

ОТЗЫВ

Официального оппонента на диссертационную работу Солдатовой Анастасии Евгеньевны на тему: «Синтез новых линейных, звездообразных и сильноразветвленных полиимидов методом высокотемпературной каталитической поликонденсации», представленную на соискание степени кандидата химических наук» по специальности 02.00.06 – «Высокомолекулярные соединения».

Диссертационная работа Солдатовой А.Е. посвящена синтезу линейных полиимидов с частично кристаллической структурой и полиимидов сильноразветвлённой структуры и звездообразной структуры с использованием метода высокотемпературной каталитической поликонденсации в расплаве бензойной кислоты. Этот метод был предложен ранее сотрудниками ИСПМ РАН, он успешно развивается и имеет ряд преимуществ по сравнению с традиционным двухстадийным методом.

Научная новизна диссертационной работы Солдатовой А.Е. заключается в том, что впервые с применением метода высокотемпературной каталитической одностадийной поликонденсации в расплаве бензойной кислоты получен новый олигоамидоимид, на основе мономеров 4,4'-(4,4'-изопропилидендифенокси)бис(фталевого ангидрида) и 4,4'-диаминобензанилида. Из полученного олигоимида в результате переработки образуется термопластичный частично кристаллический полиамидоимид с высокими термическими характеристиками ($T_g = 250$ °С, $T_m = 360-370$ °С, $T_{5d} = 465$ °С) и возможностью переработки в объёмные изделия через расплав.

- Получены новые ароматические тетраамины, с использованием прямой конденсации 3,5-диаминобензойной кислоты, с заблокированными ди-трет-бутилдикарбонатом аминогруппами, с ароматическими диаминами в присутствии конденсирующей системы трифенилфосфит/пиридин.

На основе тетрааминов, в том числе полученных в данной работе, синтезирована серия новых сильноразветвлённых полиимидов с концевыми аминогруппами, по которым возможна дальнейшая модификация.

- Получены звездообразные олигоимида с реакционноспособными концевыми группами и узким молекулярно-массовым распределением (1,1-1,6),

при этом использование методики ВКП БК впервые позволило реализовать классическую схему получения полимерных звёзд - B_n+AB' . Средняя длина лучей контролируется мольным соотношением $B_n:AB$.

- Впервые получены звездообразные трёхлучевые олигоимида по схеме «прививка к» ядру и показана возможность проведения полимераналогичных превращений по концевым группам

Практическая значимость работы

Показано, что для синтеза всех трёх типов синтезированных целевых продуктов, различающихся топологической структурой и наличием концевых групп может быть использован один и тот же подход, а именно метод высокотемпературной одностадийной каталитической поликонденсации в расплаве бензойной кислоты, который является универсальным, технологически простым, и эффективным по сравнению с традиционными методами. Кроме того, предложенный метод получения частично кристаллического полиамидоимида базируется на использовании коммерчески доступных мономеров.

Структура диссертационной работы

Диссертация изложена на 174 стр., включает 18 таблиц, 83 рисунка и 4 формул. Она состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, результатов и их обсуждения, заключения, выводов, списка использованной литературы, включающего 175 наименований и приложения.

Во введении изложена мотивация постановки работы, цель, этапы достижения цели, сформулирована научная новизна, практическая значимость, приведены положения, выносимые на защиту.

Раздел 1. Литературный обзор посвящен анализу данных, относящихся к описанию трех различных направлений исследования. Данные по частично кристаллическим полиимидам сравнительно немногочисленны. Во второй и третьей части обзора показано, что разветвленные, в том числе звездообразные полиимида, в настоящее время активно используются для создания функциональных материалов.

Более трети использованной литературы относится к работам за последние 10 лет. Обзор заканчивается кратким заключением и формулированием задачи

диссертационного исследования.

Раздел 2 Экспериментальная часть содержит характеристики исходных веществ, описание методик синтеза промежуточных соединений, мономеров и полимеров, а также методы анализа. Автором использованы спектроскопия ^1H и ^{13}C ЯМР; ИК-спектроскопия. Молекулярные массы и ММР определены с помощью ГПХ. Выполнены термогравиметрические исследования, ДСК-исследования, термомеханический анализ, изучены реологические свойства. Проведен анализ образцов методом широкоугольного рентгеновского рассеяния. Исследованы механические свойства отлитых пленок полиимида. Кроме того, использован химический метод определения содержания аминогрупп.

Все эксперименты выполнены на высоком уровне и содержит несколько интересных методических находок, что положительно характеризует диссертанта.

В разделе 3 Обсуждение результатов изложено основное содержание диссертации, при этом диссертантом последовательно достигнуты цели, поставленные в работе.

1. По первому направлению, для синтеза линейных частично кристаллических полиимидов, как и в дальнейшем разветвленных полиимидов, был использован метод высокотемпературной каталитической поликонденсации в расплаве бензойной кислоты (ВКП БК).

Целью данного направления был синтез тепло- и термостойких полиамидоимидов, способных к образованию кристаллической фазы с температурой плавления $T_m = 330-370$ °С. Такие значения температуры плавления связаны с необходимостью сочетать максимально возможную теплостойкость с перерабатываемостью на обычном оборудовании для переработки термопластов.

В результате анализа литературных данных в качестве сомономеров были взяты 4,4'-диаминобензанилид (ДАБ) и 4,4'-(4,4'-изопропилидендифенокси)-бис(фталевый ангидрид) (Диангидрид А), причем Диангидрид А и Диамин ДАБ коммерчески доступны.

При использовании метода ВКП БК в ходе полимеробразующей реакции образуется олигомер ОАИ-I с концевыми реакционноспособными группами. После прессования образца ОАИ-I при температуре 380-390 °С образуется непрозрачная прочная плёнка ПАИ-I. В ходе прессования порошка ОАИ-I происходит

доращивание цепи и имидизация амидокислотных групп, то есть в ходе горячего прессования в расплаве олигомера с реакционными группами ОАИ-I идет дальнейшая поликонденсация с образованием полимера ПАИ-I.

Для сравнения эта же пара мономеров была использована для синтеза ПАИ традиционным двухстадийным методом через образование преполимера полиамидокислоты (ПАК) с дальнейшей химической имидизацией с получением порошкообразного продукта ПАИ-II и термической имидизацией с получением плёнки ПАИ-III.

В результате проведенных физико-химических исследований было определено, что оптимальным методом для синтеза ПАИ из рассмотренных можно считать ВКП БК, так как продукт выделяется в виде реакционноспособного олигомера с высокой степенью кристалличности.

Результатом проведённого исследования по первому направлению является нахождение химического строения ПАИ, удовлетворяющего требованиям по термо- и теплостойкости, образованию кристаллической фазы, доступности мономеров. Также показано, что ВКП БК является удобным методом для получения ПАИ как с точки зрения технологичности, так и с точки зрения достижения заданных термических характеристик полимеров.

2. Вторым направлением работы является получение так называемых "*сильноразветвлённых*" (СР) полиимидов по схеме В4+А2 при мольном соотношении мономеров В4/А2=1. При формировании цепи СР ПИ по этой схеме в каждом присоединённом звене сохраняется в среднем две аминогруппы. Таким образом, можно было получить полимеры с числом аминогрупп групп на макромолекулу $F = 2p$, где p - средняя степень полимеризации. Это чрезвычайно важно для проведения полимераналогичных превращений, прививки лигандов для получения комплексов металлов и полимерных цепей других типов, введения фрагментов с нелинейно-оптическими свойствами.

В этом разделе в качестве мономеров В4 были использованы 1,4-фенилен-бис-(5-окси-1,3-фенилендиамин и полученные в настоящей работе новые тетраамины 9,9'-бис-[4-(3,5-ди-амино-N-3,5-бензамидо)фенилфлуорен] (БДАБФФ) и 4,4'-бис-(3,5-диамино-N-3,5-бензамидо)оксидифенил (БДАБОФ). Данные тетраамины были получены по разработанной автором методике с использованием

коммерчески доступных реагентов: 3,5-диаминобензойной кислоты (ДАБК) и ароматических диаминов.

В качестве мономеров А2 были использованы диангидрид дифенил 6,6'-гексафторпропан 3,3',4,4'-тетракарбоновой кислоты (диангидрид 6F) и 4,4'-(4,4'-изопропилидендифенокси)бис(фталевого ангидрида) (Диангидрид А). Для реакций, проводимых по указанной схеме, при загрузке компонентов возникает опасность гелеобразования. Для того чтобы его исключить, автором применялось медленное (7-10 мин) введение мономера А2 в латентной форме – в виде диэфирдикарбоновой кислоты. Степень ветвления, к сожалению, определить не представлялось возможным вследствие наложения сигналов ароматических протонов и невозможности их разделить в ^1H ЯМР-спектрах.

Таким образом, в данном разделе работы с использованием метода ВКП БК была синтезирована новая серия СР ПИ с концевыми NH_2 -группами и показана способность данных полимеров к полимераналогичным превращениям. Показано, что метод ВКП БК является высокопроизводительным среди методов, применяемых для получения полиимидов сложной топологии.

3. Третьим направлением работы является применение метода высокотемпературной каталитической поликонденсации в расплаве бензойной кислоты для синтеза трёх- и тетралучевых олиго- и полиимидов.

Получаемые макромолекулярные звездообразные системы могут быть использованы в качестве полимерных носителей для функциональных материалов, поскольку содержат на периферии значительное количество реакционно-способных групп. В отличие от сильноразветвлённых полимеров, образующихся в результате неконтролируемого роста цепи, и поэтому имеющими широкое ММР, синтез полимерных звёзд, как правило, можно осуществить с высокой степенью контроля молекулярной структуры.

Синтез звездообразных олигоимидов (ЗОИ) осуществляли по схемам $\text{V}_3 + \text{AB}'$ и $\text{V}_4 + \text{AB}'$, где AB' - 3-аминофеноксифталева кислота (АФФК), V_3 и V_4 – три- и тетраамины, взятые при различном мольном соотношении. При этом увеличение мольного соотношения сомономеров приводило к увеличению длины лучей ЗОИ. В твердом состоянии при комнатной температуре АФФК находится в форме стабильной цвиттер-ионной соли. В условиях синтеза в расплаве БК (140°C)

фтталатный фрагмент АФФК дегидратируется *in situ* с образованием ангидридного фрагмента. В этой форме АФФК превращается в мономер АВ, который способен к автополиконденсации.

Для получения ЗОИ проводилась медленная (от 0,5 до 3 ч в зависимости от соотношения Вп:АФФК) добавление АФФК к раствору разветвляющего мономера в расплаве БК. Медленная загрузка АВ' мономера необходима для поддержания низкой текущей концентрации АФФК в системе с целью подавления реакции гомополиконденсации.

С помощью ^1H ЯМР-спектроскопии было показано, что присоединение АФФК проходит по всем трём аминогруппам. Было выявлено также, что при определенном соотношении сомономеров с оптимальной скоростью добавления сомономера, полученные полиимидные звезды имеют узкое молекулярно-массовое распределение - не выше 1,05 для трехлучевой структуры.

Таким образом автором показана принципиальная возможность синтеза звездообразных олигоимидов с узким молекулярно-массовым распределением методом высокотемпературной поликонденсации в расплаве бензойной кислоты на три- и тетрафункциональных разветвляющих центрах с использованием схемы Вп+АВ'.

Сформулированные в работе выводы соответствуют полученным результатам.

В целом, диссертационная работа Солдатовой А.Е. 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. Результаты диссертационной работы изложены в открытой печати в виде 4 статей в реферируемых отечественных и зарубежных журналах перечня ВАК. Публикации полностью отражают основное содержание диссертации.

Результаты представлены также на 10 международных и всероссийских научных конференциях.

Результаты работы и использованные подходы могут найти применение в учреждениях, занимающихся синтезом, исследованием свойств поликонденсационных полимеров: ИНЭОС им. А.Н.Несмеянова РАН, ИВС РАН, НИЦ "Курчатовский институт" и др.

По работе можно внести следующие комментарии:

- Большим достоинством работы является тщательность ее выполнения и оформления. Проанализированы спектры ЯМР всех мономеров и полимеров на их основе, представленных в хорошем качестве, и проведено убедительное отнесение всех сигналов, где это было возможно. В результате автором сделаны обоснованные выводы о строении полученных полимеров.

- В работе использованы все возможные методы исследования, которые могли бы помочь сделать выводы о строении и свойствах полученных структур.

- Работа написана хорошим языком, ее приятно читать. Рисунки сделаны в очень хорошем качестве. Нигде не наблюдается неточностей и опечаток.

- К замечаниям могу только отнести по моему мнению странное и неконкретное, хотя и красивое название "сильноразветвленные полимеры". Оно, впрочем, никак не является термином, наряду с названием "сверхразветвленные полимеры", и конечно может применяться, но вероятно, в кавычках.

Таким образом диссертационная работа Солдатовой А.Е. представляет собой законченное высококачественное научно-квалификационное исследование, в котором решена важная научно-техническая задача: показано, что метод высокотемпературной каталитической поликонденсации в расплаве бензойной кислоты является удобным и универсальным подходом для синтеза полиимидов различной топологии: линейных, сильноразветвлённых и звездообразных.

По актуальности тематики, научной и практической значимости, достоверности полученных результатов, объему и законченности диссертационная работа удовлетворяет требованиям п. 9-14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства Российской Федерации от 24.09.2013 г. № 842, предъявляемым к диссертационным работам на соискание ученой степени кандидата химических наук. Диссертация соответствует

формуле специальности 02.00.06 – высокомолекулярные соединения. Результаты проведенного исследования соответствуют пунктам 2, 3, 6, 7 и 9 паспорта специальности.

Автор диссертационной работы Солдатова Анастасия Евгеньевна, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальностям 02.00.06 - Высокомолекулярные соединения.

Доктор химических наук, ведущий научный сотрудник лаборатории Стереохимии сорбционных процессов ФГБУН Института элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук

Хотина Ирина Анатольевна

Тел.:(910) 409-41-45

E-mail: khotina@ineos.ac.ru



Подпись вед. науч. сотр. Хотиной Ирины Анатольевны удостоверяю

Зам. директора ИНЭОС РАН

д.х.н..



Серенко О.А..

ФГБУН 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

«12» мая 2020 г.

