

ОТЗЫВ

официального оппонента Межуева Ярослава Олеговича на диссертацию
Устимова Александра Владимировича «Кинетический анализ процесса
получения растворимых полиимидов и олигоимидов термической
имидазацией полиамидокислот в растворе», представленную на соискание
ученой степени кандидата химических наук
по специальности 1.4.7. – Высокомолекулярные соединения

Полиимиды, как известно, класс полимеров, известный, прежде всего, возможностью к эксплуатации в широчайшем температурном интервале от криогенных температур до 300-350° С. При этом проявляют великолепные физико-механические свойства и чрезвычайно высокую устойчивость по отношению к фото-и радиационному излучению. Это обеспечивает полиимидам разнообразные применения в технологических областях, и т.д.

Диссертационная работа Устимова А.В., посвящена кинетическому анализу механизма получения полиимидов методом термической имидазации амидокислот в растворе. На первый взгляд, в наше время это звучит парадоксально, так как эти ценные полимеры изучаются уже более 50 лет, и казалось бы, их синтез должен быть досконально изучен. Более того, фундаментальные исследования в этой области проводились именно в России 1970-80 усилиями научных школ Котона М.М. в ИВС РАН, Коршака В.В. в ИНЭОС РАН и Праведникова А.Н. Однако, как оказалось, был хорошо изучен только практически процесс имидазации полиамидокислот (ПАК) в твердой фазе, важный для получения термостойкой пленки. При этом отмечалось значительное замедление реакции при высоких конверсиях, которое было вполне логично объяснено диффузионными затруднениями для химической реакции в полимерной матрице ниже температуры стеклования. Однако, при проведении этой же реакции в растворе, уже в отсутствие диффузионных затруднений, были обнаружены такие же эффекты замедления при высоких

конверсиях, так же вплоть до кинетической остановки. Для их объяснения предложены разнообразные модели – от предположения о более высоком, чем первый, порядке реакции замыкания цикла, до гипотезы реакционных ансамблей с разной энергией активации, и т.д. Эти гипотезы не были физически обоснованы. В 90 годах эти работы и вовсе сошли на нет, не оставив общепринятого мнения о механизме наблюдавшихся странностей. За рубежом фундаментальные работы с 90 х по механизму не публиковались. До сих пор, когда читаешь недавние зарубежные обзоры по полиимидным материалам, как это не удивительно, авторы по-прежнему ссылаются на старые российские работы, лишь констатируя, что «реальный «механизм процесса имидизации сложен». Этот исторический фон важен для оценки работы Устимова А.В. так как она отвечает именно на те важные для методологии науки вопросы, которые остались не отвеченными 30 лет назад. Вторым очевидным поводом для работы является необходимость воссоздания производства полиимидных материалов в России. Это обуславливает актуальность тематики диссертационной работы

Научная новизна работы заключается в следующем:

- впервые с использованием приемов математического моделирования и стандартных программных средств проведен систематический кинетический анализ процесса получения растворимого ПИ термической имидизацией ПАК в растворе в амидных растворителях в диапазоне 120-160 °С как сложной реакции, включающей несколько стадий. Этот подход позволил сопоставить различные кинетические схемы и установить механизм, который хорошо согласуется с ранее полученными и непоняты экспериментальными данными.
- показано, что гидролиз ангидридных групп имеет определяющее влияние на скорость роста ММ.
- предложенная модель процесса объясняет происхождение наблюдаемых необычных закономерностей и дает возможность прогнозировать изменения ММ полиимида и конверсии имидизации при разных условиях.

Практическая ценность работы заключается в том, что, развитая методология кинетического анализа может быть использована для различных пар мономеров; кроме того, она устанавливает концентрацию воды 0.1% в системе как критерий, необходимый для получения ПИ высокой молекулярной массы.

Диссертация состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, обсуждения результатов, выводов, и списка цитируемой литературы. Работа представлена на страницах печатного текста, включающего 47 рисунков, 14 таблиц и 284 библиографических ссылок.

В *главе 1* рассмотрен обзор литературы по теме исследования. Показано современное состояние мирового рынка полиимидов, ассортимент продуктов и перспективы его развития. Кратко описана предыстория исследований в этой области, показано, какие вопросы механизма остались без ответа в цикле исследований в период 1970-90 гг, и обоснована постановка задач диссертационной работы.

В *главе 2* приведены основные характеристики используемых исходных материалов, методики синтеза ПАК, проведение кинетических экспериментов, методов расчета, и т.д.

В *Главе 3* изложены основные результаты диссертации. Ключевым элементом работы явилось привлечение метода численного интегрирования для решения системы кинетических дифференциальных уравнений, что дало возможность избежать громоздких аналитических вычислений сопоставить различные кинетические схемы процесса и выбрать оптимальную. Таким образом, автор подошел к решению поставленной проблемы с мощным инструментом исследования, которого не было у исследователей 1970-90 гг, что обеспечило успех работы. Таким образом, определены температурные зависимости пяти констант скоростей реакций, которые определяют как скорость накопления, так и молекулярную массу, образующихся полиимидов.

Автореферат отражает содержание диссертации, объем и результаты исследования, подтверждающую высокую квалификацию автора. Результаты представлены на докладах на международных и российских конференциях. Основные положения диссертации изложены в 3 статьях, опубликованных в журналах ВАК, а также включенных в базы Web of Science и Scopus. Основные результаты диссертации также прошли апробацию в результате представления в форме докладов на научных конференциях различного уровня.

Тем не менее, в процессе ознакомления и изучения диссертации возникли некоторые вопросы и замечания:

1. на кинетических кривых и их линейных анаморфозах не приведены погрешности экспериментальных точек;
2. реакции, приведенные в кинетической схеме на рисунке 14 не являются элементарными. Поэтому не лишним было бы отдельно отметить к какой лимитирующей стадии для каждого из пяти процессов относятся константы скоростей. Наиболее вероятно, что этой стадией во всех случаях является нуклеофильная атака по позитивированному тригональному атому углерода карбонильной группы (в различном структурном контексте);
3. рассматриваемая на стр. 71 кинетическая модель содержит пять подлежащих определению констант скоростей, что означает значительную аппроксимационную гибкость системы дифференциальных уравнений (8). Таким образом, может найтись несколько наборов из пяти констант скоростей, которые достаточно точно воспроизводят кинетические кривые. Проверялась ли «устойчивость» вычисленных констант скоростей в широком температурно-концентрационном интервале? Что служило критерием адекватности для найденных наборов констант скоростей?;
4. не лишним было бы определение энергий активации и предэкспоненциальных множителей по температурным зависимостям констант скоростей, приведенным в форме таблицы 1 (стр. 72). Линейность

кинетических данных в Аррениусовых координатах могла бы также служить весомым аргументом в пользу правильности вычисленных наборов констант скоростей.

5. из таблицы 1 видно, что, например, константа скорости циклизации о-арилдикарбоновой кислоты в соответствующий ангидрид аномально сильно возрастает при увеличении температуры с 150 °С до 160°С.

Указанные замечания носят характер рекомендаций и не влияют на значимость полученных основных результатов и общую высокую оценку проведенных исследований. Таким образом, диссертационная работа Устимова А.В. по актуальности, новизне, научно-практической значимости и содержанию является законченной научно-квалификационной работой.

Содержание диссертации соответствует паспорту специальности 1.4.7. Высокомолекулярные соединения (химические науки) в направлении исследования п. 4 «Химические превращения полимеров – внутримолекулярные и полимераналоговые, их следствия».

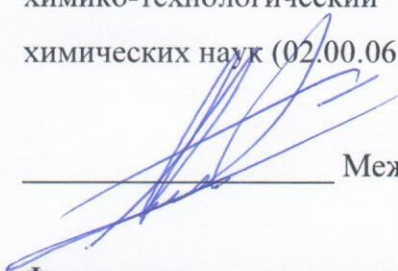
Результаты, представленные в диссертации Устимова Александра Владимировича «Кинетический анализ процесса получения растворимых полиимидов и олигоимидов термической имидизацией полиамидокислот в растворе» могут быть рекомендованы для использования в работе в Московском государственном университете им. М.В. Ломоносова, Российском химико-технологическом университете им. Д.И. Менделеева, МИРЭА – Российском технологическом университете, Институте элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук, и других профильных организаций, деятельность которых связана с разработкой полиимидов и новых композиционных материалов на их основе.

По совокупности актуальности, научной новизны и практической значимости диссертация Устимова Александра Владимировича «Кинетический анализ процесса получения растворимых полиимидов и олигоимидов термической имидизацией полиамидокислот в растворе»

отвечает требованиям п.п. 9 - 14 Положения «О порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842 (с изменениями и дополнениями) и является научно-квалификационной работой, в которой содержится решение научной задачи, имеющей значение для развития соответствующей отрасли знаний, а именно установление кинетических закономерностей и механизма имидизации полиамидокислот, а ее автор, Устимов Александр Владимирович, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по научной специальности 1.4.7. Высокомолекулярные соединения.

Официальный оппонент:

заведующий кафедрой биоматериалов Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева», доктор химических наук (02.00.06 Высокомолекулярные соединения), доцент


Межуев Ярослав Олегович 10.02.2025

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева» (РХТУ им. Д.И. Менделеева) 125047, г. Москва, Миусская площадь, д. 9

Подпись заведующего кафедрой биоматериалов РХТУ им. Д.И. Менделеева, доктора химических наук, доцента Межуева Ярослава Олеговича

у д о с т о в е р я ю

Ученый секретарь

РХТУ им. Д.И. Менделеева,

доктор технических наук, профессор

Николай Александрович Макаров

