

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА 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
ПО ДИССЕРТАЦИИ НА СОИСКАНИЕ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ
КАНДИДАТА ХИМИЧЕСКИХ НАУК

аттестационное дело № _____

решение диссертационного совета от «27» февраля 2025 г. № 2

О присуждении Устимову Александру Владимировичу, гражданину РФ, ученой степени кандидата химических наук.

Диссертация «Кинетический анализ процесса получения растворимых полиимидов и олигоимидов термической имидизацией полиамидокислот в растворе» по специальности 1.4.7 – «Высокомолекулярные соединения» принята к защите 26 декабря 2024 года, протокол № 12, 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), 117393 г., Москва, ул. Профсоюзная, 70, (приказ Минобрнауки №75/нк от 15 февраля 2013 года).

Устимов Александр Владимирович, 1986 года рождения, в 2010 г. окончил Тверской государственный технический университет, г. Тверь по специальности «Химическая технология высокомолекулярных соединений». С 2010 г. по 2013 г. проходил обучение в аспирантуре ИСПМ РАН. Кандидатский минимум был сдан в 2010-2024 годах. В настоящее время работает в должности главного технолога ООО «Электрохимпласт».

Диссертационная работа выполнена в лаборатории термостойких термопластов (отдел полимерных конструкционных материалов) ИСПМ РАН, была рекомендована к защите на заседании Ученого совета ИСПМ РАН 11 июля 2024 г., протокол № 4н.

Научный руководитель – **Кузнецов Александр Алексеевич**, доктор химических наук, профессор, главный научный сотрудник, заведующий

лабораторией термостойких термопластов ИСПМ РАН, г. Москва.

Официальные оппоненты:

Межуев Ярослав Олегович, доктор химических наук, доцент, заведующий кафедрой биоматериалов ФГБОУ ВО «РХТУ имени Д.И. Менделеева», г. Москва.

Сапожников Дмитрий Александрович, кандидат химических наук, старший научный сотрудник, заведующий лабораторией высокомолекулярных соединений ФГБУН ИНЭОС РАН, г. Москва.

Официальные оппоненты дали положительные отзывы на диссертацию.

Ведущая организация:

Ведущая организация Федеральное государственное бюджетное учреждение «Петербургский институт ядерной физики им. Б.П. Константинова Национального исследовательского центра «Курчатовский институт» (НИЦ «Курчатовский институт» - ПИЯФ), в своем положительном отзыве, составленном д.х.н., главным научным сотрудником, руководителем лаборатории №1 «Синтеза высокотермостойких полимеров» Филиала НИЦ «Курчатовский институт» - ПИЯФ - ИВС, Светличным Валентином Михайловичем, и утвержденном заместителем директора по научной работе НИЦ «Курчатовский институт» - ПИЯФ, д.ф.-м.н. Ворониным Владимиром Владимировичем, отмечает **актуальность** диссертационной работы Устимова А.В., которая позволяет на количественном уровне описать наблюдаемые закономерности процесса имидизации полиамидокислот (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 полиимида (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 циклизованных 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 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.

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-диазабицикло[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 тетракарбоновых 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 г., 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.

На автореферат диссертации поступило 3 отзыва.

1. Отзыв к.х.н., доцента кафедры физической химии ФГБОУ ВО

«Тверской государственный университет», Вишневецкого Дмитрия Викторовича, положительный. Содержит следующее замечание:

Стр. 16: Для снижения влияния имидизационной воды нами было предложено использование в процессе термической циклизации в растворе амидных растворителей водоотнимающего агента – МТЭОС, в качестве третичного амина, как катализатора имидизации, мы решили использовать ДАБКО. *А по каким соображениям были выбраны именно эти химические соединения?*

2. Отзыв к.т.н., доцента, доцента кафедры химии и технологии полимеров ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет», Лагусевой Елены Ивановны, положительный. Содержит следующие вопросы и замечания:

- 1) Одностадийное получение полиимидов полиимидов применимо только для растворимых и плавких полиимидов, которые способны перерабатываться в изделия после имидизации. Способ проведения одностадийного процесса – поликонденсация в высококипящих растворителях при температурах 160-210 °С (без циклизующей системы) и 140-160 оС (в присутствии циклизующей системы). Следовало бы дать объяснение, почему в качестве третичного амина использовали ДАБКО, а не триэтиламин или пиридин?
- 2) Можно ли представленную методологию кинетического анализа применять для твердофазного процесса циклизации полиимидов?

3. Отзыв к.х.н., директора Научно-исследовательского института пластмасс АО «Институт пластмасс им. Г.С. Петрова», Прудсковой Татьяны Николаевны, положительный. Содержит следующие вопросы и замечания:

- 1) В расчетах, возможно, следовало бы учесть, что разные ангидриды будут иметь разные значения констант скорости гидролиза;
- 2) Интересно было бы сопоставить молекулярные массы расчетные и экспериментальные.

Основные результаты научно-исследовательской работы по теме диссертации опубликованы в виде 3 статей в журналах, рекомендованных ВАК.

Основные теоретические положения и проблематика диссертационного исследования обсуждались на следующих научно-практических конференциях: III Всероссийская школа-конференция для молодых ученых с международным участием «Макромолекулярные нанобъекты и полимерные нанокомпозиты» - Кострово, 2011; XIV Международная научно-техническая конференция «Наукоемкие Химические Технологии» (Тула, 2012 г.); IV Всероссийская школа-конференция для молодых ученых с международным участием «Макромолекулярные нанобъекты и полимерные нанокомпозиты» - Кострово, 2012; VI Всероссийская Каргинская конференция «Полимеры – 2014» (Москва, 2014 г.); XV Международная научно-техническая конференция «Наукоемкие Химические Технологии» (Химки, 2014 г.); XIX Международной конференции по химии и физикохимии олигомеров (Суздаль, 2022 г.); IX Бакеевская Всероссийская с международным участием школа-конференция для молодых ученых «Макромолекулярные нанобъекты и полимерные композиты» (Тула, 2023 г.); Девятая Всероссийская Каргинская Конференция «Полимеры — 2024» (Москва, 2024); XX Международная конференция по химии и физикохимии олигомеров (Самара, 2024 г.).

Наиболее значимые работы по теме диссертации:

1. Устимов А.В., Цегельская А.Ю., Семенова Г.К., Кузнецов А.А. Кинетические закономерности синтеза растворимого полиимида термической имидизацией полиамидокислоты в растворе // Известия Академии наук. Серия химическая. – 2022. – № 6. – С.1284-1289.
2. Устимов А.В., Цегельская А.Ю., Семенова Г.К., Кузнецов А.А. Анализ кинетики образования растворимых полиимидов термической имидизацией полиамидокислот в амидных растворителях с учетом побочной реакции гидролиза ангидридных групп // Известия Академии наук. Серия химическая. – 2023. – № 7. – С.1533-1540.
3. Устимов А.В., Цегельская А.Ю., Пискарев М.С., Семенова Г.К., Кузнецов А.А. Синтез олигоимидов с концевыми эндиковыми группами в присутствии новой циклизующей системы метилтриэтоксисилан—

Выбор Межуева Я.О. в качестве официального оппонента обусловлен его компетентностью и наличием у него научных публикаций в области органической, физической и полимерной химии. **Выбор Сапожникова Д.А. в качестве официального оппонента** обусловлен его компетентностью и наличием у него научных публикаций в области синтеза, модификации и применения полиимидов. **Выбор ведущей организации** обосновывается компетентностью ученых-экспертов организации, и наличием у них научных публикаций в области синтеза термостойких полимеров, в частности, полиимидов.

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 определение 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 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 уменьшения в начале процесса, молекулярная масса 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 изучения процессов получения лаков на основе полностью циклизованных растворимых полиимидов разного химического строения, причем, процесс может быть осуществлен не в две, а в одну стадию. Этот результат может быть использован для получения полиимидных покрытий, которые могут быть получены при температуре более низкой, по сравнению с температурой процесса 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 °C в присутствии циклизующей системы метилтриэтоксисилан-третичный амин.

Актуальность работы

Ароматические полиимиды получили широкое применение благодаря выдающимся эксплуатационным характеристикам, таким как: огнезащищенность, прочностные, диэлектрические, барьерные характеристики, которые сохраняются в широком температурном диапазоне от криогенных температур до 250-300°C. Полиимиды используют в пленочной кабельной электроизоляции, в производстве гибких печатных плат, а также при получении лаков 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. Показано, что гидролиз ангидридных групп имеет определяющее влияние на скорость роста молекулярной массы полиимида. Впервые предложен новый метод получения олигоимидов термической имидизацией полиамидокислоты в растворе амидных растворителей в присутствии каталитической (циклизующей) системы метилтриэтоксисилан (МТЭОС) + третичный амин – 1,4-диазабицикло[2,2,2]октан (ДАБКО).

Практическая значимость работы. Разработанная автором методология проведения кинетического анализа является универсальной и может быть применена для одnoreакторного процесса (one-pot) получения лаков различных растворимых полностью циклизированных полиимидов и олигоимидов в амидных растворителях, в том числе, путем прямого синтеза из мономеров. Предложенная модель процесса объясняет происхождение наблюдаемых необычных закономерностей и дает возможность прогнозировать изменения молекулярной массы полиимида и конверсии имидизации при разных условиях. Предложен новый метод получения реакционных олигоимидов в присутствии каталитической системы МТЭОС+третичный амин. Диссертационная работа Устимова А.В. имеет высокую практическую значимость, поскольку полученные автором результаты могут быть непосредственно использованы для

оптимизации процессов получения высокомолекулярных и низкомолекулярных реакционных олигоимидов.

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. Диссертационная работа Устимова А.В. 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.

В ходе защиты диссертации были высказаны следующие критические замечания и вопросы:

1. Какую степень полимеризации вы можете достичь? Какая у Вас молекулярная масса? Жесткая система, энтропийно полностью циклизироваться не выгодно. Где-то должны быть ограничения, где-то обязательно должны быть обязательно дефекты, которые энтропийно обусловлены. Нельзя создать абсолютно жесткую систему, природа этого не терпит.
2. Константы скорости Вы пытались оценить из элементарных реакций и все остальные параметры. А Вы не пробовали решить эту целую сложную кинетическую модель экстраполируемо и используя систему статоров начальных продвижений и используя данные константы с помощью линейной регрессии попытаться оптимизировать Ваш процесс?

Соискатель Устинов А.В. согласился с высказанными замечаниями, ответил на задаваемые ему в ходе заседания вопросы и привел собственную аргументацию:

1. С использованием нашей циклизующей системы метилтриэтоксисилан+диазабициклооктан мы можем достичь конверсии 99-100%. Молекулярная масса порядка 50000. В нашей работе мы рассматриваем реакционную систему в растворе. Если мы будем рассматривать полиимид в пленке, то процесс будет протекать в твердой фазе и будут возникать диффузионные ограничения и кинетические затруднения, и придется систему нагревать при высоких температурах, чтобы была подвижность цепи. Поэтому мы выбрали в качестве объекта исследования такую модельную систему, при имидизации которой в растворе не будет никаких диффузионных ограничений, поэтому и удивительно, что многие ученые описывали, что происходят диффузионные ограничения, поэтому сложно получить высокомолекулярный полиимид. Но в растворах нет никаких ограничений, даже на низкомолекулярных модельных полиимидах не могут достичь конверсии 90% и выше, процесс останавливается на 85%, поэтому цель нашей работы была понять, по какой причине в растворе, в гомогенной системе, степень конверсии не может достичь хотя бы 95% и выше.

2. Нет, мы так не считали, нашей целью было создать математическую модель процесса для описания кинетической схемы без сложных математических формул, чтобы химик исследователь, знающий основы математики, мог составить простые дифференциальные уравнения и с помощью элементарных экспериментов найти константы скорости реакции и составить систему уравнений и спрогнозировать, как будет меняться степень конверсии и молекулярная масса образующегося полимера.

Диссертационный совет считает, что диссертация Устимова А.В.. полностью соответствует требованиям пп. 9-14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства РФ № 842 от 24.09.2013г. в актуальной редакции, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук. На заседании диссертационного совета, прошедшем 27 февраля 2025 г., принято решение: за результаты исследования и проведения кинетического анализа процесса получения

растворимых полиимидов и олигоимидов термической имидизацией полиамидокислот в растворе, имеющие значение для развития области знаний химии высокомолекулярных соединений, присудить Устимову Александру Владимировичу ученую степень кандидата химических наук по специальности 1.4.7. – высокомолекулярные соединения.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 13 человек, из них 13 докторов наук, участвовавших в заседании, из 18 человек, входящих в состав, проголосовали: «за» - 13, «против» - 0, воздержавшихся нет.

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

Ученый секретарь
диссертационного совета,
д.х.н.

27.02.2025 г.



Озерин Александр Никифорович

Борщев Олег Валентинович