

«УТВЕРЖДАЮ»

Директор Федерального государственного  
бюджетного Учреждения Российской  
академии наук Институт  
высокомолекулярных соединений

Российской академии наук,

д.х.н. А.В. Якиманский



"01" ноября 2022 г.

### **ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ**

**на диссертационную работу Колесникова Тимофея Игоревича,  
представленную на соискание ученой степени кандидата химических  
наук по научной специальности 1.4.7. – высокомолекулярные  
соединения (химические науки)**

Полиимидные (ПИ) материалы обладают уникальным сочетанием свойств, среди которых следует отметить прежде всего, высокую термо- и теплостойкость радиационную стойкость, огнезащищенность и широкий температурный диапазон эксплуатации. В ассортименте ПИ материалов особое место занимают полиимидные связующие, обеспечивающие возможность эксплуатации ПКМ в экстремальных условиях, где другие полимерные матрицы не могут быть использованы. В настоящее время для получения ПКМ с полиимидной матрицей используются низковязкие имидобразующие составы поликонденсационного типа (растворы полиамидокислот) или полимеризационного типа (ПМР-15). Недостатком связующих такого типа является низкая технологичность переработки в ПКМ, недостаточно хорошая воспроизводимость свойств и возможность образования дефектов из-за выделения растворителя и летучих продуктов

(вода, спирты, циклопентадиен и др.), что ведет к образованию дефектов, пор и ухудшает механические свойства. Известны также олигоимиды реакционными концевыми фенилацетиленовыми группами, но их применение сдерживается высокой стоимостью и высокой температурой переработки.

**Цель диссертационной работы Колесникова Т.И.** продекларирована как «Синтез новых олигоимидов, содержащих пропаргильные группы, с потенциалом использования в качестве полимерной матрицы для ПКМ». Комплекс полезных свойств олигоимидов, который предполагается достичь, включает хорошую растворимость в органических растворителях, термопластичность, низкую вязкость расплава, широкое температурное «технологическое окно», способностью к термической сшивке без выделения побочных продуктов. Сшитый полимер должен иметь высокую термическую и химическую стабильность, хорошие механические свойства.

**Научная новизна полученных результатов** заключается в том, что впервые получены два новых мономера бифункциональный– 5-(2-пропин-1-илокси) бензол-1,3-диамин (ДАП) и монофункциональный 4-аминофенилпропаргильный эфир (4-АПР). На основе новых ключевых мономеров были синтезированы 2 серии олигоимидов, содержащих пропаргильные группы – концевые, либо распределенные внутри цепи. После термической сшивки по пропаргильным группам полимеры обладали высокой термической стабильностью ( $T_{10\%} = 525^{\circ}\text{C}$ ). С использованием мономера ДАП, впервые синтезирован новый термопластичный реакционный олигоимид, содержащий в молекуле как боковые пропаргильные, так и концевые фталонитрильные группы. Проведен кинетический анализ процесса двухстадийного отверждения. Установлено, что наличие пропаргильных групп ускоряет процесс сшивки фталонитрильных групп без введения отверждающих добавок.

**Практическая значимость работы** состоит в том, что разработанные в работе олигоимиды с пропаргильными группами могут перерабатываться по



безрастворной технологии – через расплав, имеют низкую вязкость и широкое температурное технологическое окно. После термической сшивки конечные полиимиды демонстрирует высокую температуру стеклования и термическую стабильность. Таким образом, разработанные олигоимиды имеют хороший потенциал использования в качестве матриц для ПКМ.

**Структура диссертационной работ работы.** Диссертация Колесникова Т.И. построена в классическом формате образом – она 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.

**Публикации.** Основные результаты научно-исследовательской работы по теме диссертации опубликованы в виде 4 статей в журналах, индексируемых в базах данных «Scopus» и «Web of Science».

Во **введении** содержится обоснование актуальности проблемы исследования, сформулированы основные цели и задачи, определена практическая значимость работы.

**Литературный обзор** включает в себя описание известных к настоящему моменту разработок в области термореактивных связующих с различными функциональными группами: эндиковыми, ацетиленовыми, фенилацетиленовыми, фталонитрильными, и т.п. Рассмотрены достоинства и недостатки существующих подходов к синтезу и вариантов дизайна термостойких термореактивных олигомеров для использования в качестве связующих для ПКМ. Проанализированы основные методы исследования термореактивных связующих и механизмы процесса термического отверждения.

В **экспериментальной части** приводится описание исходных реагентов и растворителей, детально описаны методики синтеза новых мономеров и



олигоимидов с термореактивными группами, а также промежуточных соединений, полученных в работе. Описаны использованные в диссертационной работе физико-химические методы исследований, а также методики изготовления лабораторных образцов.

Основное содержание представлено в главе **«Обсуждение результатов»**. Эта глава состоит из трех разделов. Первый раздел посвящен синтезу новых серии реакционных олигоимидов разной молекулярной массы, содержащих пропаргильные группы в боковых цепях. Был синтезирован новый ключевой мономер – 5-(2-пропин-1-илокси) бензол-1,3-диамин (ДАП), Его сополиконденсация с 2,2-пропилиден-дифенилоксианилином и 2,2-бис-[(3,4-ди-карбоксифеноксид)-фенил]пропаном (Диангидрид А) в присутствии фталевого ангидрида (ФА) в качестве ограничителя цепи дала возможность вводить боковые пропаргильные группы в олигоимидную цепь и независимо регулировать молекулярную массу олигомера количеством сшивок. Для синтеза применен разработанный ранее в ИСПМ РАН высокоэффективный метод высокотемпературной поликонденсации в т.н «активной среде» – расплаве бензойной кислоты. Химическая структура синтезированных макромолекул подтверждена методами ИК- и ЯМР спектроскопии. Методом ДСК изучена фазовая морфология. Олигомеры представляют собой аморфные вещества с температурой стеклования 190 – 200°C, растворимые в хлороформе, ТГФ, ДМСО, ДМФА. В области температур 220 до 330°C на термограммах ДСК наблюдается экзотермический эффект, соответствующий процессу сшивки. Показано что пропаргильные группы полностью сшиваются в течение 1 часа при 300°C. Сшитые полимеры обладают отличной стойкостью к термической и термо-окислительной деструкции. Температура 10%-ой потери массы ( $T_{10\%}$ ) для сшитых полиимидов составляет 515–523°C и 520–527°C в атмосфере инертного газа и на воздухе, соответственно.

Второй раздел посвящен получению и исследованию свойств олигоимидов, содержащих в одной молекуле пропаргильные и



фталонитрильные группы. До постановки работы из литературы было известно, что отвержденные фталонитрильные связующие (ФН) обладают рекордными показателями по теплостойкости, огнестойкости и термической стабильности и широко используются в качестве матриц для ПКМ. Однако они имеют существенный недостаток: для полного отверждения ФН смол необходима длительная высокотемпературная обработка (380°C). Кроме того, для инициирования отверждения ФН необходимо введение внешнего активатора – низкомолекулярного ароматического амина или спирта. Так как такие низкомолекулярные добавки в ходе отверждения могут окисляться и/или испаряться, в матрице возможно образование дефектов, приводящих к ухудшению механических свойств ПКМ.

Автором диссертации предложено оригинальное решение этой проблемы: синтезированы олигоимиды (ОИ-ПР-ФН), содержащие в молекуле как фталонитрильные, так и пропаргильные фрагменты. Показано что отверждение в этой системе проходит в две стадии, при этом наблюдается автокаталитический эффект. Промежуточные продукты, образующиеся при отверждении по пропаргильным группам (вероятно, фенольные группы, образующиеся по механизму перегруппировки Кляйзена) катализируют реакцию по нитрильным группам. Вследствие этого, сшивка по нитрильным группам начинается и проходит полностью при существенно более низких температурах (330-350°C) по сравнению с процессом отверждения обычных ФН. Такой механизм изящно доказан диссертантом путем сравнения термограмм ДСК специально синтезированных олигоимидов, содержащих в молекуле только концевые фталонитрильные группы (ОИ-ФН), только боковые пропаргильные группы (ОИ-ПР). Отверждение ОИ-ПР-ФН было исследовано при разных скоростях нагрева. По данным ДСК, обработанным по методам Киссинджера и Озавы, были рассчитаны эффективные значения энергии активации первой и второй стадии реакции. Для второй реакции они оказались близки к энергии активации процесса сшивки фталонитрильных



групп в присутствии ускорителя -гидроксилсодержащей добавки, что согласуется с предложенным механизмом реакции.

Исследовано также реологическое поведение олигомера ОИ-ПР-ФН в температурном диапазоне 170-280°C с использованием реовискозиметра, снабженного ячейкой плоскость-плоскость. ОИ-ПР-ФН обладает широким температурным «технологическим окном» (55°C) – интервалом между температурой размягчения, когда изначально твердый образец олигомера становится сравнительно низковязким расплавом ( $<20 \text{ Па}\cdot\text{с}$ ), и температурой начала процесса отверждения. При температуре 200–220°C, ОИ-ПР-ФН сохраняет низкие значения вязкости в течение 1 часа. При 240°C и 260°C вязкость начинает возрастать спустя 30 минут и 10 минут, соответственно. Из реологических данных можно сделать вывод о возможности переработки ОИ-ПР-ФН через расплав. В этой части работы также приведены данные ТГА, которые показали, что, вопреки некоторым начальным сомнениям, начало 5%-ных потерь массы на воздухе для отвержденных олигомеров ОИ-ПР-ФН наблюдается в области 470°C, а дополнительная выдержка образцов при 380°C увеличивает эту температуру.

Морфология отвержденного образца ОИ-ПР-ФН отвержденного при 380°C, в диссертации исследована методом СЭМ. Как показал анализ микрофотографий, поверхность скола образца является гладкой, на ней отсутствуют пустоты. Это свидетельствует о том, что в ходе термической сшивки не происходит выделения газообразных продуктов, которые могли бы привести к образованию пустот в сшитом полимере.

Третий раздел «Обсуждения результатов» посвящен синтезу и исследованию новой серии диимидов с концевыми пропаргиловыми группами. Для этой цели был синтезирован 4-аминофенилпропаргиловый эфир (4-АПР), который использовали как ограничитель цепи. Синтез 4-АПР проводили в три стадии из БОК-защищенного п-аминофенола и тозилата пропаргилового спирта. С использованием 4-АПР в сочетании с диангидридом



А, 4,4'-(4,4'-гексафторизопропилидендифеноксидифталевым ангидридом (диангидрид 6OF), диангидридом 5-метил-1,3-фенилен-бис-4-оксифталевой кислоты (диангидрид МР), диангидридом 3,3,4,4-тетракарбоксидифенилоксида (диангидрид ДФО) и 4,4'-(гексафторизопропилиден)дифталевым ангидридом (диангидрид 6F), были синтезированы новые диимиды. Реакцию проводили в расплаве бензойной кислоты или в уксусной кислоте. Показано, что целевые диимиды хорошо растворимы в толуоле, ацетоне, дихлорметане, и т.д.

Бензойная и уксусная кислоты являются экологически безопасными растворителями и позволяют проводить реакции синтеза амидокислоты и имидизации в одну технологическую стадию. Показана возможность использования для синтеза олигоимидов не только выделенных аминов, но и их БОК-замещенных производных для синтеза диимидов. Это является интересной находкой это позволяет уменьшить количество стадий синтеза мономера и упростить методику. Все продукты были охарактеризованы методами  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  – ЯМР и ИК – спектроскопии.

Термические характеристики синтезированных диимидов с концевыми пропаргильными группами и фазовая морфология исследованы методами ДСК, ТГА, ШУРР. Проведена оценка значений экзотермического эффекта отверждения в расчете на моль олигоимида, которые зависят от молекулярной массы и составляют 330-420 кДж/кг. В зависимости от химического строения олигоимиды имеют аморфную или кристаллическую структуру с температурами плавления от 157 до 179°C.

Для данной серии олигоимидов также проведены реологические исследования. В частности, исследована зависимость комплексной вязкости расплава диимидов от температуры. Почти для всех образцов наблюдается широкое температурное окно в области 160–260°C, в котором сохраняется низкая вязкость (10 Па\*с). Начиная с 260°C вязкость начинает возрастать, что связано с отверждением диимидов по пропаргильным группам по мере



повышения температуры. Таким образом, было показано, что все диимиды этой серии можно перерабатывать через расплав.

По данным ТГА значения температуры 10% потери массы находятся в диапазоне 492 – 499 °С в атмосфере азота и в диапазоне 503 – 510°С на воздухе. Таким образом, образцы демонстрируют высокую стойкость к термической и термо-окислительной деструкции.

Из синтезированных диимидов методом горячего прессования были получены лабораторные образцы углепластика, содержащего 70% углеткани и 30% отвержденного олигомера, которые были исследованы методом динамического механического анализа (ДМА). Для лучших образцов температура стеклования матрицы составляла 370 С. Определены температуры  $\beta$ -релаксационных переходов в отвержденных матрицах. Получен Проанализирована морфология скола полимерного композита 6F-ПП при температуре жидкого азота и исследован методом СЭМ. Поверхность скола является гладкой, на ней отсутствуют пустоты. Это подтверждает, что в ходе отверждения не происходит выделения побочных газообразных продуктов.

Таким образом, синтезированные реакционные диимиды по совокупности свойств являются перспективными кандидатами, для использования в качестве матриц для ПКМ.

Оценивая работу в целом, следует отметить, большой объем проведенных исследований, оригинальность использованных подходов и широкий арсенал использованных инструментальных методов, включающий методы ИК, ЯМР спектроскопии, ГПХ, ДСК, ТГА, ДМА, ШУРР, СЭМ. Автореферат полностью отражает содержание работы. Основные положения, выносимые на защиту, опубликованы в виде научных публикаций – статей в том числе, в высокорейтинговых полимерных журналах, а также представлены на нескольких научных конференциях.



Вместе с тем, диссертационная работа Колесникова Т.И. не лишена недостатков, в числе которых нужно отметить следующее.

1. Приведенный на стр. 25 механизм реакции полимеризации по хромоновой группе не дает возможности для образования сшитых структур. Автору следовало привести механизм (пусть даже предполагаемый) сшивки, а не ограничиваться указанием на то, что сшивка является сложным процессом.

2. На стр. 85 название соединения ДНП (5-(2-пропин-1-илокси)-бензол-1,3-динитрил) неверно. В этом соединении нет нитрильных групп. Речь идет не о динитрильном, а о динитро-производном, формула которого приведена рис. 50 вместе с  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  ЯМР-спектрами этого соединения.

3. На стр. 96 автор указывает, что значения модуля Юнга для образцов ОИ 9-10 и ПИ 9-10 после сшивки составили 1,7 МПа. Эта величина слишком мала и вообще не характерна для сшитых образцов, даже если автор ошибся в размерности.

Приведенные замечания не умаляют достоинства работы. Работа представляет собой законченное научное исследование, в котором решена серьезная техническая задача: разработаны новые высокотемпературные реакционные олигоимиды с пропаргилловыми группами, сочетающие высокую технологичность переработки (через расплав) без выделения летучих, с высокими термическими свойствами. Исследование выполнено на высоком теоретическом экспериментальном уровне. Полученные результаты, несомненно, имеют высокую научную и практическую значимость. Они могут быть рекомендованы использованию в научно-исследовательских институтах, активно работающих по направлениям «Высокомолекулярные соединения» и «Полимерные композиционные материалы»: МГУ им. М.В. Ломоносова, ИНЭОС РАН им. А.Н. Несмеянова, ИВС РАН (С.-Петербург) РХТУ им. Д.И. Менделеева, ИПФХ РАН (Черноголовка), ВИАМ, АО ЦНИИСМ, и других организациях химического профиля).



Диссертация соответствует паспорту специальности 1.4.7 – «Высокомолекулярные соединения». Результаты проведенного исследования соответствуют пунктам 2, 3, 6, 7 и 9 паспорта специальности.

Таким образом, 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).

Ведущий научный сотрудник Лаборатории полимерных наноматериалов и композиций для оптических сред ИВС РАН, доктор химических наук (02.00.06 – высокомолекулярные соединения)



/Гойхман Михаил Яковлевич/

Тел. +7-812-3235025

E-mail: goikhman@hq.macro.ru

Подпись Гойхмана Михаила Яковлевича заверяю:

Ученый секретарь ИВС РАН

Кандидат химических наук



/Скуркис Юлия Олеговна/

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук (ИВС РАН)

Адрес: 199004, г. Санкт-Петербург, В.О. Большой пр., д. 31

Тел.: +7(812) 323-7407

E-mail: imc@hq.macro.ru

Web-site: www.macro.ru

01.11.2022