



НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ЦЕНТР «КУРЧАТОВСКИЙ ИНСТИТУТ»

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
«Петербургский институт ядерной физики им. Б. П. Константинова
Национального исследовательского центра «Курчатовский институт»
(НИЦ «Курчатовский институт» – ПИЯФ)

мкр. Орлова роща, д. 1, г. Гатчина, Ленинградская область, 188300
Телефон: (81371) 4-60-25, факс: (81371) 3-60-25. E-mail: dir@pnpi.nrcki.ru
ОКПО 02698654, ОГРН 1034701242443, ИНН 4705001850, КПП 470501001

УТВЕРЖДАЮ

Заместитель директора по научной работе
НИЦ «Курчатовский институт» - ПИЯФ

№ 54

«04» февраля 2025 г.



д.ф.-м.н. **В.В. Воронин**

ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

Федерального государственного бюджетного учреждения «Петербургский институт ядерной физики им. Б.П. Константинова Национального исследовательского центра «Курчатовский институт» на диссертационную работу **Устимова Александра Владимировича** «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.

Ароматические полиимиды (ПИ) являются высокотермостойкими материалами, используемыми для изготовления пленок, волокон, покрытий, находят применение в приборах, которые эксплуатируются при высоких температурах (300 °С и выше). Используются они и как высокотемпературные связующие для изготовления композиционных материалов. Такое многообразие материалов, которые могут быть получены из ПИ, обусловлено как возможностью варьирования исходных мономеров, так и особенностями синтеза этих полимеров через промежуточное образование форполимеров – полиамидокислот (ПАК), претерпевающих распад и ресинтез в процессах термической циклизации в имиды.

Одним из широко применяемых методов синтеза ПИ является одностадийная высокотемпературная полициклизация в растворе органических растворителей, которая протекает через стадию образования полиамидокислоты с последующей ее

циклодегидратацией. Благодаря разработке этого метода было выполнено большое количество работ по синтезу различных полиимидов. Однако в этих работах отмечалась, что реакция циклизации, не доходит до 100%-ной конверсии, молекулярная масса конечного ПИ часто оказывалась существенно ниже ММ исходной ПАК, а его физико-химические свойства были заметно ниже свойств ПИ, полученных химической циклизацией. Для объяснения этих фактов было предпринято много попыток описания механизма и кинетики термической имидизации, но до сих не было разработанной модели, которая могла бы на количественном уровне описать наблюдаемые закономерности процесса имидизации ПАК и предсказать молекулярно-массовые характеристики получаемого полиимида.

В связи с большим техническим значением полиимидов и применением одностадийного метода для синтеза многих других растворимых полигетероариленов изучение реакции термической имидизации полиамидокислот в растворе и синтез растворимых полиимидов относится к числу весьма актуальных задач химии поликонденсационных полимеров. Необходимость, на основании современных результатов исследований механизма одностадийного метода, ответить на поставленные ранее вопросы и разработать рекомендации по оптимизированию процесса получения не только высокомолекулярных полимеров, но и низкомолекулярных реакционных олигоимидов, а также максимально удобно и эффективно синтезировать ПИ заданной молекулярной архитектуры с контролируемым комплексом эксплуатационных свойств определяет **актуальность** диссертационной работы Устимова Александра Владимировича, которая позволяет на количественном уровне описать наблюдаемые закономерности процесса имидизации ПАК, предсказать молекулярно-массовые характеристики конечного полиимида и влияние на них условий проведения процесса синтеза.

Цель диссертационной работы состояла в проведении кинетического анализа процесса получения растворимых полиимидов и олигоимидов в процессе термической имидизации полиамидокислот в амидных растворителях и разработке общей математической модели этого процесса.

Научная новизна работы подтверждается тем, что в ней *впервые* проведен систематический кинетический анализ стадий процесса получения растворимого ПИ термической имидизацией ПАК в растворе в амидных растворителях в температурном диапазоне 120-160 °С с использованием средств математического моделирования, включающий побочную реакцию гидролиза ангидридных групп. Проведено сравнение разных предполагаемых кинетических схем. Показано, что гидролиз ангидридных групп имеет определяющее влияние на скорость роста ММ.

Впервые предложенная модель процесса получения растворимых полиимидов объясняет происхождение наблюдаемых необычных закономерностей и дает возможность прогнозировать изменения ММ полиимида и конверсии имидизации при разных условиях.

С использованием проведенных исследований предложен **новый метод** получения олигоимидов термической имидизацией ПАК в растворе амидных растворителей в присутствии каталитической (циклизующей) системы метилтриэтоксисилан (МТЭОС) + третичный амин – 1,4-диазабицикло[2,2,2]октан (ДАБКО).

Практическая значимость работы определяется тем, что примененная в ней система методов для проведения кинетического анализа процесса получения растворимых ПИ термической имидизацией ПАК в амидных растворителях является универсальной и позволяет наиболее адекватно описать имеющиеся кинетические закономерности и прогнозировать молекулярно-массовые характеристики конечного полиимида. Разработанная методология может быть применена как для одnoreакторного процесса (one-pot) получения лаков различных растворимых полностью циклизированных ПИ, так и олигоимидов в амидных растворителях, в том числе, путем прямого синтеза из мономеров. Предложен новый метод получения реакционных олигоимидов в амидном растворителе с использованием термической циклизации в растворе в присутствии каталитической циклизующей системы МТЭОС+третичный амин, который представляет практический интерес при получении связующих для композиционных материалов.

Результаты работы апробированы на научных симпозиумах и конференциях. По материалам диссертации опубликовано 3 статьи в рецензируемых журналах и 9 тезисов докладов конференций.

Диссертационная работа общим объемом 121 страница состоит из введения, 3 глав, выводов и списка цитируемой литературы (176 наименований).

Диссертационная работа соответствует паспорту специальности 1.4.7. – Высокомолекулярные соединения п.п.:

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.

Во **введении** определена актуальность темы диссертации, сформулированы цель и задачи работы, указаны основные научные положения, выносимые на защиту.

Основная часть работы состоит из 3 глав:

Глава 1 представляет собой обзор литературы, содержащей в себе анализ результатов литературного поиска по теме данной диссертации. В первом разделе настоящей главы приводится общая информация о тенденции развития области ПИ и полиимидных материалов в мире. Второй раздел посвящен истории исследований механизма и общих закономерностей синтеза ПИ различными способами. В третьем разделе особое внимание уделено исследованию процесса получения ПИ термической имидизацией соответствующих полимеров-предшественников ПАК в растворе. Отдельный раздел посвящен также анализу работ по синтезу олигоимидов с концевыми реакционными группами. Литературный обзор заканчивается заключением, которое обосновывает выбор тематики настоящей диссертационной работы.

Глава 2 Экспериментальная часть включает методики синтеза ПИ термической циклизацией полиамидокислот в растворе амидных растворителей, методы определения констант скоростей элементарных реакций, протекающих в процессе термической имидизации ПАК в растворе, синтеза олигомеров с концевыми реакционными группами. Приведены описания условий и методов исследования свойств образующихся полимеров и олигомеров.

Глава 3 включает обсуждение результатов диссертационной работы и состоит из 5 разделов, в которых представлены и обсуждены полученные в ходе экспериментальной работы результаты исследования.

В диссертационной работе А.В. Устимова предложена кинетическая схема термической циклизации ПАК в растворе, включающая сопряженные реакции синтеза, имидизации, ресинтеза ПАК, а также реакции гидролиза и дегидратации ангидридных групп водой, выделяющейся при циклизации ПАК. При проведении исследования термической циклизации ПАК в растворе диссертант экспериментально изучил кинетические закономерности процесса получения модельного растворимого полиимида на основе 2,2-бис(4-аминофеноксифенил)пропана (диамин А) и диангидрида 2,2-бис[(3,4-дикарбоксифеноксифенил)пропана (диангидрид А). термической имидизацией соответствующей ПАК в N,N-диметилацетамиде в диапазоне 120-160° С. Для оценки констант скорости имидизации и константы скорости распада ПАК были проведены специальные серии независимых экспериментов, в которых определяли концентрацию образующихся в процессе циклизации имидных циклов, а также концентрацию возникающих вследствие реакции распада ПАК концевых

аминогрупп. Также при выполнении кинетических исследований А.В. Устимовым были получены важные результаты, объясняющие, что кажущееся замедление реакции циклизации связано с дополнительным расходом амидокислотных групп на реакцию распада за счет обратимой реакции, а при конверсии более 70% связано с влиянием побочной реакции гидролиза ангидридных групп, выделяющейся при циклизации водой. Для получения количественных данных о влиянии гидролиза ангидридных групп на характеристики процесса получения ПИ была изучена кинетика модельной реакции – гидролиза фталевого ангидрида (ФА) в растворе в ДМАА при температурах 120, 140, 150 и 160 °C и дегидратации фталевой кислоты (ФК) в ДМАА в условиях большого избытка добавленной в систему воды. За кинетикой превращений $\text{ФА} \rightarrow \text{ФК}$ следили методом УФ-спектроскопии по изменению интенсивности поглощения ФА на длине волны 300 нм.

С использованием средств математического моделирования в работе проведен кинетический анализ данного процесса как сложной химической реакции, включающей пять элементарных реакций: синтеза и имидизации карбоксиамидных звеньев, образования и распада ПАК и обратимого гидролиза ангидридных групп, описываемых системой дифференциальных уравнений для концентраций, реагирующих и образующихся функциональных групп.

Для четырех из указанных пяти элементарных реакций, в независимых экспериментах, диссертантом были определены экспериментальные значения констант скорости и энергии активации в диапазоне 120-160°C. Полученные значения независимых констант скоростей элементарных реакций подставляли в систему дифференциальных уравнений (ДУ). Варьируя значения константы скорости синтеза для каждой температуры, методом подбора было найдено такое значение константы скорости, при котором расчетные кривые хорошо согласуются с экспериментальными данными.

Анализ результатов расчетов показал, что влияние гидролиза ангидридных групп на ключевые характеристики процесса существенно зависит от исходной концентрации звеньев ПАК.

Важную часть диссертационной работы А.В. Устимова представляют результаты проведенного исследования роли реакции гидролиза концевых ангидридных групп и концентрации полиамидокислоты на скорость образования имидных циклов и степень полимеризации образующегося полиимида. С помощью разработанной математической модели были рассчитаны изменения среднечисловой молекулярной массы для синтеза ПИ на основе 2,2-бис(4-аминофеноксифенил)пропана (диамин А) и диангидрида 2,2-бис[(3,4-дикарбоксифеноксифенил)пропана (диангидрид А) и построены кривые накопления имидных циклов при разной концентрации исходной ПАК ($T=160\text{ }^{\circ}\text{C}$).

Было установлено, что при низкой исходной концентрации карбоксиамидных групп ($0,025 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$), что соответствует массовой концентрации ПАК 1.1% реакция гидролиза ангидридных групп водой оказывает сравнительно слабое влияние на скорость расходования аминогрупп, скорость накопления имидных циклов, а также на кинетику изменения среднечисловой степени полимеризации. При повышении исходной концентрации ПАК до (11 масс. %), что приближается к реальным условиям синтеза, влияние побочной реакции гидролиза ангидридных групп на процесс термической имидизации ПАК в растворе становится значительным. Варьируя количество воды, удаляемое из зоны реакции имидизации, с помощью представленной в работе кинетической схемы (математической модели), диссертантом был получен важный результат, показывающий, что для того, чтобы получить высокомолекулярный раствор ПИ, необходимо стремиться, чтобы содержание образующейся воды в ходе реакции не превышало 0,1%.

Таким образом, предложенная в диссертационной работе А.В. Устимова кинетическая схема процесса термической имидизации ПАК в растворе и на ее основе математическая модель позволили рассчитать кинетику изменения концентраций всех участвующих исходных и промежуточных веществ, а также изменение среднечисловой степени полимеризации.

Значительный интерес представляет также предложение диссертанта по использованию результатов исследования процесса термической циклизации полиамидокислот в амидных растворителях для получения олигоимидов и их синтез в амидном растворителе с термической циклизацией в растворе при использовании в качестве водоотнимающего агента – метилтриэтоксисилана (МТЭОС) и третичного амина 1,4-диазабикло[2,2,2]октана (ДАБКО).

В работе при проведении синтеза полиимидов и олигоимидов использованы современные физико-химические методы исследования (ИК-, УФ- и ЯМР - спектроскопия; дифференциальная сканирующая калориметрия, термогравиметрический (ТГА) и термомеханический (ТМА) анализ).

Анализ представленных в работе результатов свидетельствует, что проделана большая, интересная в научном и важная в практическом плане работа, в результате которой предложена математическая модель процесса имидизации ПАК в растворе, позволяющая рассчитать изменение молекулярной массы образующегося полиимида во времени.

Все исследования выполнены на современном научном уровне, экспериментальные результаты включающие методики синтеза ПИ термической циклизацией ПАК в растворе амидных растворителей, выполненное определение констант скоростей элементарных реакций, протекающих в процессе термической имидизации ПАК в растворе, синтез олигомеров с концевыми реакционными

группами и результаты исследования свойств образующихся полимеров и олигомеров представляются оригинальными и свидетельствуют о высокой квалификации диссертанта в области физической органической химии и поликонденсационного метода синтеза полимеров. Части работы органично сочетаются и образуют единое исследование, связанное общей целью. Выводы работы сформулированы четко и лаконично. Автореферат и публикации достаточно полно отражают содержание кандидатской диссертации.

По диссертации можно сделать следующие замечания:

1. В диссертации не указано, проводилось ли сравнение свойств полиимида, получаемого в условиях термической твердофазной и растворной имидизации?
2. В диссертации представлен интересный способ синтеза олигоимидов с использованием (МТЭОС) и третичного амина 1,4-диазабицикло[2,2,2]октана (ДАБКО), при этом следовало бы дать объяснение механизма термохимической имидизации олигомеров при участии этих соединений.
3. Применима ли разработанная модель процесса термической имидизации на других пар мономеров или имеются ограничения?
4. Кинетика побочной реакции гидролиза ангидридных групп изучена на примере одного модельного соединения - фталевого ангидрида. Каких изменений кинетики можно ожидать для реально используемых мономеров - диангидридов тетракарбновых кислот?
5. Обычно для удаления воды из реакционной системы в нее добавляют толуол и используют азеотропную отгонку воды с толуолом. Позволяет ли использованный в работе метод рассчитать необходимое количество толуола, которое необходимо добавить в систему?

Сделанные замечания носят частный характер (или форму пожеланий) и не умаляют научной и практической значимости диссертации. В целом, диссертация А.В. Устимова представляется законченной научно-исследовательской работой, имеющей практическое значение. В работе использованы современные методы органической химии и физико-химические методы исследования (дифференциальная сканирующая калориметрия, ИК-, УФ- и ЯМР спектроскопия; термогравиметрический анализ). Независимо полученные результаты согласуются между собой и хорошо дополняют друг друга. Результаты и выводы, полученные в диссертации, могут быть рекомендованы к использованию в научно-исследовательских организациях, ведущих работы по созданию перспективных материалов для новых технологий (ИФХЭ РАН, ИХФ РАН, ИНХС РАН, ИПХФ РАН, Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова и др.)

Диссертация Устимова А.В. и отзыв заслушаны и обсуждены на заседании расширенного семинара Лаборатории №1 «Синтеза высокотермостойких полимеров» Филиала НИЦ «Курчатовский институт» - ПИЯФ - ИВС 30 января 2025 года, протокол № 46.

По своей актуальности, научной новизне, практической значимости, а также объему выполненных исследований и личному вкладу соискателя диссертационная работа А.В. Устимова «Кинетический анализ процесса получения растворимых полиимидов и олигоимидов термической имидизацией полиамидокислот в растворе» полностью отвечает требованиям ВАК РФ, предъявляемым к кандидатским диссертациям, установленным п.9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденным Постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24 сентября 2013 г., а ее автор А.В. Устимов заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.7– Высокомолекулярные соединения.

Отзыв подготовил:

доктор химических наук (специальность: 02.00.06), главный научный сотрудник, руководитель Лаборатории №1 «Синтеза высокотермостойких полимеров» Филиала НИЦ «Курчатовский институт» - ПИЯФ - ИВС)

Светличный Валентин Михайлович



Подпись Светличного В.М. заверяю

Учёный секретарь
НИЦ «Курчатовский институт» - ПИЯФ,
кандидат физико-математических наук



С.И. Воробьев
Vorobyev_SI@pnpi.nrcki.ru

Контакты ведущей организации:

ФГБУ «Петербургский институт ядерной физики им. Б.П. Константинова
Национального исследовательского центра «Курчатовский институт».
188300, Россия, Ленинградская область, г. Гатчина, мкр. Орлова роща, д. 1.
Тел.: +7 (81371) 460-25, E-mail: dir@pnpi.nrcki.ru,
<https://www.pnpi.nrcki.ru/>

Филиал федерального государственного бюджетного учреждения «Петербургский институт ядерной физики им. Б.П. Константинова Национального исследовательского центра «Курчатовский институт» - Институт высокомолекулярных соединений (НИЦ «Курчатовский институт» - ПИЯФ - ИВС).
199004, Россия, г. Санкт-Петербург, В.О. Большой пр. 31.
Тел.: +7(812) 323-74-07, E-mail: imc@pnpi.nrcki.ru