

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА Д 002.085.01
НА БАЗЕ ФЕДЕРАЛЬНОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО БЮДЖЕТНОГО
УЧРЕЖДЕНИЯ НАУКИ ИНСТИТУТ 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 «10» сентября 2020 г. № 3

О присуждении Солдатовой Анастасии Евгеньевне, гражданке РФ, ученой степени кандидата химических наук.

Диссертация «Синтез новых линейных, звездообразных и сильноразветвленных полиимидов методом высокотемпературной каталитической поликонденсации» по специальности 02.00.06 – «Высокомолекулярные соединения» в виде рукописи принята к защите 25 марта 2020 года, протокол № 2, диссертационным советом 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 Солдатова Анастасия Евгеньевна 1992 г.р., в 2015 г окончила федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Московский государственный университет тонких химических технологий имени М. В. Ломоносова» (119571, Москва, Пр-т Вернадского, 86) по специальности «Химическая технология». С 2015 по настоящее время работает в ИСПМ РАН.

Диссертация выполнена в Лаборатории термостойких термопластов ИСПМ РАН.

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

Официальные оппоненты:

Хотина Ирина Анатольевна, доктор химических наук, ведущий научный сотрудник Лаборатории стереохимии сорбционных процессов, ФГБУН Институт элементоорганических соединений имени А. Н. Несмеянова РАН, г. Москва,

Алентьев Александр Юрьевич, доктор химических наук, ведущий научный сотрудник Лаборатории № 29 мембранного газоразделения, ФГБУН Институт нефтехимического синтеза имени А. Н. Топчиева РАН, г. Москва дали положительные отзывы на диссертацию.

Ведущая организация Институт высокомолекулярных соединений РАН в своем положительном отзыве, составленном д.х.н., в.н.с. лаборатории полимерных наноматериалов и композиций для оптических сред Гойхманом Михаилом Яковлевичем, и утвержденном врио директора д.х.н. Якиманским Александром Вадимовичем, отмечает, что диссертационная работа Солдатовой А.Е. посвящена одной из наиболее интересных проблем химии полимеров: синтезу новых полигетероариленов различной топологии. Для решения этой задачи в работе применяется оригинальный подход – использование 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), сильноразветвленных полиимидов по схеме B_4+A_2 и полимерных звезд с заданной средней длиной лучей по схемам B_3+AB' и B_4+AB' , что, в свою очередь, позволило исследовать особенности влияния строения полимеров на их термические, механические и реологические свойства. Кроме того, в отзыве обращается внимание на то, что работа направлена на решение двух важнейших вопросов – расширения структурного многообразия полиимидов и разработки методологии синтеза, позволяющей максимально удобно и эффективно синтезировать полиимиды

заданной молекулярной структуры.

Однако, в отзыве высказаны следующие замечания:

1. Автор отмечает (с.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 полиамидокислоты, что вызывает технологические трудности при выделении полимера. Не ясно, почему при получении ПАИ-II автор не воспользовался общепринятым методом твердотельной химической циклизации, при которой пленка полиамидокислоты 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 табл.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.

Диссертационная работа Солдатовой А.Е. производит хорошее впечатление, поскольку содержит элементы существенной научной новизны. Используемые автором современные подходы к исследованию структуры и свойств полимерных материалов обуславливают надежность полученных результатов и правомерность сделанных автором выводов. Работа написана

хорошим языком, легко читается. Выводы полностью соответствуют содержанию работы и полученным результатам. Диссертационная работа представляет собой законченное научное исследование, в ходе которого получены новые важные в фундаментальном и прикладном отношении результаты.

На автореферат поступило 6 отзывов:

1. Отзыв д.т.н., заместителя начальника Научно-производственного комплекса по научной работе Научно-Исследовательского Центра «Курчатовский институт» - Центрального Научно-Исследовательского Института Конструкционных Материалов «Прометей» Анисимова Андрея Валентиновича положительный.

- Отзыв содержит одно замечание. Замечание касается того, что в актуальности указано, что необходимо разработать методологию синтеза, удовлетворяющую критерию возможности масштабирования, при этом в тексте автореферата никаких критериев не представлено.

2. Отзыв к.х.н., руководителя исследовательской лаборатории ООО «Геосплит» Бузина Павла Владимировича положительный.

- Содержит замечание о том, что из автореферата не совсем понятно, рассматривалась ли автором вероятность (или же факт) образования макроциклических структур при поликонденсации в расплаве бензойной кислоты.

3. Отзыв доцента, д.х.н., заведующего Лабораторией катализа полимеризационных процессов Учреждения Белорусского государственного университета «Научно-исследовательский институт физико-химических проблем» Костюка Сергея Викторовича положительный. Содержит следующее замечание:

- Молекулярно-массовые характеристики синтезированных полиимидов различной топологии были определены методом гелепроникающей хроматографии с использованием полистирольных стандартов. Насколько реальны значения среднечисловых молекулярных масс с учетом сильной разницы в гидродинамическом объеме макромолекул полистирола (стандарта) и полиимидов? Еще большая разница между реальной

молекулярной массой и определенной методом ГПХ с калибровкой по полистирольным стандартам может быть получена в случае разветвленных и звездообразных полимеров.

4. Отзыв д.х.н., профессора кафедры аналитической, физической химии и физико-химии полимеров Волгоградского государственного технического университета Орлинсона Бориса Семеновича положительный, замечаний не содержит.

5. Отзыв д.х.н., профессора, г.н.с., заведующий Лабораторией синтеза гетероциклических полимеров Института элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН Игоря Игоревича Пономарева положительный. Содержит следующие замечания:

- Для оценки степени разветвления структуры в ряде работ применяют анализ методом ЯМР высокого разрешения. Из автореферата не ясно, предпринимались ли автором попытки подтвердить таким образом сверхразветвленную структуру полиимидов, полученных по методу ВЗ+А2.

6. Отзыв к.х.н., заместителя начальника управления научных и технологических проектов, ассистента кафедры технологии пластических масс ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева» Горлова Михаила Владимировича положительный. Содержит следующие замечания:

- Формулировку «Следовательно, данные полимеры не удастся охарактеризовать растворными методами, такими как измерение характеристической вязкости, ЯМР-спектроскопия или ГПХ» следует признать не совсем удачной, так как, во-первых, ЯМР-спектроскопия не является исключительно растворным методом анализа, а, во-вторых, указанный выше по тексту автором перечень растворителей не является исчерпывающим для проведения данных методов анализа.

- По тексту встречаются неточности и орфографические опечатки: в частности, на стр. 6 ошибки в словах «полиамидокисДоты», «...согласно данный ИК-спектроскопии...»

По материалам диссертации А.Е. Солдатовой опубликовано 4 статьи в рецензируемых научных журналах. К моменту защиты по материалам

диссертации опубликован обзор в журнале «Высокомолекулярные соединения. Серия С». Результаты работы представлены на 8 международных и 2 российских научных конференциях.

Наиболее значимые работы по теме диссертации:

1. Солдатова, А. Е. Синтез тетрафункциональных ароматических аминов и звездообразных олигоимидов на их основе по схеме B4+AB / А. Е. Солдатова, А. Ю. Цегельская, Г. К. Семенова, И. Г. Абрамов, А. А. Кузнецов // Известия Академии наук. – 2018. – №. 11. – с. 2152-2154.

2. Kuznetsov, A. A. Synthesis of reactive three-arm star-shaped oligoimides with narrow molecular weight distribution / A. A. Kuznetsov, A. E. Soldatova, R. Yu. Tokmashev, A. Yu. Tsegelskaya, G. K. Semenova A. Kh. Shakhnes, I. G. Abramov // Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry. – 2018. – V. 56. – p. 2004-2009.

3. Soldatova, A. E. One-pot synthesis of semicrystalline polyamide imide based on 4,4'-diaminobenzanilide and 2,2-propylidene-bis(1,4-phenyleneoxy)diphthalic anhydride in molten benzoic acid / A. E. Soldatova, A. Y. Tsegelskaya, G. K. Semenova, T. S. Kurkin, P. V. Dmitryakov, S. I. Belousov, A. A. Kuznetsov // High Performance Polymers. – 2019. – V. 31. – № 1. – p. 63-71.

4. Цегельская, А. Ю. Одностадийный высокотемпературный каталитический синтез звездообразных олигоимидов по схеме (B4+AB') / А. Ю. Цегельская, А. Е. Солдатова, Г. К. Семенова, М. Д. Дутов, И. Г. Абрамов, А. А. Кузнецов // Высокомолекулярные соединения, серия Б. – 2019. – Т. 61. – № 2. – с. 116-122.

Диссертационная работа является продолжением систематических исследований по методу высокотемпературной каталитической поликонденсации, выполняемых в лаборатории №3 Термостойких Термопластов ИСПМ РАН.

Выбор официальных оппонентов и ведущей организации обосновывается компетентностью ученых-экспертов, а также наличием у них научных публикаций в области исследования физико-химических свойств полигетероариленов, в том числе сложной топологии.

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных

соискателем исследований получены **существенные результаты**, обладающие научной новизной, которые заключаются в следующем:

1. Показано, что развиваемый в ИСПИМ РАН метод высокотемпературной каталитической поликонденсации в расплаве бензойной кислоты является удобным и универсальным подходом для синтеза полиимидов различной топологии: линейных, сильноразветвлённых и звездообразных.

2. Указанным методом получен полностью ароматический частично кристаллический полиамидоимид с высокими характеристиками ($T_g = 250$ °С, $T_m = 360-370$ °С, $T_{5d} = 465$ °С, $\chi = 32-66$ %). При использовании метода ВКП БК продукт получен в виде перерабатываемого через расплав олигомера с концевыми реакционноспособными группами.

3. Синтезированы два новых тетрамина на основе коммерчески доступных реагентов, по реакции прямой конденсации производных 3,5-диаминобензойной кислоты с ароматическими диаминами в присутствии конденсирующей системы трифенилфосфит/пиридин.

4. Получены новые сильноразветвлённые полиимиды на основе тетрааминов, в том числе синтезированных в настоящей работе, методом ВКП БК по схеме $B_4 + A_2$, содержащие функциональные группы, способные к дальнейшим превращениям.

5. Впервые получены звездообразные олигоимиды по схеме $B_n + AB'$ с реакционноспособными концевыми группами и узким молекулярно-массовым распределением (1,1-1,6). Средняя длина лучей контролируется мольным соотношением $B_n : AB'$. Наличие концевых реакционных групп позволяет использовать полученные звездообразные олигомеры для дальнейших полимераналогичных превращений.

Теоретическая значимость работы заключается в том, что разработан общий методологический подход к синтезу разнообразных полиимидных структур, основанный на том, что использование бензойной кислоты в качестве растворителя сводит процесс, включающий несколько реакций - образования полиамидокислотных звеньев, их распада и циклизации - к режиму одностадийной необратимой реакции роста цепи, содержащей

имидные циклы и этим методом получены несколько новых не описанных ранее мономеров, олигомеров и полимеров.

Практическая значимость работы. Показано, что для синтеза всех трёх новых типов намеченных в работе целевых продуктов, различающихся топологической структурой, наличием концевых групп может быть использован единый подход, а именно метод высокотемпературной одностадийной каталитической поликонденсации в расплаве бензойной кислоты, который является универсальным, технологически простым, эффективным и экологически чистым по сравнению с традиционными методами. Предложенный метод получения частично кристаллического полиамидоимида базируется на использовании коммерчески доступных мономеров.

Оценка достоверности результатов исследования выявила корректное использование современных физико-химических и физических методов исследования, что обеспечивает достоверность экспериментальных данных и исключает сомнения в правильности и обоснованности выводов диссертанта.

Личный вклад соискателя состоит в непосредственном участии в разработке плана работы, постановке экспериментов по синтезу всех полимеров, олигомеров и тетрааминов, их характеристике методами ДСК, ТМА, ГПХ, интерпретации данных ЯМР-спектроскопии, ИК-спектроскопии, реологических и механических свойств.

Диссертационный совет считает, что диссертация Солдатовой А. Е. соответствует критериям, установленным в п. 9 Положения о порядке присуждения ученых степеней, а именно представляет собой научно-квалификационную работу, в которой содержится решение научной задачи, имеющей значение для развития химии высокомолекулярных соединений. На заседании диссертационного совета, прошедшем 10 сентября 2020 г., принято решение присудить Солдатовой Анастасии Евгеньевне ученую степень кандидата химических наук.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 14 человек, из них 13 докторов наук, участвовавших в заседании,

из 19 человек, входящих в состав, проголосовали: «за» - 14, «против» - нет, недействительных бюллетеней - нет.

Председатель
диссертационного совета
Д 002.085.01, чл.-корр. РАН

Озерин Александр Никифорович

Ученый секретарь
диссертационного совета, к.х.н.

Солодухин Александр Николаевич

11.09.2020 г.