

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 «24» ноября 2022 г. № 14

О присуждении Колесникову Тимофею Игоревичу, гражданину РФ, ученой степени кандидата химических наук.

Диссертация «Новые реакционные олигоимиды с пропаргильными группами» по специальности 1.4.7 – «Высокомолекулярные соединения» принята к защите 22 сентября 2022 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).

Соискатель Колесников Тимофей Игоревич 03.02.1996 г.р. В 2019 г. окончил Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «МИРЭА - Российский технологический университет», г. Москва. С 2019 по 2022 г проходил обучение в аспирантуре в ИСПМ РАН по специальности 1.4.7 – «Высокомолекулярные соединения». Кандидатский минимум был сдан в 2020-2022 годах. Работает в должности младшего научного сотрудника в Лаборатории термостойких термопластов ИСПМ РАН.

Диссертационная работа выполнена в Лаборатории термостойких термопластов ИСПМ РАН, была рекомендована к защите на заседании Ученого совета ИСПМ РАН 27 июня 2022 г, протокол № 10.

Научный руководитель – доктор химических наук, профессор, **Кузнецов Александр Алексеевич**, главный научный сотрудник, руководитель Лаборатории термостойких термопластов ИСПМ РАН.

**Официальные оппоненты:**

**Хотина Ирина Анатольевна**, доктор химических наук, ведущий

научный сотрудник Лаборатории стереохимии сорбционных процессов ФГБУН Института элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН (ИНЭОС РАН), г. Москва;

**Кепман Алексей Валерьевич**, кандидат химических наук, ведущий научный сотрудник, заведующий Лабораторией химии и технологии композиционных материалов Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова (МГУ), г. Москва.

Официальные оппоненты дали положительные отзывы на диссертацию.

**Ведущая организация:**

Ведущая организация Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Институт высокомолекулярных соединений РАН» в своем положительном отзыве, составленном д.х.н., ведущим научным сотрудником Лаборатории полимерных наноматериалов и композиций для оптических сред Гойхманом Михаилом Яковлевичем, и утвержденном директором ФГБУН «ИВС РАН», д.х.н. Якиманским Александром Вадимовичем, отмечает, что диссертационная работа Колесникова Т.И. представляет собой законченное научное исследование, в котором решена серьезная техническая задача: разработаны новые высокотемпературные реакционные олигоимиды с пропаргильными 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.

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.

Оценивая работу в целом, ведущая организация отмечает 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.

В отзыве ведущей организации высказаны следующие замечания:

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.

Диссертация Колесникова Т.И. 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. N~ 842, а ее автор, Колесников Тимофей Игоревич, заслуживает присвоения ученой степени кандидата химических наук по научной специальности 1.4.7 - высокомолекулярные соединения (химические науки).

На автореферат диссертации поступили положительные отзывы:

1. Отзыв д.х.н., доцента, заместителя директора по научной работе ФГБУН Байкальского института природопользования СО РАН Бурдуковского Виталия Федоровича и к.х.н., старшего научного сотрудника Лаборатории химии полимеров ФГБУН Байкальского института природопользования СО РАН Холхоева Бато Чингисовича положительный. Содержит вопрос к диссертанту:

- В разделе 2 (стр. 12) автор отмечает, что фталонитрильные группы ОИ-ФН не полимеризуются, в то время как при одновременном присутствии пропаргильных и фталонитрильных групп (ОИ-ПР-ФН) последние подвергаются сшивке. Каким образом присутствие пропаргильных групп влияет на полимеризацию фталонитрильных групп?

2. Отзыв д.х.н., профессора, профессора кафедры «Аналитической, физической химии и физико-химии полимеров» Волгоградского государственного технического университета Орлинсона Бориса Семеновича положительный. Содержит ряд замечаний:

- Учитывая низкую интенсивность сигналов в области 3288 и 2115 см<sup>-1</sup> в ИК-спектрах трудно судить о полной конверсии по пропаргильным группам;

- Учитывая, что многое сделано впервые, вероятны заявки на патентование, которых пока нет.

3. Отзыв д.х.н., ведущего научного сотрудника ФГБУН «Института

органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН» Яроша Александра Абрамовича положительный. Существенных замечаний по автореферату не содержит, однако отмечается, что встречаются отдельные опечатки и неудачные словосочетания, не снижающие общего благоприятного впечатления.

4. Отзыв к.х.н., старшего научного сотрудника, заведующего лабораторией высокомолекулярных соединений ФГБУН «Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН» Сапожникова Дмитрия Александровича положительный. Содержит одно замечание:

- В автореферате отсутствует какая-либо информация о синтезе нового 5-(2-пропин-1-илокси) бензол-1,3-диамина, используемого в дальнейшем для получения пропаргилсодержащих соединений. В то же время его синтез фигурирует в основном из положений и выводах.

5. Отзыв д.х.н., профессора кафедры «Органической и аналитической химии» Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Ярославский государственный технический университет» Плахтинского Владимира Владимировича положительный. Содержит ряд замечаний и пожеланий:

- В автореферате на стр. 11. на рис 3. отсутствуют номера образцов исходного и обработанного в термопрессе полиимидов.

- Автор неоднократно указывает, что при выполнении диссертационной работы для установления строения синтезированных соединений им были использованы методы  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  ЯМР и ИК спектроскопии. Примеры ИК спектров в автореферате есть, а примеров спектров ЯМР, подтверждающих структуру впервые полученных соединений, нет.

- Соискатель в автореферате указывает, что впервые им был получен мономер - 5-(2-пропин-1-илокси)бензол-1,3-диамин, а также серии новых олигоимидов и диимидов, в связи с чем, хотелось бы видеть патенты РФ, подтверждающие новизну синтезированных соединений и методов их синтеза, а также приоритет автора в этой области.

- В автореферате встречается незначительное количество опечаток.

6. Отзыв д.х.н., профессора, заведующего лабораторией синтеза гетероциклических полимеров ФГБУН «Институт элементоорганических

соединений им. А.Н. Несмеянова РАН» Пономарева Игоря Игоревича положительный. Содержит ряд замечаний:

- В работе не хватает данных физико-механических испытаний отвержденных материалов и ПКМ на их основе.

- Обсуждаемые автором механизмы отверждения олигомеров как по пропаргильным, так и фталодинитрильным группам, с образованием циклов, вероятно, более сложен, чем это представлено в работе. Только данных, полученных методом ИК-спектроскопии недостаточно для установления точного механизма реакции.

Соискатель Колесников Тимофей Игоревич имеет 4 опубликованные работы, в том числе по теме диссертации – 4, из которых в рецензируемых научных журналах, индексируемых в базах данных Web of Science и Scopus, в которых подробно изложены основные положения и содержание проведенных теоретических и экспериментальных исследований, опубликовано 4 работы. Результаты работы были представлены в виде докладов на 13 всероссийских и международных конференциях и опубликованы в виде тезисов.

**Наиболее значимые работы по теме диссертации:**

1. New imide-based thermosets with propargyl ether groups for high temperature composite application / **T. I. Kolesnikov**, A. M. Orlova, F. V. Drozdov [and all] // Polymer. – 2022. – Т. 254. – С. 125038. (WoS, IF = 4.43).

2. Novel Polyetherimides Based on 5-Methyl-1,3-phenylene-bis-4-oxophthalic Acid Dianhydride: Synthesis and Physicochemical Properties / A. M. Orlova, A. Y. Tsegelskaya, **T. I. Kolesnikov** [and all] // Polymer Science - Series B. – 2022. – Т. 64. – № 1. – С. 17-25. (WoS, IF = 1.05).

3. Dual-curing propargyl-phthalonitrile imide-based thermoset: Synthesis, characterization and curing behavior / **T. I. Kolesnikov**, A. M. Orlova, A. Y. Tsegelskaya [and all] // European Polymer Journal. – 2021. – Т. 161. – С. 110865. (WoS, IF = 4.598).

4. Synthesis and study of the properties of thermoset oligoimides with propargyl fragment / **T. I. Kolesnikov**, A. Y. Tsegelskaya, M. D. Dutov [and all] // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. – IOP Publishing, 2019. – Т. 525. – С. 012022. (WoS).

**Выбор официальных оппонентов и ведущей организации** обосновывается компетентностью ученых-экспертов и наличием у них научных публикаций в области синтеза и исследования физико-химических свойств термостойких полимеров и связующих для полимерных композиционных материалов.

Диссертационная работа Колесникова Тимофея Игоревича посвящена разработке новых олигоимидных связующих, содержащих термореактивные пропаргильные группы. Полученные в данной работе пре-полимеры обладают хорошей растворимостью в органических растворителях и отличной перерабатываемостью через расплав. После термической обработки происходит сшивка пропаргильных групп и образование сетчатого полимера. Установлено, что в ходе отверждения не происходит выделения газообразных продуктов. После отверждения полимеры демонстрируют высокую термическую стабильность и теплостойкость, химическую стойкость и хорошие механические свойства. Кроме того в работе за счет регулирования молекулярной массы была решена важная проблема в использовании пропаргильных связующих – снижение экзотермического эффекта реакции отверждения в расчете на килограмм связующего. Разработанные термореактивные смолы имеют потенциал коммерческого применения в качестве термостойкой полимерной матрицы для композиционных материалов.

**Актуальность темы** обусловлена тем, что существующие на сегодняшний день олигоимидные связующие обладают существенными недостатками. Олигоимиды, содержащие фенилэтильные группы, требуют использования дорогих труднодоступных катализаторов, при этом отверждение протекает при высоких температурах (350 °С). Ацетиленовые группы, напротив, сшиваются при низких температурах, и у таких связующих отсутствует температурное “технологическое окно”. В ходе сшивки норборненовых групп происходит выделение газообразного циклопентадиена, приводящего к образованию пор в шитом материале. Малеимидные, бензоксазиновые, бензоциклобутеновые связующие обладают недостаточной термической стабильностью. Для отверждения олигоимидов с фталонитрильными группами необходимо использование отверждающих добавок. Поэтому актуальной

является задача по разработке новых связующих, способных к сшивке при умеренных температурах, полученных из недорогих, коммерчески доступных реагентов, обладающих широким «технологическим окном» и высокой термической стабильностью после отверждения.

**Цель диссертационной работы** Колесникова Г.И. заключается в синтезе новых олигоимидов, содержащих пропаргильные группы, с возможностью использования в качестве полимерной матрицы для ПКМ. Разработанные олигомеры должны обладать хорошей растворимостью в органических растворителях, термопластичностью, низкой вязкостью расплава, широким температурным «технологическим окном» и способностью к отверждению без выделения побочных продуктов. Отвержденный полимер должен иметь высокую термическую и химическую стабильность, хорошие механические свойства.

**Научная новизна полученных результатов.** Впервые был получен новый бифункциональный мономер – 5-(2-пропин-1-илокси) бензол-1,3-диамин (ДАП). На основе нового мономера была синтезирована серия олигоимидов, содержащих пропаргильные группы, распределенные внутри цепи. После термической сшивки по пропаргильным группам полимеры обладают высокой термической стабильностью ( $T_{10\%} = 525$  °C).

Кроме этого, с использованием нового мономера впервые синтезирован термопластичный олигоимид, содержащий в своей структуре как пропаргильные, так и фталонитрильные группы. Введение пропаргильных групп позволяет ускорить процесс сшивки фталонитрильных групп, которые обычно требуют введения активирующих добавок. Методами ДСК и ИК-спектроскопии было показано ускорение реакции сшивки фталонитрильных групп в присутствии пропаргильных. Проведен кинетический анализ двух стадий отверждения. Данный олигомер обладает хорошей растворимостью в легколетучих органических растворителях и низкой вязкостью расплава. После термической сшивки конечные полиимиды показали высокую температуру стеклования и термическую стабильность.

Также впервые синтезирован ряд ароматических диимидов с концевыми пропаргильными группами для использования в качестве связующих для ПКМ.



С целью введения концевой пропаргильной группы был синтезирован 4-аминофенилпропаргильный эфир (4-АПР). Полученные диимиды также продемонстрировали хорошую перерабатываемость и высокую термическую стабильность.

**Практическая значимость работы:** Разработанные в данной работе олигоимиды с пропаргильными группами имеют потенциал использования в качестве высокотемпературных матриц для ПКМ.

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

1. В работе были получены полимеры с узким молекулярно-массовым распределением. Как этого удалось добиться?
2. Какая термоокислительная стойкость полученных в работе олигоимидов в сравнении с другими, известными ранее?
3. Какие композитные материалы были получены и как исследованы их механические свойства.
4. Почему для исследования характеристик матрицы был использован микропластик, а не пластинки?

Соискатель Колесников Т.И. согласился с высказанными замечаниями, ответил на задаваемые ему в ходе заседания вопросы и привел собственную аргументацию:

1. На первом этапе были получены дифункциональные олигомеры с заданными молекулярными массами, выделены в чистом виде, а затем к ним добавлен монофункциональный амин, что и позволило получить полимеры с таким узким молекулярно-массовым распределением.
2. Температура начала деструкции полученных полимеров сравнима с известными олигоимидами, она довольно высокая. Но специальные исследования этого не проводили. Это отдельная работа по изучению термоокислительной деструкции.
3. В процессе работы были получены демонстрационные образцы ПКМ. На них проводились механические испытания на изгиб. Более детальное исследование механических свойств планируется проводить в дальнейшем.

4. Изначально проводились исследования характеристик матрицы на пластинке, но оказалось проще это сделать при использовании микропластика, возможно это связано с препарированием образцов. Более детально это пока не изучалось.

Исследование Колесникова Т.И. выполнено на высоком научном уровне. Результаты диссертационной работы вносят заметный вклад в развитие науки и технологии в области химии высокомолекулярных соединений, а также полимерных композиционных материалов.

Диссертационный совет считает, что диссертация Колесникова Т.И. полностью соответствует требованиям пп. 9-14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства РФ №842 от 24.09.2013г., предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук. На заседании диссертационного совета, прошедшем 24 ноября 2022 г., принято решение за решение научной задачи, имеющей важное значение для развития области знаний химии высокомолекулярных соединений, присудить Колесникову Тимофею Игоревичу 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

Озерин Александр Никифорович

Ученый секретарь  
диссертационного совета,  
д.х.н.

Борщев Олег Валентинович

24.11.2022 г.

