

## ОТЗЫВ

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

Диссертационная работа Колесникова Тимофея Игоревича посвящена разработке новых олигоимидов, которые можно использовать в качестве связующих в композиционных материалах, обладающих хорошими технологическими свойствами, что представляет существенный научный интерес.

Ароматические полиимиды (ПИ) широко используются в качестве связующих в полимерных композиционных материалах (ПМК). Это связано с тем, что ПИ обладают высокой термической стойкостью в сочетании с хорошими механическими свойствами.

Перспективным подходом является использование низкомолекулярных олигоимидов (ОИ), содержащих реакционные группы, которые способны при нагревании образовывать трехмерную сетку, и главное - без выделения побочных продуктов. Однако, существующие на сегодняшний день олигоимидные связующие обладают недостатками и **актуальной задачей** является разработка новых связующих, способных к сшивке при умеренных температурах, полученных из недорогих, коммерчески доступных реагентов, обладающих широким технологическим окном и высокой термической стабильностью после отверждения. В этой связи связующие с пропаргильными группами перспективны для использования в качестве связующих, поскольку они соответствуют этим требованиям.

**Научная новизна** диссертационной работы Колесникова Т.И. заключается в том, что синтезирован новый мономер, 5-(2-пропин-1-илокси) бензол-1,3-диамин, использование которого позволяет вводить боковые пропаргильные группы в полиимидную цепь, синтезирована серия новых олигоимидов с боковыми пропаргильными группами, которые после термической сшивки обладают высокой термостойкостью; синтезирована серия олигоимидов содержащих в молекуле одновременно пропаргильные и фталонитрильные группы и показана возможность отверждения олигомеров по фталонитрильным группам без использования

отверждающих добавок; также синтезирована серия реакционноспособных диимидов с концевыми пропаргильными группами, которые демонстрируют низкую вязкость расплава, а после отверждения имеют высокую термическую стабильность и высокую теплостойкость.

**Практическая значимость работы** заключается в том, разработанные в данной работе олигоимиды с пропаргильными группами имеют потенциал использования в качестве связующих для ПКМ.

#### **Структура диссертационной работы:**

Диссертация состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, обсуждения результатов, выводов и списка литературы. Работа изложена на 139 страницах печатного текста, включает 82 рисунка, 12 таблиц и список цитируемой литературы из 100 наименований, 60% из которых - ссылки на работы, опубликованные в последние 10 лет.

**Во введении** изложена мотивация постановки работы, обоснование актуальности проблемы исследования, цель, этапы достижения цели, сформулирована научная новизна, определена практическая значимость работы, положения, выносимые на защиту.

**Литературный обзор**, включает в себя описание термореактивных связующих с различными функциональными группами, рассматриваются преимущества и недостатки существующих вариантов термостойких, термореактивных связующих для использования в качестве связующих для ПКМ. Проанализированы основные методы исследования термореактивных связующих и механизм термического отверждения.

**В экспериментальной части** приводится описание исходных реагентов и растворителей, описаны методики синтеза мономеров и олигоимидов с термореактивными группами, а также промежуточных соединений и модельного соединения, представленных в работе. Описаны использованные в диссертационной работе физико-химические методы исследований, а также методы изготовления лабораторных образцов ПКМ.

В главе **обсуждение результатов**, состоящей из трех основных разделов, изложены основные результаты диссертации.

Первый раздел, посвящен синтезу новых олигоимидов с боковыми пропаргильными группами и исследованию термической и термо-окислительной стабильности сшитых полимеров.

В этом разделе очень удачно с использованием нового соединения – 1-(2-проп-2-ин-1-илокси),3,5-диаминобензола синтезированы олигоимиды только с пропаргильными реакционноспособными группами. Исследованы термические свойства полученных олигомеров, возможности их сшивки.

Второй раздел посвящен получению олигоимидов, содержащих в одной молекуле пропаргильные и фталонитрильные группы. Перспективной является разработка фталонитрильных систем, способных к отверждению без внешних отверждающих добавок, в которых фталонитрильная группа и группа, ускоряющая ее сшивку, в данном случае пропаргильная, находятся в одной молекуле. Для этого были синтезированы новый олигоимид, содержащий, как пропаргильный фрагмент внутри цепи, так и концевые фталонитрильные группы – В качестве модельных соединений синтезировали олигомер, содержащий только боковые пропаргильные группы и олигомер, содержащий только концевые фталонитрильные группы. Был исследован процесс отверждения всех трех образцов и показано, что сшивка фталонитрильных групп действительно приводит к ускорению сшивки фталонитрильных групп, позволяя получать связующее, способные к отверждению без отверждающих добавок.

В третьем разделе разработаны новые термореактивные диимиды с пропаргильными группами. Была проанализирована растворимость диимидов, а также исследована зависимость комплексной вязкости от температуры для оценки возможности их переработки. На основе данных диимидов получены лабораторные образцы полимерных композиционных материалов с высокой термической стойкостью. Полученные диимиды также демонстрируют отличную перерабатываемость и высокую термическую стабильность. Все разработанные в данной работе реактопласты имеют потенциал использования в качестве связующего для ПКМ.

После обсуждения результатов автор формулирует выводы, после которых рассматривает перспективы дальнейшей разработки темы. Далее приведено

заключение, в котором даётся подробный анализ основных результатов исследования. Завершает диссертацию список литературы, включающий публикации автора по теме диссертации.

Сформулированные в работе выводы соответствуют полученным результатам.

В целом, диссертационная работа Колесникова Т.И. оставляет хорошее впечатление. Диссертант переработал и грамотно проанализировал большой объем литературы и проявил высокую квалификацию в области синтеза, анализа химической структуры с использованием современных методов исследования.

Научная обоснованность и достоверность результатов, полученных автором, обеспечивается использованием комплекса современных физико-химических методов исследования.

Автореферат и опубликованные работы соответствуют содержанию диссертации. Основные результаты научно-исследовательской работы по теме диссертации опубликованы в виде 4 статей в журналах, индексируемых в базах данных «Scopus» и «Web of Science». Результаты также представлены на международных и всероссийских научных конференциях, что отражено в 13 тезисах докладов. Публикации полностью соответствуют основному содержанию диссертации.

Результаты работы и использованные подходы могут быть полезны в исследованиях учреждений, занимающихся синтезом, изучением свойств поликонденсационных полимеров: ИНЭОС им. А.Н.Несмеянова РАН, ИВС РАН, РХТУ им. Д.И. Менделеева, ИФХЭ РАН и в ряде других научно - исследовательских организациях. Содержание работы полностью отвечает паспорту специальности.

По работе можно сделать следующие замечания:

1. Для реактопластов, в отличие от термопластов, нет температуры стеклования, потому что если полимер сшивается, то это процесс необратимый. По тепловым эффектам (ДСК) можно судить о температуре плавления связующего, может быть о температуре стеклования еще несшитого связующего и о температуре его сшивания. Другие, тепловые эффекты, по-видимому, можно отнести к температуре размягчения, которая связана, как справедливо отмечается в диссертации, с

возникновением подвижности цепей или боковых фрагментов при повышенных температурах. Температуру размягчения часто путают с температурой стеклования. Поэтому говорят о теплостойкости полимеров, которая определяется с помощью различных термомеханических испытаний, в том числе и наполненных материалов. Это рассуждение соответствует отечественной школе физики полимеров, в частности, определениям Г.Л. Слонимского. Большинство зарубежных авторов, на которых ориентируется автор, не учитывают определения, принятые в отечественных публикациях. Но диссертант должен был бы придерживаться отечественной школы.

2. В работе имеется ряд опечаток и неудачных выражений, например, «термореактивные группы» или «карбонильная связь». Рисунок 13 в литературном обзоре имеет значки, обозначающие стереорегулярность, тогда как нужно было просто показать, что это полимер. Все это не слишком существенно, но нужно обратить внимание.

3. Написано, что модельное соединение ДАП-2ФА (диимид с одной пропаргильной группой) после отверждения при 300°C превращается в «полностью сшитый полимер». Следует отметить, что не всякое нерастворимое вещество – это сшитый полимер и здесь нужно более осторожно обращаться с терминами. Это может быть и димер или другое относительно низкомолекулярное вещество, нерастворимое, например, из-за жесткости. Кроме того, доказательства по ИК-спектрам образования хроменого цикла и полимеризации при нагревании этого соединения не вполне убедительны. Возможны и другие пути сшивания ацетиленовой группы. Вероятно, нужно более осторожно утверждать, что это единственный механизм сшивания.

4. Исследования, посвященные термомеханическим и другим свойствам углепластиков на основе композиционного материала на основе диимидов с пропаргильными группами представлены не очень полно.

Однако высказанные замечания и вопросы не подвергают сомнению корректность проведенных исследований и достоверность сделанных выводов. Диссертационная работа Колесникова Т.И. является законченным квалификационным исследованием, выполненная на современном научном и

экспериментальном уровне и в котором решена важная научная и прикладная задача.

По актуальности тематики, научной и практической значимости, достоверности полученных результатов, объему и законченности диссертационная работа удовлетворяет требованиям п. 9 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства Российской Федерации от 24.09.2013 г. № 842, предъявляемым к диссертационным работам на соискание ученой степени кандидата химических наук, а ее автор, Колесников Тимофей Игоревич, достоин присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальностям 1.4.7. - Высокомолекулярные соединения.

*Доктор химических наук, ведущий научный сотрудник*

*Хотина Ирина Анатольевна*

*Подпись вед. науч. сотр. Хотинной Ирины Анатольевны удостоверяю*

*Ученый секретарь ИНЭОС РАН*

*к.х.н.*

*Гулакова Е.Н.*



*ФГБУ Институт элементоорганических соединений*

*им. А.Н.Несмеянова Российской академии наук, 119991, ГСП-1, Москва, В-334, ул. Вавилова, 28. тел: (499) 135-61-66, факс: (499) 135-50-85, e-mail [larina@ineos.ac.ru](mailto:larina@ineos.ac.ru)*

*«28 » октября 2022 г.*

*М.П.*