

ОТЗЫВ

официального оппонента,
заведующего лабораторией высокомолекулярных соединений
Федерального государственного бюджетного учреждения науки
Института элементоорганических соединений имени А.Н. Несмеянова
Российской академии наук,
кандидата химических наук
Сапожникова Дмитрия Александровича
на диссертационную работу
Устимова Александра Владимировича

**«Кинетический анализ процесса получения растворимых полиимидов и
олигонимидов термической имидизацией полнамидокислот в растворе»,**

представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук
по специальности 1.4.7. Высокомолекулярные соединения

Благодаря превосходным теплофизическим, механическим и диэлектрическим свойствам, а также возможной их широкой вариативности в зависимости от строения используемых мономеров, полиимиды (ПИ) привлекли повышенное внимание ученых и производителей разнообразной высокотехнологичной продукции. Они хорошо зарекомендовали себя в производстве гибких печатных плат и подложек, электроизоляционных и защитных покрытий, тепло- и звукоизоляционных пен, газоразделительных мембран, угле- и стеклопластиков и т.д. Основным способом получения ПИ по-прежнему является разработанный в середине 20 века и коммерциализованный компанией DuPont двухстадийный процесс. Он базируется на взаимодействии высоко реакционноспособных диангидридов тетракарбоновых кислот с диаминами при комнатной или пониженной температуре, которое приводит на первой стадии к формированию полиамидокислоты (ПАК), и последующей химической или термической циклодегидратации ПАК до ПИ. Несмотря на термическую и гидролитическую нестабильность ПАК, большинство производимых в настоящее время полиимидных материалов изготавливают именно через промежуточное образование данного прекурсора. Изучению кинетики и механизма термической внутримолекулярной имидизации ПАК было посвящено множество исследований. Важнейшую роль в установлении особенностей протекания имидизации внесли отечественные ученые, в ряду

которых стоит отметить работы Выгодского Я.С., Праведникова А.Н., Котона М.М., Коршака В.В., Заикова Г.Е. и др. Во многих публикациях отмечалось, что в силу тех или иных причин количественная имидизация ПАК до ПИ затруднена, как при твердофазном процессе, так и в растворе, а молекулярная масса конечного ПИ много меньше предшественника. Это связано с протеканием различных побочных реакций.

Тем не менее, по настоящее время не разработана полная методология и математическая модель, которые позволили бы количественно описать наблюдаемые закономерности процесса имидизации ПАК и предсказать молекулярно-массовые характеристики образующегося полиимида.

В связи с этим обобщение и критический анализ имеющихся, порой противоречивых, научных результатов и их интерпретация, проведение дополнительных кинетических исследований и математическое описание процесса термической имидизации ПАК представляет несомненный **научный и практический интерес и является актуальной задачей**. Не менее актуальным направлением является и поиск новых более доступных, безопасных и высокоэффективных циклизующих агентов.

Основная **цель работы** заключалась в изучении кинетики термической имидизации ПАК и сопутствующих параллельных реакций, сопоставлении полученных результатов с опубликованными данными и разработке математической модели, которая бы адекватно описывала процесс и прогнозировала свойства конечных продуктов.

В рамках диссертационного исследования Устимовым А.В. проведен глубокий анализ литературы, посвященной особенностям термической имидизации ПАК, и сопоставлены ранее опубликованные результаты, выполнены собственные кинетические исследования, а также предложена описывающая данный процесс математическая модель.

В качестве модельного соединения автором выбрана хорошо растворимая в амидных растворителях ПАК на основе 4,4'-(4,4'-изопропилидендифенокси)-*бис*-(фталевого ангидрида) и 4,4'-((пропан-2,2-диил-*бис*-(4,1-фенилен))-*бис*-(окси))дианилина. С помощью хорошо отработанных и стандартных методик, используя ИК-спектроскопию и УФ-спектроскопию, определены константы скорости имидизации ПАК и обратимого распада ПАК в ДМАА при 120-160 °С. Установлено, что при достижении степени конверсии около 60 % начинается отклонение от реакции первого порядка, что согласуется с литературными данными. Диссертантом было выдвинуто предположение, что помимо обратимости данной реакции ключевую роль играет гидролиз формирующихся в ходе указанного процесса ангидридных групп. Это приводит к образованию неактивных в росте макромолекул о-дикарбоксильных фрагментов. Для подтверждения высказанного предположения методом УФ-спектроскопии определены константы скоростей гидролиза фталевого ангидрида и

дегидратации фталевой кислоты. Показано, что в равновесных условиях синтеза при различных температурах большая часть концевых фрагментов содержит *о*-дикарбоксильные группы, что, помимо дезактивации молекул, затрудняет удаление воды из реакционной массы.

На основании проведенных экспериментальных исследований и полученных результатов при помощи программного обеспечения MAPLE^R разработана математическая модель термической имидизации ПАК в растворе, которая позволяет рассчитать изменение концентраций исходных веществ и промежуточных соединений, а также спрогнозировать среднечисловую степень полимеризации ПИ варьируя остаточное содержание воды в реакционной массе. Устимовым А.В. установлена значительная роль реакции гидролиза ангидридных групп при повышении концентрации ПАК до 11 масс. % (0,25 моль/л). Это критически сказывается на молекулярной массе образующегося ПИ, а также, по мнению автора, является причиной резкого замедления реакции циклодегидратации после достижения 80-90 %-ной конверсии. В рамках данной работы подтверждена необходимость наиболее полного удаления воды из зоны реакции с целью предотвращения протекания побочных процессов и формирования высокомолекулярных ПИ с максимальной степенью имидизации. Впервые рассчитано и экспериментально установлено оптимальное содержание воды в реакционном растворе (не более 0,1 масс. %). Кроме того, для синтеза термоотверждаемых олигоимидов с концевыми ненасыщенными группами предложена новая высокоэффективная циклизующая смесь, состоящая из метилтриэтоксисилана и триэтилендиамина.

Учитывая проведенные Устимовым А.В. всесторонние кинетические исследования с привлечением программного обеспечения, подробный анализ и обобщение литературных сведений, разработку хорошо коррелируемой с экспериментом математической модели, а также подробное указание методик проведения экспериментов, считаю, что представленные научные результаты являются достоверными, а положения, выносимые на защиту кандидатской диссертации, сделанные выводы обоснованными и верными.

Практическая значимость работы состоит в разработке новой методологии кинетического анализа синтеза ПИ и олигоимидов в амидных растворителях путем двухстадийного или одностадийного процесса из соответствующих диангидрадов тетракарбоновых кислот и диаминов. Для получения разнообразных термоотверждаемых олигоимидов впервые предложена новая каталитическая циклизующая система. Полученные результаты представляют значительный практический интерес и, несомненно,

будут востребованы при воссоздании в РФ современных производств полиимидных материалов.

В качестве замечаний и вопросов по диссертации и автореферату можно отметить следующее:

1. Чем руководствовался автор исследования при выборе в качестве растворителя именно N,N-диметилацетамида, а не, например, более высококипящего N-метил-2-пирролидона?
2. При рассмотрении элементарных реакций, представленных на рис. 14, автор справедливо указывает каждую из них и доказывает решающую роль гидролиза концевых ангидридных групп. Однако, как известно, ПАК и в меньшей степени ПИ также гидролитически нестабильны и, таким образом, эти реакции тоже стоило учесть в данном исследовании. Тем более, что накопление аминогрупп, а также образование о-дикарбоксильных фрагментов, может происходить не только за счет обратимого распада ПАК, но и ее гидролиза.
3. На рис. 15 для сравнения приведен ИК-спектр пленки, имидизованной термически в твердом состоянии при 100-300°C. Она выбрана в качестве образца со 100 %-ной имидизацией? Если так, то почему не был использован ПИ, полученный, например, в расплаве бензойной кислоты или имидизованный химически?
4. В оформлении диссертации и автореферата имеются недостатки, например: 1) некоторые рисунки и схемы следовало бы сделать более крупными и четкими, поскольку затруднено восприятие материала (рис. 38 (стр. 86), рис. 40 и 41 (стр. 87), рис. 44 (стр. 89)); 2) по тексту должен быть рис. 29 вместо рис. 28 на стр. 74 и рис. 51 вместо рис. 49 на стр. 94; 3) на всех схемах (рис. 38 (стр. 86) и т.д.) в формуле триэтилендиамина (ДАБКО) пропущен один метиленовый фрагмент; 4) на рис. 18 (стр. 63) нумерация кривых 2 и 4 противоречит результатам, представленным на рис. 27 (стр. 73); 5) на рис. 12, стр. 49 вместо радикалов R_1 и R_2 указаны мономеры; 6) на стр. 50 в тексте "В результате взаимодействия амидокислотных групп с ДМАБ получалось окрашиваемое основание Шиффа...." скорее всего речь идет о взаимодействии концевых аминогрупп с ДМАБ.
5. Почему для циклизации различных соединений использовали именно 5 моль метилтриэтоксисилана на амидокислотный фрагмент? И есть ли вероятность присутствия в получаемом соединении продукта гидролитической конденсации метилтриэтоксисилана?

6. На стр. 70 говорится о константах равновесия, рассчитанных для гидролиза фталевого ангидрида. Однако они отсутствуют в указанной таблице 1 (стр. 72) и приведены в автореферате.
7. Почему отверждение олигомера **3b** (рис. 51 (стр. 94)) проводили именно при 320°C, когда, как правильно отметил автор работы, уже на стадии прогрева происходит нарастание вязкости? На стр. 94 указано, что олигомер размягчается при 170-190°C и, вероятно, была возможность оценки жизнеспособности расплава при более низких температурах. На стр. 94 также сообщается, что "При обработке олигоимида **3b** в термопрессе при 350 °C была получена прочная гибкая пленка...", но результаты механических испытаний не приводятся.

Указанные замечания и вопросы не затрагивают основные результаты и выводы диссертационного исследования, они никоим образом не оспаривают несомненную научную и практическую значимость. Стоит отметить, что Устимов Александр Владимирович выполнил большую теоретическую, экспериментальную и аналитическую работу, а полученные им результаты могут представлять интерес для многих научных и научно-производственных организаций.

Основные результаты диссертационного исследования отражены в трех статьях, опубликованных в рецензируемом ведущем российском журнале, рекомендованном ВАК. Они прошли апробацию на девяти Всероссийских и международных конференциях. Диссертационная работа Устимова А.В. построена традиционно и состоит из введения, литературного обзора по теме исследования, экспериментальной части и обсуждения результатов. Завершают диссертацию заключение, выводы, список использованных сокращений и список цитируемой литературы из 177 источников. Работа изложена на 121 странице печатного текста и включает 1 таблицу и 53 рисунка. Автореферат содержит все основные положения, выносимые на защиту, и, в целом, соответствует содержанию диссертации.

Таким образом, можно заключить, что диссертационная работа Устимова Александра Владимировича «Кинетический анализ процесса получения растворимых полииминов и олигоимидов термической имидизацией полиамидокислот в растворе», выполненная под руководством доктора химических наук, профессора Кузнецова Александра Алексеевича, соответствует требованиям ВАК, является законченным научно-квалификационным исследованием, содержащим новое решение актуальной научной задачи – разработка методологии кинетического анализа процесса термической имидизации полиамидокислот

в растворе и прогнозирование молекулярно-массовых характеристик формирующихся полиимидов, имеющей существенное значение для специальности 1.4.7. Высокомолекулярные соединения. Диссертационная работа выполнена на высоком научном и профессиональном уровне, отвечает требованиям пп. 9-14 «Положения о присуждении ученых степеней (Постановление Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 года в действующей редакции)», а ее автор, Устимов Александр Владимирович, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.7. Высокомолекулярные соединения.

Официальный оппонент,

заведующий лабораторией высокомолекулярных соединений

Федерального государственного бюджетного учреждения науки

Института элементоорганических соединений имени А.Н. Несмеянова Российской

академии наук, старший научный сотрудник, кандидат химических наук по специальности

02.00.06 – Высокомолекулярные соединения

Сапожников Дмитрий Александрович



Почтовый адрес: 119334, Москва, ул. Вавилова, д. 28, стр. 1

Телефон: +7 499 702 58 70 (доб.: 1176) E-mail: ssddaa@ineos.ac.ru

Подпись Сапожникова Д.А. ~~заверяю~~

ученый секретарь ИНЭОС РАН

кандидат химических наук



Гулакова Елена Николаевна

07.02.2025г.