридных групп; для четырех из и указанных пяти элементарных реакций в независимых экспериментах определены экспериментальные значения констант скорости и энергии активации в диапазоне 120-160°С. Автором установлено, что замедление процесса накопления имидных циклов и недостаточно высокая молекулярная масса конечного полиимида связаны с побочной реакцией гидролиза ангидридных групп. Предложенная автором математическая модель процесса имидизации полиамидокислот в растворе позволяет рассчитать изменение молекулярной массы образующегося полиимида во времени. После резкого падения в начале процесса она постепенно возрастает со скоростью, которая зависит от исходной концентрации полиамидокислот и текущего содержания остаточной воды, участвующей в реакции

гидролиза и переводящей реакционные группы в латентное состояние. Предложенная методология проведения кинетического анализа применима для получения лаков на основе полностью циклизованных растворимых полиимидов разного химического строения, причем, процесс может быть осуществлен не в две, а в одну стадию. Это может быть полезно для полиимидных покрытий, которые можно получать при температуре более низкой чем для твердофазной имидизации полиамидокислот. Предложен новый способ получения низкомолекулярных реакционных олигоимидов с концевыми эндиковыми группами одностадийной полициклоконденсацией в растворе в N,N-диметилацетамиде при 140-150 °С в присутствии циклизующей системы метилтриэтоксисилан-третичный амин.

Актуальность работы

Ароматические полиимиды получили широкое применение благодаря выдающимся эксплуатационным свойствам, таким как: огнезащищенность, прочностные, диэлектрические, барьерные характеристики, которые сохраняются в широком температурном диапазоне от криогенных температур до 250-300°С. Полиимиды используют в пленочной кабельной электроизоляции, гибких печатных платах, а также в лаках для теплостойких электроизоляционных и защитных полиимидных покрытий. В настоящее время в России актуальна задача восстановления отечественного производства полиимидов и полиимидных материалов. Появившиеся современные информационные, инструментальные и программные ресурсы позволяют провести системный анализ имеющегося научного задела и предложить решение проблем, связанных с изучением механизма синтеза полиимидов. В связи с этим, диссертационное исследование Устимова А.В., направленное на решение этих задач, является безусловно актуальным.

Цель диссертационной работы Устимова А.В. заключается в проведении систематического кинетического анализа процесса получения растворимых полиимидов термической имидизацией полиамидокислот в амидных растворителях, а также в разработке общей математической модели данного процесса.

Научная новизна полученных результатов. 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.

Впервые предложенная модель процесса объясняет происхождение наблюдаемых необычных закономерностей и дает возможность прогнозировать изменения молекулярной массы полиимида и конверсии имидизации при разных условиях. Впервые предложен новый метод получения олигоимидов термической имидизацией полиамидокислоты в растворе амидных растворителей в присутствии каталитической (циклизующей) системы метилтриэтоксисилан (МТЭОС) + третичный амин – 1,4-диэтилпиперидин (ДЭП).

Практическая значимость работы. Разработанная автором методология проведения кинетического анализа является универсальной и может быть применена для однореакторного процесса (one-pot) получения лаков различных растворимых полностью циклизованных полиимидами и олигоимидами в амидных растворителях, в том числе, путем прямого синтеза из мономеров. Предложен новый метод получения реакционных олигоимидов в присутствии каталитической системы МТЭОС+третичный амин. Полученные автором результаты представляют практический интерес и могут быть использованы в будущем для оптимизации процессов получения высокомолекулярных и низкомолекулярных реакционных олигоимидов, а диссертационная работа Устимова А.В. имеет высокую практическую значимость.

Комиссия отмечает, что диссертация Устимова А.В. соответствует пунктам 2 и 4 паспорта научной специальности 1.4.7 – «Высокомолекулярные соединения» и отрасли науки – химические. Результаты работы были опубликованы в виде 3 статей в журналах, рекомендованных ВАК. Материалы работы также были представлены в виде устных и стендовых докладов на 9 российских и международных конференциях.

В публикациях и докладах диссертанта подробно изложены основные положения и содержание проведенных теоретических и экспериментальных исследований. Это полностью соответствует требованиям пп. 9-14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства РФ №842 от 24.09.2013 г. в актуальной редакции, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук.

Заключение

В представленном виде диссертация Устимова А.В. соответствует требованиям ВАК и может быть принята к защите Диссертационным советом 24.1.116.01 (Д 002.085.01) на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Института синтетических полимерных материалов им. Н. С. Ениколопова» Российской академии наук (ИСПМ РАН).

Постановили:

1. Принять к защите диссертацию А.В. Устимова на тему: «Кинетический анализ процесса получения растворимых полиимидов и олигоимидов термической имидизацией полиамидокислот в растворе», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.7 – высокомолекулярные соединения.

2. Утвердить в качестве официальных оппонентов:

Межуева Ярослава Олеговича, доктора химических наук, доцента, заведующего кафедрой биоматериалов ФГБОУ ВО «РХТУ имени Д.И. Менделеева», г. Москва.

Сапожникова Дмитрия Александровича, кандидата химических наук, старшего научного сотрудника, заведующего лабораторией высокомолекулярных соединений ФГБУН ИНЭОС РАН, г. Москва.

3. Утвердить в качестве ведущей организации Федеральное государственное бюджетное учреждение «Петербургский институт ядерной физики им. Б.П. Константинова Национального исследовательского центра «Курчатовский институт» (НИЦ «Курчатовский институт» - ПИЯФ), г. Гатчина, Ленинградская область.

4. Назначить срок защиты – 27 февраля 2025 года.

5. Утвердить список рассылки автореферата.

6. Разрешить печать автореферата в количестве 120 экземпляров.

Открытым голосованием решение диссертационного совета принимается единогласно.

Председатель диссертационного
совета 24.1.116.01 (Д 002.085.01),
д.х.н., член-корр. РАН

Ученый секретарь, д.х.н.



А.Н. Озерин

О.В. Борщев