

## ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертацию Б.А. Байминова «Синтез, свойства и применение органорастворимых кардовых полиимидов, полиамидов и полиамидоимидов как покрытий оптических волокон», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.06 – «Высокомолекулярные соединения».

Диссертация Байминова Бато Александровича посвящена разработке новых полимерных материалов для кабелей оптоэлектронной связи. Оптические средства передачи информации имеют большое преимущество перед металлическими кабелями, заключающееся в малом весе и высокой скорости передачи сигнала.

К материалам покрытий кварцевых световодов предъявляются высокие требования: гибкость, прочность, тепло- и термостойкость, высокий показатель преломления, хорошая адгезия к кварцу. В настоящее время в покрытиях используется полипиромеллитимид, который получают нанесением растворимого предшественника - полиамидокислоты с последующей термической имидизацией. У существующего процесса недостатками являются низкая технологичность и недостаточно высокая адгезия покрытия к кварцу. В работе Байминова Б.А. предлагается решение этой проблемы, поэтому тематику работы следует считать безусловно актуальной.

**Целью работы** является синтез и исследование свойств новых термостойких органорастворимых ПИ, ПА и ПАИ различного строения, оценка возможности их применения в качестве первичных высокотермостабильных защитных покрытий оптических световодов и сравнение с известным коммерческим аналогом.

**Научная новизна** полученных в работе результатов вполне очевидна и заключается, в основном, в том, что:

1) Синтезирована представительная серия новых органорастворимых ПИ, ПА и ПАИ, содержащих кардовые, карбоксильные, гексафторизопропилиденные группы, а также атомы Si, F и Cl, и исследованы их свойства. Установлено, что комбинация боковых кардовых и карбоксильных групп в строении ПИ позволяет улучшить адгезию полимера к кварцевому световоду без аппрета, при этом не снижая его тепло- и термостойкость.

2) Впервые показано, что 3,5-диаминобензойная кислота играет роль не только сомономера, но и агента, ускоряющего процесс синтеза ПИ.

**Практическая значимость** полученных Байминовым Б.А. результатов также не вызывает сомнений и заключается в том, что разработан высокотехнологичный метод изготовления термостойких покрытий световодов, имеющий ряд преимуществ перед традиционным способом. Лак для нанесения покрытий синтезируется в одну стадию без выделения и очистки; он не требует специальных условий хранения; необходимая толщина покрытия в 5 мкм и более достигается в результате однократного нанесения; при формировании покрытий не протекают процессы циклизации, сопровождаемые выделением побочного продукта; покрытие не имеет дефектных полиамидокислотных фрагментов.

**Структура диссертации.** Диссертация построена в традиционном формате. Она состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, результатов и обсуждения, заключения и списка литературы, содержащего 209 ссылок. Текст диссертационной работы изложен на 168 страницах, имеется 87 рисунков и 14 таблиц.

**Во Введении** представлена актуальность работы, научная новизна и практическая значимость, сформулирована цель работы и задачи, которые поставлены для ее достижения. Указано, в чем заключался личный вклад автора, перечислены научные конференции, на которых проводилась апробация результатов диссертационной работы, дана информация о публикациях по работе.

В главе 1 «**Литературный обзор**» собрана и проанализирована имеющаяся в литературе основная информация по синтезу, свойствам и областям применения кардовых, галоген-кремний – и карбоксилсодержащих полиимидов, а также ароматических полиамидов и полиамидоимидов. Рассмотрено влияние химического строения на характеристики полимеров. Дана характеристика основных методов синтеза полиимидов – двухстадийного и одностадийного, отмечены преимущества одностадийного синтеза именно для синтеза органорастворимых кардовых полиимидов. Отмечена роль карбоновых кислот как катализаторов синтеза ПИ. Приведена также общая информация о существующей технологии изготовления полиимидных покрытий на световодах с использованием полиамидокислотных лаков с последующей термической имидизацией. Отмечены ее недостатки – недостаточно высокая адгезия покрытия к подложке,

необходимость использования аппретов, вынужденное нанесение покрытий в несколько проходов для набора необходимой толщины, и в целом, низкая технологичность. Литературный обзор логично заканчивается постановкой задач исследования с целью по возможности устранить приведенные выше проблемы. Следует отметить, что обзор очень обстоятельный, содержит много свежей научной информации, написан хорошим языком, читать его было интересно.

В «**Экспериментальной части**», расположенной в конце диссертации, автором представлены методики синтеза и исследования свойств полимеров. Приведены методики очистки использованных растворителей (N-метилпирролидон, м-крезол, нитробензол), вспомогательных веществ, мономеров. Подробно описаны процессы синтеза, изготовления лаков и методики нанесения на световоды полимерных покрытий. Строение синтезированных мономеров, полимеров и промежуточных соединений подтверждено методами ИК- и ЯМР-спектроскопии, элементного анализа.

В главе «**Обсуждение результатов**» содержится несколько разделов, посвященных синтезу сополимеров на основе мономеров разного химического строения: хлорсодержащих, кремнийсодержащих, с гидроксильными и карбоксильными группами.

Весьма интересные результаты получены в разделе, в котором исследованы ПИ на основе хлорсодержащих диаминов, которые имеют низкую реакционную способность из-за стерических затруднений и которые крайне редко применяются для синтеза ПИ. Автор проявил настойчивость и, увеличив продолжительность опыта до 17 часов, получил-таки галогенсодержащие полимеры с пленкообразующими свойствами. Полученные полиимиды, содержащие карбовые и хлорсодержащие фрагменты, интересны не только фактом своего получения с хорошей вязкостью, но и тем, что они, как оказалось, имеют высокую оптическую прозрачность в видимом диапазоне, и это представляет самостоятельную ценность.

Из представленных кремнийсодержащих сополиимидов следует отметить синтез ПИ, содержащих карбовые фрагменты в сочетании с феноксасилиновыми. Эти полимеры получены из синтезированного автором кремнийсодержащего жесткоцепного диангирида. Этот синтез демонстрирует высокую квалификацию диссертанта как специалиста не только в полимерной, но и в органической химии.

Все полученные полимеры охарактеризованы, исследована их растворимость в органических растворителях и измерены физико-механические свойства.

Центральное место в обсуждении результатов отведено разделу, в котором получены полиимиды с функциональными группами в повторяющемся звене, и в частности, содержащие карбоксильные группы. Мотивацией явилось желание повысить адгезию полимерного покрытия к волокну. Эта серия ПИ получена при использовании 3,5-диаминобензойной кислоты (ДАБК) в качестве сомономера. Действительно, показано, что ПИ, содержащие карбоксильные группы, имеют улучшенные адгезионные свойства. К тому же было обнаружено, что при использовании этого мономера процесс синтеза полиимида протекает существенно быстрее. Это дало основание диссертанту говорить о каталитическом эффекте ДАБК. Значительным полезным результатом является тот факт, что для получения ПИ можно использовать N-метилпирролидон, который по ряду свойств удобен для технологии нанесения покрытия.

В работе также синтезированы представительные серии ароматических карбовых сополиамидов и полиамидоимидов с функциональными группами. Некоторые из них проявляют высокую разрывную прочность – до 230 МПа. Полимеры растворимы в N-МП. Для этих серий также получены корреляции «структура – свойство».

Специальный раздел диссертации посвящен изучению оптических свойств ряда синтезированных органорастворимых карбовых полимидов. Как известно, значительное поглощение полипиромеллитимида связано с внутримолекулярным и межмолекулярным переносом заряда, причиной которого является различие электронной плотности на аминном и ангидридном фрагменте цепи. В карбовых полимерах за счет большого объема карбового заместителя и связанного с этим нарушения сопланарности фрагментов нарушено их сопряжение друг с другом и, кроме того, почти устранена возможность образования межмолекулярных комплексов. Вследствие этого поглощение в оптической области существенно снижено. Эти результаты представляют самостоятельный интерес с точки зрения возможности применения не только в световодах, но и в других компонентах.

В разделе 4 приводятся результаты испытаний синтезированных полиимидов в реальной промышленной технологии получения световодов. Выполнен

громадный объем экспериментальной работы, протестированы все синтезированные полиимиды, полиамиды и полиамидоимиды. Из полученного массива данных отобраны перспективные образцы. Дальнейшая оптимизация отобранных рецептур обеспечила нанесение сплошного покрытия на кварцевых световодах толщиной 5 мкм за один проход. Материалы в целом, выдержали жесткие условия испытаний – скорость вытяжки 10 м/мин, температура печи 300-350°C. Использование полиимидов, содержащих карбоксильную группу, показало отличную адгезию и дало возможность исключить из технологического цикла дополнительную операцию нанесения аппретирующего агента и за счет этого повысить степень сохранения адгезии. После отжига световода при 250°C в течение 24 часов некоторые покрытия из синтезированных материалов сохраняют до 95% исходной прочности, при этом показатели оказались намного лучше, чем у импортного аналога (CeramOptec™). Проведенные испытания на гидролитическую устойчивость световодов с покрытиями также показали практически полное сохранение прочностных показателей после выдерживания в воде в течение 14 суток. Это намного превосходит соответствующие характеристики для коммерчески доступных импортных образцов сравнения (CeramOptec™), для которых заметное снижение прочности наблюдается уже через 3 суток хранения в воде.

В целом, диссертация Байминова Б.А. - довольно редкий и удачный пример того, как технический задел, созданный первым поколением полимерной школы ИНЭОС РАН много лет назад и опирающийся на глубокие фундаментальные исследования 1970-1980-х годов, в настоящее время, оказался остро востребован для практики. Этот задел был творчески развит и усилиями диссертанта доведен до своего логического конца –испытаний на промышленном оборудовании.

Результаты диссертационной работы опубликованы в виде 5 научных статей, входящих в базы цитирования WoS, Scopus, РИНЦ, и в 6 тезисах докладов; получены 2 патента России. Выводы, автореферат и публикации полностью отражают содержание диссертационной работы.

**По работе можно сделать следующие замечания:**

1. В нескольких местах диссертации автор, описывая более высокую скорость нарастания вязкости, указывает, что «...в **одностадийном синтезе** 3,5-диаминобензойная кислота является мономером и **катализатором**...». Нам кажется, что это не очень точный термин, так как, во-первых, мономер расходуется в ходе реакции. Во-вторых, одностадийный синтез полиимидов сложный процесс, он включает три основные элементарные реакции, две из которых связаны обратимостью, и катализ обратимой реакции образования ПАК может лишь ускорять достижение состояния равновесия, поэтому, с нашей точки зрения, возрастание общей скорости может быть связано не с самим катализом, а с его следствием - изменением скорости определяющей стадии.

2. В нескольких местах диссертации для полимеров на основе галогенсодержащих мономеров наблюдаются более низкие значения температуры начала деструкции, что автор объясняет наличием дополнительной «поляризации». Если это носит характер предположения, с нашей точки зрения, оно излишне. Либо, если автор в нем уверен, нужна более четкая физико-химическая аргументация.

3. При демонстрации Вейбулловских зависимостей прочности световодов с покрытиями на изгиб часть графиков дана в двойных логарифмических координатах, часть - с равномерной шкалой прочности на оси абсцисс. Так, под рис.48 есть подпись: «прочность в логарифмических координатах», а приведена равномерная шкала прочности. На рис.60,61б,75,76,83 ситуация обратная: дана логарифмическая шкала, но нет соответствующей подписи под рисунком.

Сделанные замечания относятся сугубо к деталям представления работы, а не к ее содержанию, и не влияют на общее отличное впечатление от диссертации.

Диссертация Б.А. Байминова является законченной научно-квалификационной работой, в которой автором предложено решение важной проблемы химии высокомолекулярных соединений: разработан и теоретически обоснован метод получения новых полиимидов, полиамидов и полиамидоимидов для использования в качестве материалов покрытий оптических волокон с улучшенным комплексом технологических и эксплуатационных характеристик.

Подтверждаю, что диссертационное исследование Б.А. Байминова соответствует паспорту специальности 02.00.06 – высокомолекулярные соединения п. 2 «Катализ и механизмы реакций полимеризации, сополимеризации и поликонденсации с применением радикальных, ионных и ионно-координационных инициаторов, их кинетика и динамика. Разработка новых и усовершенствование существующих методов синтеза полимеров и полимерных форм».

Диссертация Б.А. Байминова «Синтез, свойства и применение органорастворимых карбоновых полиимидов, полиамидов и полиамидоимидов как покрытий оптических волокон» полностью соответствует требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям «Положения о порядке присуждения учёных степеней», утверждённого постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24 сентября 2013 г. (пункты 9–14) в редакции с изменениями, утвержденными постановлением Правительства РФ от 21 апреля 2016 г. № 335, а её автор, Байминов Бато Александрович, безусловно, заслуживает присуждения учёной степени кандидата химических наук по специальности 02.00.06 – «Высокомолекулярные соединения».

Официальный оппонент:

Доктор химических наук, проф.  
Заведующий лабораторией термостойких термопластов  
ФГБУН Институт синтетических полимерных материалов  
им. Н.С.Ениколопова РАН (ИСПМ РАН)

КУЗНЕЦОВ Александр Алексеевич,

Контактные данные:  
тел.: +7(495)3325823, e-mail: [kuznetsov@ispm.ru](mailto:kuznetsov@ispm.ru)  
Специальность, по которой официальным оппонентом  
защита докт. диссертация 02.00.06

Адрес места работы:  
117393, г. Москва, ул. Профсоюзная, д.70.

ФГБУН Институт синтетических  
полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН  
тел.: +7(495)332-58-27, +7(495)335-91-00

e-mail: [getmanovaev@ispm.ru](mailto:getmanovaev@ispm.ru)

Подпись проф. Кузнецова Александра Алексеевича подтверждаю:

Ученый секретарь ИСПМ РАН  
к.х.н.Е.В. Гетманова



30.04.2021