

ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

на диссертационную работу Колесникова Тимофея Игоревича «Новые реакционные олигоимиды с пропаргильными группами», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по научной специальности 1.4.7. – высокомолекулярные соединения (химические науки)

Потребление полимерных композиционных материалов (ПКМ) является одним из наиболее быстро развивающихся секторов мирового рынка. Быстро развиваются новые технологии получения ПКМ для крупногабаритных изделий. Требования, предъявляемые к связующим для получения ПКМ, становятся все более жесткими. Связующие для ПКМ должны обеспечивать не только повышение физико-механических свойств, но и таких характеристик как теплостойкость, радиационная стойкость, технологичность переработки (низкую вязкость раствора или расплава) и т.д. Диссертационная работа Т.И. Колесникова находится в русле исследований, направленных на решение этой проблемы. Конкретной целью диссертации является разработка реакционных олигоимидов с пропаргильными группами, в которых сочетается свойство термопластичности и наличие функциональных групп, способных к образованию 3Д-каркаса без выделения летучих. Постановка диссертационной работы Колесникова Т.И. своевременна, ее актуальность не вызывает сомнения. Она является продолжением систематического ряда работ, развивающих новый эффективный подход к синтезу полиимидов, развиваемый в ИСПМ РАН.

Научная новизна результатов не вызывает сомнения и заключается в том, что автором получены новые бифункциональный – 5-(2-пропин-1-илокси) бензол-1,3-диамин и (ДАП) и монофункциональный мономер 4-пропаргиллоксианилин. Методом каталитической сополиконденсации синтезирована серия новых олигоимидов, содержащих пропаргильные группы - либо концевые, либо и распределенные внутри цепи в виде боковых групп. Впервые также синтезирован новый термопластичный реакционный олигоимид, содержащий в молекуле одновременно концевые фталонитрильные группы и боковые пропаргильные. Установлено, что отверждение таких олигоимидов идет по двухстадийному механизму, при этом наличие пропаргильных групп ускоряет процесс сшивки

фталонитрильных групп без введения отверждающих добавок; проведен кинетический анализ процесса отверждения по т.н. «безмодельному методу»

Практическая значимость работы вполне очевидна и заключается в том, что разработанные в работе олигоимиды с пропаргильными группами при температурах 160-200°C могут быть переработаны прессованием в состоянии расплава с низкой вязкостью и отверждены при постепенном повышении температуры до 300-330°C.

Диссертация Колесникова Т.И. построена по традиционной схеме. Она включает введение, литературный обзор, экспериментальную часть, обсуждение результатов, выводы и список литературы. Работа содержит 139 страниц печатного текста, включает 82 рисунка, 12 таблиц и список цитируемой литературы из 100 наименований.

Во Введении обоснована актуальность темы исследования, сформулированы основные цели и задачи, определена практическая значимость работы.

В Литературном обзоре автором собран весьма обширный материал по исследованиям в области термореактивных высокотемпературных связующих различного химического состава, содержащих функциональные группы: фталонитрильные, бензоксазиновые, эндиковые, ацетиленовые, фенилацетиленовые, и т.п. Особое внимание автор уделил олигомерам, используемым для получения полиимидных матриц. Рассмотрены особенности каждого типа указанных олигомеров для использования в качестве связующих для ПКМ, их преимущества и недостатки, современное состояние исследования механизмов процессов термического отверждения.

В экспериментальной части описаны методики очистки исходных соединений и растворителей, синтеза новых мономеров и олигоимидов с термореактивными группами, приготовления образцов для испытаний. Должное внимание уделено описанию использованных в диссертационной работе инструментальных методов исследования и приборов. В частности, в работе использованы ИК, ЯМР-¹H спектроскопия, гель-проникающая хроматография, дифференциальная сканирующая калориметрия, рентгеноструктурный анализ, сканирующая электронная микроскопия, динамический механический анализ, проведены реологические исследования. Этот перечень весьма широк и свидетельствует о широком методическом кругозоре диссертанта.

Основное содержание диссертации представлено в главе «Обсуждение результатов». В первом разделе описан оригинальный синтез реакционных

олигоимидов, содержащих пропаргильные группы, в боковой цепи. Для получения этих объектов автор синтезировал не описанный ранее новый ключевой мономер 5-(2-пропин-1-илокси) бензол-1,3-диамин и провел его сополиконденсацию с 2,2-пропилиден-дифенилоксианилином и 2,2-бис-[(3,4-дикарбоксифенокси)-фенил]пропаном. Показано, что олигомеры представляют собой аморфные вещества, растворимые в органических растворителях и имеющие приемлемые температуры размягчения 190 – 200°C. Отверждение по пропаргильным группам начинается примерно с 230 °С. Полное отверждение в изотермическом режиме происходит за 1 час при 300 °С. Показано что отвержденные образцы обладают отличной стойкостью к деструкции; температура 10%-ой потери массы ($T_{10\%}$) составляет 515 – 523°C и 520 – 527°C в атмосфере инертного газа и на воздухе, соответственно.

Наибольший интерес, с нашей точки зрения, представляет второй раздел главы «Обсуждение результатов», в котором приведено описание синтеза и изучения свойств олигоимидов, содержащих в одной молекуле пропаргильные и фталонитрильные группы (ОИ-ПР-ФН).

Известно, что отвержденные фталонитрильные смолы (ФН) проявляют выдающиеся свойства, в частности, имеют самую высокую термостойкость среди термоотверждаемых связующих, но процесс отверждения ФН весьма длителен, проходит при высоких температурах (до 380°C); требуется введение внешней активирующей добавки, обычно ароматического диамина в количестве нескольких процентов.

Автором диссертации с использованием метода ДСК показано, что в случае введения в имидофталонитрильную пропаргильных фрагментов такая добавка не требуется. Отверждение в динамическом режиме протекает две стадии: в диапазоне 250-280°C происходит реакция сшивки по пропаргильным фрагментам, а при 300-350°C начинается активная реакция по нитрильным группам. Автором сделано предположение, что активация второй стадии происходит за счет фенольных фрагментов, промежуточно образующихся из пропаргильных по механизму перегруппировки Кляйзена. Это предположение автором подтверждается путем сравнения термограмм ДСК для отверждения в динамическом режиме синтезированных олигоимидов, содержащих только фталонитрильные, или только пропаргильные группы; на последних термограммах указанный «двойной экзотермический эффект отсутствует. В дополнение, приводятся данные обработки термограмм ДСК олигоимида ОИ-ПР-ФН, записанных при разных скоростях нагрева, что позволило определить эффективную энергию активации отверждения нитрильных групп олигомера,

которая оказалась близка к энергии активации фталонитрильного олигомера в присутствии внешнего активирующего агента.

Третий раздел посвящен синтезу и исследованию свойств олигоимидов, молекулы которых содержат пропаргильные фрагменты в виде концевых групп. Эта часть работы дополняет первый и второй разделы и вместе с ними демонстрирует достаточно широкие возможности автора в области органического синтеза, позволяющие варьировать расположение реакционных групп, располагая их как на концах цепи, так и в виде боковых групп, причем их количество можно изменять независимо от молекулярной массы. Следует отметить, что все синтезированные олигомеры имеют имидную основу; что дало автору возможность удачно применить для их синтеза разработанный ранее в ИСПМ РАН высокоэффективный, универсальный и экологически безопасный метод высокотемпературной получения полиимидов поликонденсации в т.н «активной среде» - расплаве бензойной кислоты. Это также следует отнести к достоинствам работы.

Квалификация диссертанта в области исследования характеристик, синтезированных олигоимидов, достаточно высокая. Химическая структура всех синтезированных мономеров и олигомеров и полимеров подтверждена методами ИК- и ЯМР-спектроскопии, исследована фазовая морфология. Хорошо выполнена часть работы, посвященная исследованию реологических свойств расплавов. Для ряда ключевых олигоимидов измерена вязкость расплава и подтверждено существование т.н. «технологического окна», определяющего границы оптимальных режимов переработки через расплав.

Основные результаты диссертационной работы опубликованы в виде научных публикаций – 4-х статей в том числе, в высокорейтинговых полимерных журналах, а также представлены на представительном ряде научных конференциях разного уровня. Автореферат и публикации полностью отражают содержание диссертационной работы.

По диссертационной работе Колесникова Т.И. можно сделать следующие замечания:

1) В п.2.20 «Методика получения образцов углепластика на основе диимидов с пропаргильными группами» не указана марка углеродной ткани, количество слоев и толщина полученного образца углепластика для испытаний.

2) Автор не обосновал выбор температуры 300 °С и режим выдержки в течение 1 часа при отверждении олигоимидов, содержащих пропаргильные

группы. Отсутствуют данные по степени конверсии при более низких температурах.

3) На рисунке 82 приведена микрофотография скола углепластика отрывочно содержащая область армированную углеродными волокнами, что делает довольно затруднительной оценку качества армирующего наполнителя олигоимидом.

4) В диссертации допущены опечатки и неправильные сокращения на стр.93, 96-97.

Приведенные замечания не умаляют общей высокой оценки работы. Она представляет собой законченное научное исследование, выполненное на высоком научном уровне. В ней автором решена практически важная задача: разработаны новые высокотемпературные реакционные олигоимиды с пропаргиловыми группами, перерабатываемые без выделения летучих продуктов, с высокими термическими свойствами. Диссертация соответствует паспорту специальности 1.4.7 – «Высокомолекулярные соединения» и входящим в него пунктам.

Таким образом, считаю, что диссертационная работа Колесникова Т.И. полностью соответствует требованиям п. 9-14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. № 842, а ее автор, Колесников Тимофей Игоревич, **заслуживает** присвоения ученой степени кандидата химических наук по научной специальности 1.4.7 – высокомолекулярные соединения (химические науки).

Кандидат химических наук, (специальность 02.00.04–«Физическая химия»)

 Кепман Алексей Валерьевич

08.11.2022г.

Место работы: Кафедра химической технологии и новых материалов
Химического факультета МГУ имени М.В.Ломоносова

Должность: Ведущий научный сотрудник, зав.лабораторией
«Химии и технологии композиционных материалов»

Сайт организации: <http://www.chem.msu.ru>

Электронная почта организации: admin@service017.chem.msu.ru

Почтовый адрес: 119234, Москва, Ленинские горы 1, стр.11

Телефон 8-495-939-35-92

