

ОТЗЫВ
официального оппонента
на диссертацию на соискание ученой степени
кандидата химических наук
Солдатовой Анастасии Евгеньевны
на тему:
«Синтез новых линейных, звездообразных и сильноразветвленных
полиимидов метом высокотемпературной каталитической
поликонденсации»
по специальности
02.00.06 – высокомолекулярные соединения

Ароматические полиимиды являются интереснейшим классом поликонденсационных полимеров. С одной стороны, эти полимеры за счет высокой энергии межцепных взаимодействий обладают высокой термостойкостью и прекрасными механическими свойствами, что позволяет их использовать как конструкционные материалы, с другой стороны, многочисленные синтетические возможности дизайна химической структуры полиимидов (ПИ) позволяют использовать их как функциональные материалы для широкого круга применений. В последние 15-20 лет особенное внимание в синтезе ПИ уделяют новым вариантам молекулярной архитектуры, приводящим к новым функциональным материалам. В работе А. Е. Солдатовой продемонстрированы возможности дизайна структуры ПИ различной топологии, такие как направленное формирование кристаллической фазы, синтез сильноразветвленных и звездообразных конфигураций макромолекулярных цепей. Все эти возможности реализованы автором с помощью одного метода синтеза – высокотемпературной каталитической одностадийной поликонденсации в расплаве бензойной кислоты, метода, запатентованного в РФ и активно развиваемого в ИСПМ РАН. Исследование кинетических особенностей поликонденсации различных диаминов и

диангидридов позволяет управлять процессом синтеза ПИ с различной конфигурацией цепи. В работе А. Е. Солдатовой не только демонстрируются широкие возможности данного метода синтеза ПИ, но и синтезированы и исследованы около 20 новых ПИ с различной архитектурой из коммерчески доступных мономеров, обладающих целым комплексом полезных свойств. Таким образом, это и является основанием для заключения **о новизне и актуальности** работы А. Е. Солдатовой.

Диссертационная работа А. Е. Солдатовой изложена на 174 страницах, включает 83 рисунка, 18 таблиц и список цитируемой литературы из 175 наименований.

Работа построена традиционно и состоит из трех основных глав – литературного обзора, экспериментальной части и обсуждения результатов, а также введения, заключения и выводов.

В разделе **«Введение»** сформулированы актуальность, научная новизна, теоретическая и практическая значимость работы, описываются основные положения, выносимые на защиту.

Обзор литературы представлен на 52-х страницах и состоит из 5 разделов, посвященных синтезу ПИ в целом, а также вопросам синтеза и применения частично-кристаллических ПИ, сильноразветвленных и звездообразных ПИ. В последнем разделе выводов по литературному обзору указаны нерешенные на сегодняшний день проблемы и делается постановка задачи, связывающая все эти разделы воедино через единый для всех объектов метод синтеза.

В **экспериментальной части** дается описание объектов исследования (реагенты и растворители) и методов исследования. Использованные современные методы исследования, такие как ЯМР- и ИК-спектроскопия, гель-проникающая хроматография, ДСК, ТГА, ТМА, широкоугловое рентгеновское рассеяние, и традиционные реологические и механические методы, титрование подтверждают обоснованность полученных результатов и сделанных в

дальнейшем выводов. В этой же главе детально описаны методики синтеза мономеров, олигомеров и полимеров, модельных соединений.

Глава **«Результаты и их обсуждение»** состоит из трех разделов, посвященных синтезу и свойствам полученных ПИ. Каждый из разделов соответствует различной архитектуре синтезированных ПИ: частично-кристаллических ПИ (на основе диамина, содержащего амидную группу, и в связи с этим, называемых полиамидоимидами – ПАИ), сильноразветвленных ПИ (осторожно называемых автором не сверхразветвленными) и звездообразных олигоимидов ОИ (опять же осторожное определение автора – при молекулярной массе более 10 кДа такие вещества часто называют полимерами). Во всех трех случаях автор проходит путь от синтеза низкомолекулярных продуктов (частично-кристаллических ОИ в разделе 3.1, тетраминов в разделе 3.2 и модельных звездообразных соединений в разделе 3.3) до полимеров с широким диапазоном молекулярных масс, оптимизации их синтеза и определения структуры и комплекса их физико-химических свойств.

В разделе **«Заключение»** А. Е. Солдатова делает общие выводы из работы и показывает возможности метода синтеза для получения ПИ всех указанных трех типов. Сделанные А. Е. Солдатовой выводы полностью доказаны и обоснованы.

В ходе работы А. Е. Солдатовой разработана методика синтеза частично-кристаллического ПАИ из коммерчески доступного мономера и проведены исследования структуры, полученного ПАИ и его физико-химических свойств. Разработаны методики синтеза двух новых тетраминов на основе коммерчески доступных реагентов и сильноразветвленных ПИ из них, а также звездообразных ОИ. На основе синтезированных тетраминов получены новые сильноразветвлённые ПИ, содержащие функциональные группы, способные к дальнейшим превращениям. Впервые получены звездообразные ОИ с реакционноспособными концевыми группами и узким молекулярно-массовым распределением (1,1-1,6). Наличие концевых реакционных групп позволяет использовать полученные звездообразные олигомеры для дальнейших

полимераналогичных превращений. Описанные выше результаты составляют **научную новизну** диссертационной работы.

В качестве **практической значимости** показано, что развиваемый в ИСПМ РАН метод высокотемпературной каталитической поликонденсации в расплаве бензойной кислоты является удобным и универсальным подходом для синтеза ПИ различной топологии: линейных, сильноразветвлённых и звездообразных. Данным методом получен полностью ароматический частично кристаллический ПАИ с высокими термомеханическими характеристиками, предложен способ переработки этого полимера в изделие. В результате работы А. Е. Солдатовой подготовлен весомый задел для дальнейшего развития одностадийного метода синтеза как линейных частично кристаллических ПИ, так и ПИ с разветвленной архитектурой цепей: сильноразветвлённых и звездообразных.

Результаты диссертационной работы изложены в 4 статьях, опубликованных в рецензируемых научных журналах, включенных в перечень Минобрнауки РФ и индексируемых WoS. Результаты доложены на российских и международных научных конференциях, что подтверждается апробацией работы на 10 российских и международных конференциях. Автореферат диссертации, изложенный на 25-ти страницах, и публикации полностью отражают содержание диссертации.

Но, конечно, как и ко всякой серьезной работе, к работе А. Е. Солдатовой возникает ряд замечаний, или вопросов, которые не затрагивают принципиальных моментов работы и носят, скорее, дискуссионный характер.

1. Особенности синтеза ПИ очень важны, однако в работе показано слишком мало новых физико-химических свойств синтезированных автором новых ПИ, поэтому не всегда понятно, зачем ПИ такой сложной структуры были синтезированы. В первой части работы ясно, что кристалличность ПИ способствует улучшению их механических свойств. Во второй части работы понятно, что разветвлённость с наличием функциональных групп улучшает их функциональные характеристики. Непонятно, как эти части, кроме метода

синтеза, связаны. Тем не менее, поскольку автору важна была качественная картина, это замечание носит характер пожелания на будущее.

2. Не очень понятны соотношения свойств разветвленных и линейных ПИ. Судя по данным работы, отличия не впечатляющие. Непонятно, почему архитектура цепи мало влияет на свойства полимера.

3. При обсуждении термических свойств ПИ автор делает много допущений (например, стр. 93), обсуждая различия первого и второго сканирования как влияние скорости кристаллизации. Возможны ли эти различия объяснением изменения концентрации остаточного растворителя (бензойной кислоты)?

4. И, наконец, в работе есть опечатки и терминологические неточности, иногда мешающих восприятию работы.

Указанные замечания, ни в коем случае, не снижают высокую оценку работы в целом и не умаляют значимости диссертационного исследования. Диссертация отвечает требованиям ВАК РФ, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук. Работа соответствует критериям п. 9-14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением правительства РФ от 24.09.2013 №842. Содержание диссертации соответствует паспорту специальности 02.00.06 – «Высокомолекулярные соединения» (по химическим наукам), в части 2 (Разработка новых и усовершенствование существующих методов синтеза полимеров и полимерных форм), 9 (Целенаправленная разработка полимерных материалов с новыми функциями и интеллектуальных структур с их применением, обладающих характеристиками, определяющими области их использования в заинтересованных отраслях науки и техники).

Таким образом, соискатель Солдатова Анастасия Евгеньевна заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.06 – «Высокомолекулярные соединения», химические науки.

Официальный оппонент:

доктор химических наук, профессор,
ведущий научный сотрудник лаборатории мембранного газоразделения
Федерального государственного бюджетного учреждения науки
Ордена Трудового Красного Знамени
Института нефтехимического синтеза
им. А.В. Топчиева
Российской академии наук

Алентьев Александр Юрьевич

«13» мая 2020 г.

Контактные данные:

тел.: +7 (495) 6475927(*210); +7(916) 2016855;

e-mail: Alentiev@ips.ac.ru; Alentiev1963@mail.ru

Специальность, по которой официальным оппонентом защищена диссертация:
05.17.18 – Мембраны и мембранные технологии, химические науки

Адрес места работы:

119991, Москва, ГСП-1, Ленинский проспект, дом 29

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки

Ордена Трудового Красного Знамени Института нефтехимического синтеза

им. А.В. Топчиева Российской академии наук

Тел. +7(495) 954-42-67 ; e-mail: tips@ips.ac.ru

Подпись д.х.н., профессора Александра Юрьевича Алентьева заверяю:

Заместитель директора

Института нефтехимического синтеза

Российской академии наук

к.х.н.



С.В. Антонов

«13» мая 2020 г.