

УТВЕРЖДАЮ

ВРИО Директора ИВС РАН

д.х.н. А. В. Якиманский



*А. В. Якиманский*

«13»

мар

2020 г

### ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

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

Диссертация Солдатовой Анастасии Евгеньевны на тему «Синтез новых линейных, звездообразных и сильноразветвленных полиимидов методом высокотемпературной каталитической поликонденсации» посвящена одной из наиболее интересных проблем химии полимеров - синтезу новых полигетероариленов различной топологии. Для решения этой задачи в работе применяется оригинальный подход - использование для получения указанных объектов высокоэффективного метода высокотемпературной каталитической одностадийной поликонденсации в расплаве бензойной кислоты (ВКП БК). Реализация этого универсального, технологически простого, эффективного и экологически чистого метода дала возможность автору синтезировать три типа полимеров заданной молекулярной архитектуры с контролируемым комплексом эксплуатационных свойств: термопластичного частично кристаллического полиамидоимида (ПАИ), сильноразветвлённых ПИ по схеме В4+А2 и полимерных звезд с заданной средней длиной лучей по схемам В3+АВ' и В4+АВ', что, в свою очередь, позволило исследовать особенности



влияния строения полимеров на их термические, механические и реологические свойства.

Необходимо подчеркнуть, что представленная работа направлена на решение двух важнейших вопросов - расширения структурного многообразия ПИ и разработки методологии синтеза, позволяющей максимально удобно и эффективно синтезировать ПИ заданной молекулярной архитектуры. Именно эти нерешенные проблемы определили задачи, поставленные А. Е. Солдатовой в ее диссертационной работе. В качестве основного объекта исследования автором выбраны такие значимые в научном и практическом отношении полимеры, как полиимиды, которые, помимо превосходных базовых свойств – термических и деформационно-прочностных, могут обладать дополнительными функциональными свойствами. В последнее время появился ряд работ, посвященных использованию имидсодержащих полимеров в качестве газоразделительных и первапорационных мембран, нелинейно-оптических материалов, макромолекулярных лигандов, способных к комплексообразованию с соединениями металлов и т.д. В этих работах отмечается, что наряду с указанными достоинствами, полиимиды имеют существенный недостаток - трудность переработки в объемные изделия. Поэтому **актуальность** диссертационной работы А.Е. Солдатовой, посвященной созданию полиимидов, сочетающих способность к переработке в изделия высокопроизводительными методами при сохранении базовых эксплуатационных характеристик, а также разработке высокоэффективных способов их получения не вызывает сомнения.

Предложенный в работе единый универсальный подход, а именно метод высокотемпературной одностадийной каталитической поликонденсации в расплаве бензойной кислоты, базируется на использовании коммерчески доступных мономеров и открывает возможность синтеза линейных, разветвленных и звездообразных полимеров. Это определяет **практическую значимость** диссертационной работы А.Е. Солдатовой.



**Научная новизна** работы заключается в том, что в ней впервые выполнен синтез нового олигоамидоимида, из которого в результате переработки образуется термопластичный частично кристаллический полиамидоимид с высокими термическими характеристиками и возможностью переработки в объемные изделия через расплав. Получены новые ароматические тетраамины, с использованием прямой конденсации 3,5-диаминобензойной кислоты с заблокированными ди-трет-бутилдикарбонатом аминогруппами с ароматическими диаминами. На основе тетрааминов 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). Впервые реализована классическая схема получения полимерных звёзд -  $B_n + AB'$ . В работе впервые получены звездообразные трёхлучевые олигоимида по схеме «прививка к» ядру и показана возможность проведения полимераналогичных превращений по концевым группам

Диссертация А.Е. Солдатовой состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, обсуждения результатов, заключения, выводов и списка литературы, а также приложения.

**Литературный обзор** достаточно подробен, содержит большое количество библиографических ссылок (175 наименований), и суммирует имеющиеся достижения в области синтеза и исследования имидсодержащих полимеров различной архитектуры. В обзоре приведены исчерпывающие сведения о способах синтеза полиимидов и рассмотрены современные требования к материалам на их основе. Значительная часть литературного обзора посвящена применению линейных, сверхразветвленных и звездообразных полиимидов. Особо следует выделить разделы обзора, связанные с вопросами кинетики и механизма процесса образования полиимидов.



**В экспериментальной части** приведены методики синтеза различных полиимидов методом каталитической высокотемпературной поликонденсации в расплаве бензойной кислоты, методики синтеза новых тетрааминов и модельных соединений, а также даны характеристики основных методов исследования, использованных автором.

В связанных между собой главах 3-1 – 3-3, посвященных **обсуждению полученных результатов**, автор подробно останавливается на получении и исследовании свойств полимеров различной архитектуры. В главе 3-1, посвященной использованию метода ВКП БК для синтеза линейных частично кристаллических полиимидов, А. Е. Солдатов, на примере полиимида, синтезированного из 4,4'-диаминобензанилида (ДАБ) и диангирида А убедительно демонстрирует, что наиболее оптимальным методом для синтеза ПАИ можно считать ВКП БК, так как продукт, в этом случае, выделяется в виде реакционноспособного олигомера с высокой степенью кристалличности. В случае двухстадийного метода с химической имидизацией возникают трудности на стадии выделения продукта, а при термической имидизации образуется полимер с низкой степенью кристалличности. Показано, что полученные полимеры удовлетворяют требованиям, предъявляемым к материалам данного класса, по термо- и термостойкости, образованию кристаллической фазы, доступности мономерного сырья, а сам метод ВКП БК является удобным для получения ПАИ с точки зрения технологичности.

В главе 3-2, посвященной использованию метода ВКП БК для синтеза сильноразветвлённых полиимидов, А. Е. Солдатовой была решена задача разработки методологии синтеза термостойких полиимидных носителей, удовлетворяющих следующим требованиям: они должны иметь максимально возможное количество функциональных групп в макромолекуле и синтез их должен быть технологичным. Представленные в этой главе сильноразветвлённые полиимиды были синтезированы с использованием схемы  $B_4+A_2$  при мольном соотношении мономеров  $B_4/A_2=1$ , когда в каждом присоединённом звене сохраняется в среднем две аминогруппы, что дает



возможность получать полимеры с высоким содержанием функциональных аминогрупп, необходимых для проведения химической модификации методом полимераналогичных превращений. Следует отметить, что в качестве мономеров В4 были использованы новые тетраамины 1,4-фенилен-бис-(5-окси-1,3-фенилендиамин) (ТАФБ), N-3,5-бензамидо)фенилфлуорен] (БДАБФФ) и 4,4'-бис-(3,5-диамино-N-3,5-бензамидо)оксидифенил (БДАБОФ), по разработанной в ИСПМ РАН им. Н. С. Ениколопова 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). В результате проведенной работы А. Е. Солдатовой показано, что использование метода ВКП БК при получении разветвлённых полиимидов дает неоспоримые преимущества по сравнению с традиционными методами, поскольку данный метод позволяет проводить процесс при высоких концентрациях исходных мономеров в «мягких» условиях - невысокой температуре синтеза 140 °С и небольшой длительности процесса не более 2 ч. Высокая реакционная способность концевых NH<sub>2</sub>-групп синтезированных полиимидов была подтверждена с помощью модельных реакций, а именно обработкой полимера СР-I уксусным и фталевым ангидридами.

Особый интерес представляют результаты исследований, представленные автором в Главе 3.3, посвященной использованию метода ВКП БК для получения звездообразных полиимидов, синтез которых, как правило, можно осуществить с высокой степенью контроля молекулярной структуры. Синтез полиимидов этого класса был проведен А.Е. Солдатовой по схемам В3+АВ' и В4+АВ', где АВ' - 3-аминофеноксифталева кислота, В3 и В4 - три- и тетраамины. В этом разделе диссертации автором продемонстрирована принципиальная возможность синтеза звездообразных олигоимидов с узким молекулярно-массовым распределением методом



высокотемпературной поликонденсации в расплаве бензойной кислоты на три- и тетрафункциональных разветвляющих центрах, причем средняя длина лучей в таких полимерах контролируется мольным соотношением  $B_n:AB$ .

В целом работа выполнена на базе большого экспериментального материала, на высоком научном уровне. В представленной работе А. Е. Солдатова провела тщательный анализ физико-химических зависимостей при интерпретации научных результатов и выполнила серьезные научные исследования в области полимерной химии. Совокупность результатов, полученных с помощью использованных в работе различных экспериментальных методов, позволила А. Е. Солдатовой сформировать вполне логичное и законченное, на данном этапе, исследование.

В то же время автору следует обратить внимание на следующие вопросы:

1. Автор отмечает (стр. 90), что при получении полимера ПАИ-III двухстадийным методом с термической имидизацией "Для получения пленки ПАИ-III раствор ПАК отливали на подложку, далее проводили термическую имидизацию, после которой получили прозрачную прочную пленку". В то же время при получении этого полимера методом химической циклизации (ПАИ-II) автор проводит этот процесс в растворе - циклизующая смесь добавляется непосредственно в раствор ПАК, что вызывает технологические трудности при выделении полимера. Неясно, почему при получении ПАИ-II автор не воспользовался общепринятым методом твердотельной химической циклизации, при котором пленка ПАК обрабатывается циклизующей смесью. Механические свойства приведены только для ПАИ-I, свойства для ПАИ-II и ПАИ-III в работе отсутствуют.

2. При высокотемпературном синтезе сильноразветвленных полимеров на основе тетрааминов, содержащих амидные группы, возможно протекание реакций переамидирования, которые могут приводить к появлению новых, отличающихся от заявленной, полимерных структур. На сложный состав синтезированных полимеров указывает полимодальный характер хроматограммы полимера СР-I (рис. 61), на которой можно выделить большое



количество пиков. Автору следовало учесть возможность протекания при синтезе сильноразветвленных полимеров побочных реакций.

3. Как видно из таблицы 14, в которой представлены молекулярно-массовые характеристики звездообразного полимера АФФК-ФА-ТАФТ и модельного олигомера АФФК-ФА-Ан, соотношение молекулярных масс этих соединений составляет приблизительно 2:1, хотя, из общих соображений, оно должно составлять 3:1.

Следует отметить, что указанные замечания носят частный характер и не влияют на высокую оценку работы.

В целом работа производит хорошее впечатление, поскольку содержит элементы существенной научной новизны. Необходимо отметить, что используемые автором диссертации современные подходы к исследованию структуры и свойств полимерных материалов обуславливают надежность полученных результатов и правомерность сделанных автором выводов.

Диссертационная работа написана хорошим языком, легко читается. Выводы полностью соответствуют содержанию работы и полученным результатам. Таким образом, можно констатировать, что диссертационная работа Солдатовой Анастасии Евгеньевны представляет собой законченное научное исследование, в ходе которого получены новые важные в фундаментальном и прикладном отношении результаты. Результаты работы могут быть рекомендованы к использованию в научно-исследовательских организациях, ведущих работы по созданию новых материалов (МТУ МИТХТ, РХТУ им. Д. И. Менделеева, МГУ им. М. В. Ломоносова, ИВС РАН, ИНЭОС РАН и др.).

На основании вышеизложенного можно с уверенностью сказать, что диссертация Солдатовой Анастасии Евгеньевны на тему: «Синтез новых линейных, звездообразных и сильноразветвленных полиимидов методом высокотемпературной каталитической поликонденсации», представленная на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.06 – высокомолекулярные соединения соответствует основным



требованиям Положения ВАК (п. 9 Постановления Правительства РФ от 24 сентября 2013 года № 842 «О порядке присуждения ученых степеней»), а соискатель Солдатова Анастасия Евгеньевна заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.06 – высокомолекулярные соединения.

Отзыв заслушан и обсужден на семинаре лаборатории № 14 Полимерных наноматериалов и композиций для оптических сред ИВС РАН «20» марта 2020 года, протокол № 1.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук (ИВС РАН), 199004, г. Санкт-Петербург, В. О. Большой пр. 31

Ведущий научный сотрудник лаборатории № 14 Полимерных наноматериалов и композиций для оптических сред, доктор химических наук

тел.: +7 (812) 323-5025

E-mail: [goikhman@hq.macro.ru](mailto:goikhman@hq.macro.ru)

Гойхман Михаил Яковлевич

*Подпись Гойхмана М. Я. заверяю.*

*Зам. директора ИВС РАН*

*Мед. / С. В. Лафрин*

*05. 2020г.*

