

“УТВЕРЖДАЮ”

Врио директора Федерального государственного
бюджетного учреждения науки Института
высокомолекулярных соединений РАН
доктор химических наук



А.В. Якиманский

« 28 » апреля 2021 г.

ОТЗЫВ

ведущей организации на диссертационную работу Байминова Бато Александровича «Синтез, свойства и применение органорастворимых карбовых полиимидов, полиамидов и полиамидоимидов как покрытий оптических волокон», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.06 – высокомолекулярные соединения

В последние годы рост потребности в услугах связи для различных сфер деятельности людей обусловил бурное развитие средств телекоммуникаций во всех цивилизованных странах при использовании волоконно-оптических систем. Отмечается все увеличивающееся применение волоконных световодов (ВС) на основе кварцевого стекла в линиях связи, датчиках физических величин и волоконно-оптических приборах. Однако в процессе эксплуатации ВС из-за высокой хрупкости кварца, образования микротрещин и прочих дефектов на поверхности световодов может происходить их разрушение. Это критически сказывается на их прочности, приводящей к ухудшению работоспособности ВС, например, к увеличению оптических потерь. По этой причине ведется разработка специальных защитных полимерных покрытий и для этих целей используются высокотермостойкие полимеры. К настоящему времени подавляющее большинство высокотемпературных первичных (контактирующих с кварцевым волокном) полимерных покрытий оптических световодов изготавливают в основном из полиимидов (ПИ), а полиамидоимиды (ПАИ) и ароматические полиамиды (ПА) используются крайне редко. Однако изготовление ПИ покрытий световодов сопровождается рядом проблем из-за нестабильности форполимеров полиимидов и неудовлетворительной адгезии

к кварцевому волокну. При этом все возрастающая потребность в новых высокотермостойких органорастворимых полимерах для изготовления первичных защитных покрытий кварцевых световодов, удовлетворяющих комплексу технологических и эксплуатационных параметров, определяет **актуальность** диссертационной работы **Байминова Бато Александровича**, посвященной синтезу органорастворимых кардовых полиимидов, полиамидов и полиамидоимидов, исследованию их свойств и применению как покрытий оптических волокон.

Цель диссертационной работы состояла в разработке методов синтеза новых термостойких органорастворимых ПИ, ПА и ПАИ с варьируемой структурой элементарного звена путем сочетания в нем кардовых и кремнийсодержащих фрагментов, а также боковых гидроксильных, карбоксильных и галогенсодержащих групп, и получению высокотермостабильных защитных покрытий оптических световодов на их основе.

Научная новизна работы определяется тем, что синтезированы новые органорастворимые ПИ, ПА и ПАИ, содержащие 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. Впервые показано, что 3,5-диаминобензойная кислота выступает одновременно в роли мономера и катализатора в одностадийном синтезе ПИ.

Практическая значимость работы определяется тем, что разработан высокотехнологичный метод изготовления термостойких покрытий световодов, имеющий ряд преимуществ перед традиционным способом: полимерный лак 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. Установлено, что синтезированные органорастворимые ПИ, ПА и ПАИ успешно выступают в роли первичных защитных покрытий оптических световодов. Изучена зависимость свойств новых покрытий световодов от строения полимера, его концентрации в формовочном растворе и прочих технологических параметров. Выявлено преимущество новых типов покрытий по влагостойкости, а некоторых и по термической устойчивости, в сравнении с

существующим коммерческим аналогом. Разработанный альтернативный высокотехнологичный способ изготовления высокотермостойких защитных покрытий может быть использован не только для световодов, но и других материалов и изделий.

Результаты работы апробированы на научных Всероссийских и международных конференциях. По материалам диссертации опубликовано 5 статей, 1 обзор в рецензируемых журналах и 10 тезисов докладов конференций, получены 2 патента РФ.

Диссертационная работа состоит из введения, литературного обзора, обсуждения результатов, экспериментальной части, выводов и списка литературы (209 наименований). Работа изложена на 168 страницах, содержит 87 рисунков и 14 таблиц.

Во **Введении** определена актуальность темы диссертации, сформулированы цель и задачи работы, указаны основные научные положения, выносимые на защиту.

В **Обзоре литературы** описаны методы синтеза карбоновых, галоген-, кремний- и карбоксилсодержащих ПИ, а также ароматических ПА, ПАИ и рассмотрена взаимосвязь между строением полимеров и их свойствами. Отмечена роль карбоновых кислот – катализаторов синтеза ПИ. Изложены основные особенности и проблемы при изготовлении высокотермостойких покрытий оптических световодов

В **Экспериментальной части** приведены методики очистки растворителей, вспомогательных веществ, мономеров и синтеза полимеров. Описаны процессы изготовления лаков и формирования покрытий световодов. Представлены методы исследования свойств полимеров и световодов с полимерными покрытиями. Строение синтезированных полимеров подтверждено методами ИК- и ЯМР-спектроскопии, элементного анализа.

Следует отметить, что диссертационная работа **Байминова Б.А.** направлена на решение важной технологической проблемы - разработке термостойких защитных покрытий кварцевых световодов на основе органорастворимых ПИ, ПАИ, ПА.

Большой раздел диссертационной работы посвящен **Обсуждению результатов** выполненных исследований.

В разделе **Синтез и свойства полиимидов** представлены результаты дизайна химической структуры полиимидов для синтеза методом одностадийной высокотемпературной поликонденсации в м-крезоле, путем

введения гексафторпропилиденовых, флуореновых и фталидных групп. Данный подход обеспечил полимерам хорошую растворимость не только в традиционных амидных растворителях, как например, N-метил-2-пирролидоне (N-МП), но и хлороформе (ХЛФ), циклогексаноне (ЦГН) при сохранении высоких термических и механических характеристик (T_c находится на уровне 355 - 375°C, а 10%-ная потеря массы при термодеструкции достигает значения 530 - 580°C).

Для решения проблемы, связанной с необходимостью повышения оптической прозрачности покрытий световодов, диссертантом был синтезирован ряд полиимидов, содержащих фрагменты 2-хлор-1,4-диаминобензола и 2,5-дихлор-1,4-диаминобензола. На основе полученных хлорсодержащих ПИ были получены практически бесцветные пленки с высокими значениями разрывной прочности (85 – 100 МПа) и модуля упругости (1,6 – 2,4 ГПа). T_c от 320 до 350°C и $T_{10\%}$ всех образцов лежат в диапазоне 530 – 565°C.

С целью получения пленок и покрытий с высокими термическими показателями в работе изучено влияние гибкоцепных (олиго)диметилсилоксановых фрагментов и жесткоцепных феноксасилиновых циклов на свойства ПИ. В этой части работы, при синтезе кремнийсодержащих диангидридов тетракарбоновых кислот с феноксасилиновыми циклами диссертант столкнулся с тем, что при протонировании калиевой соли 2,3,7,8-тетракарбоксо-10,10-дифенилфеноксасилина происходит разрыв связей SiC с отщеплением группы Si-Ph₂. Преодолеть эту трудность ему удалось нахождением более мягких условий синтеза (при $T \approx 0^\circ\text{C}$), что позволило получить искомую кремнийсодержащую тетракарбоновую кислоту ТКДФОSi, строение которой было подтверждено результатами ¹H ЯМР-спектроскопии. Ангидридизацию тетракарбоновой кислоты осуществляли термически возгонкой (230-250°C) или химически при перекристаллизации из уксусного ангидрида. Также было обнаружено, что термическая ангидридизация приводит к образованию смеси требуемого диангидрида и диангидрида ДФО. Проведенные исследования по разделению образующейся смеси показали, что существует селективная растворимость кремнийсодержащего диангидрида ТКК в абсолютированном диоксане, что успешно было использовано для его очистки.

Введение в синтезированные ранее полиимиды олигодиметилсилоксановых фрагментов привело к увеличению относительной деформации пленок при разрыве. Плёночные образцы полимеров на основе Si-содержащих диангидридов ТКК характеризовались разрывной прочностью (σ_p) на уровне 90–120 МПа, модулем упругости (E)

1,1–1,5 ГПа и удлинением при разрыве (ϵ_p) - 10 – 15%. Все полученные кремнийсодержащие ПИ были растворимы в ХЛФ, N-МП.

Однако как показали исследования на конкретных объектах световодов, синтезированные растворимые ПИ, обладающие высокими термическими и механическими характеристиками, не формируют покрытия с необходимой адгезией к стеклянной поверхности световода. В связи с этим было продолжено введение в структуру ПИ боковых НО- и НООС-групп. Диссертант руководствовался тем, что введением в структуру ПИ этих групп за счет образования водородных связей с поверхностью кварцевого волокна удастся улучшить адгезионные свойства покрытий к стеклу. Проведенные сравнительные испытания показали, что покрытие из карбоксилсодержащего ПИ, в отличие от гидроксилсодержащего ПИ, обладает необходимой адгезией к световоду без аппрета и проявляет высокую термостабильность. При этом в ходе выполнения работы было установлено, что 3,5-диаминобензойная кислота (ДАБК) выполняет роль не только мономера, но и катализатора одностадийного синтеза ПИ, а высокомолекулярные карбоксилсодержащие ПИ образуются не только в м-крезоле, но и в N-МП. Данный подход позволил сформировать покрытия из полученных растворов ПИ без энерго- и трудозатратных этапов выделения и очистки полимеров.

В разделе **Ароматические полиамиды и полиамидоимиды** диссертант представил синтез ряда карбовых органорастворимых гомо- и сополиамидов, а также гомо- и сополиамидоимидов с целью их апробации в качестве первичных защитных покрытий световодов. Полиамиды, синтезированные низкотемпературной ПК диаминов с дихлорангидридами дикарбоновых кислот, содержащие в цепи различные карбовые группировки и фрагменты 2-хлор-п-фенилендиамина, показали хорошую растворимость в N-МП. Прочностные свойства ПА плёнок ($\sigma_r = 90 - 140$ МПа, $E = 1,0 - 2,4$ ГПа и $\epsilon = 8 - 20\%$) сопоставимы с полиимидными пленками.

Синтез полиамидоимидов с флуореновыми группами осуществляли двухстадийной поликонденсацией в N-МП различных диаминов с дихлорангидридом терефталевой кислоты и диангидридами тетракарбоновых кислот, содержащих простые эфирные и гексафторизопропилиденные группы, или диаминов с хлорформилфталевым ангидридом и последующей химической циклизацией образующихся полиамидокислот. Полученные полимеры были растворимы в N-МП, ДМФА, ДМАА, ДМСО, а полиамидоимиды на основе диангидридов ТКК с гибкими мостиковыми группами (-O-, $>C(CF_3)_2$) были растворимы и в циклогексаноне. Полимеры обладали высокой тепло- и термостойкостью: T_c находятся в диапазоне от 330 до 390°C, а $T_{10\%}$ от 455 до 540°C. В ходе проводимых исследований было

отмечено, что наличие в диаминном фрагменте атомов хлора и фтора приводит к снижению термостойкости полимера (270 и 330°C) по сравнению с кардовыми аналогами (370 – 390°C).

Среди синтезированных полимеров наилучшей оптической прозрачностью обладали пленки полиимидов на основе диангида с гексафторизопропилиденовой группировкой и 2-хлор-парафенилендиамина и сополимер, включающий АФЛ и силоксановый фрагменты, а также пленки гомополимеров полиамидов, содержащие АФЛ или АФТ и фрагмент 2-хлор-пара-фенилендиамина.

Диссертант **Байминов Б. А.** продемонстрировал высокий уровень квалификации как в области органической химии, так и химии высокомолекулярных соединений. В ходе выполнения работы было **синтезировано 19 полиимидов, 5 гомо- и сополиамидов и 6 полиамидоимидов** различного химического строения.

Важной в практическом плане является заключительная часть работы, посвященная получению полимерных покрытий световодов из синтезированных полимеров (ПИ, ПА и ПАИ) и изучению их свойств. Для большинства формируемых покрытий диссертантом были определены оптимальные условия их нанесения: 1) концентрация раствора полимера в N-МП – 15÷20 масс. %; 2) средняя скорость вытяжки ~10±2 м/мин; 3) диаметр вытягиваемого световода – 110±1 мкм; 4) температура в печи – 300÷350°C; 5) диаметр отверстия фильеры – 250 мкм.

В рамках проведенного исследования синтезированных ПИ было установлено, что на их основе можно формировать покрытия световодов. При этом повышение адгезии ПИ покрытия к волокну может быть достигнуто при использовании в качестве аппрета γ -аминопропилтриэтоксисилана. Также было установлено, что введение в структуру ПИ боковых карбоксильных групп позволило улучшить адгезию покрытия к поверхности кварцевого волокна, что исключает необходимость использования аппрета. При тестировании полученных световодов на термическую устойчивость было обнаружено, что они не уступают коммерческому световоду с традиционным ПИ-покрытием (Ceram Optec™) на основе пиромеллитового ангидрида и 4,4'-оксидианилина или п-фенилендиамина. Наиболее термостойкое синтезированное в данной работе ПИ покрытие, на основе сополимера (диангидрид БЗФ-АФЛ-БЗФ-ДАБК), превосходит коммерческий аналог.

Несмотря на то, что термостойкость синтезированных ПА и ПАИ несколько ниже, чем у ПИ, они также успешно выполняют роль высокотермостабильных покрытий световодов без введения аппрета.

Наилучшие результаты среди протестированных образцов имеют ПА (на основе дихлорангидрида дифенилфталиддикарбоновой кислоты и 2-Хлор-1,4-диаминобензола) и ПАИ, при наличии в их структуре гексафторизопропилиденовых и трифторметильных фрагментов.

Диссертантом проведено исследование гидролитической устойчивости покрытий, которое показало, что все разработанные им покрытия превосходят коммерческий аналог по влагостойкости.

Анализ представленных результатов в диссертационной работе свидетельствует, что в ней проделана большая, интересная в научном и важная в практическом плане работа. Предложен подход к получению новых органорастворимых ПИ, ПА и ПАИ, свойства которых можно варьировать путем изменения структуры фрагментов мономерного звена, вводя кардовые, карбоксильные, гексафторизопропилиденовые группы, а также атомы Si, F и Cl. Продемонстрирована перспективность применения синтезированных полимеров в качестве высокотермостойких защитных покрытий световодов. Все исследования выполнены на современном научном уровне, экспериментальные и практические элементы представляются оригинальными и свидетельствуют о высокой квалификации диссертанта. Части работы органично сочетаются и образуют единое исследование, связанное общей целью. Выводы работы сформулированы четко и лаконично. Автореферат и публикации достаточно полно отражают содержание кандидатской диссертации.

По диссертации можно сделать следующие замечания:

1. *Во введении к диссертации указывается, что «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.» В связи с этим возникает вопрос, насколько разработанный в диссертации подход и синтез полимеров связан с коммерческой доступностью используемых в работе мономеров?*
2. *В работе указывается важность адгезии к стеклу у синтезированных полимеров и отмечается, что возникает необходимость удаления покрытий, например, при сплавлении световодов. Однако этому вопросу при использовании полимеров различного химического строения не уделено достаточное внимание.*
3. *В работе проводилось обсуждение молекулярно-массовых характеристик полимеров, синтезированных на основе различных мономеров. При этом при*

обсуждении не учитывались такие характеристики, как низкая основность кардовых и хлорированных диаминов и низкая реакционная способность ряда использованных диангидридов.

4. Данные по термостойкости синтезированных полимеров следовало бы более подробно рассмотреть с позиций их зависимости от структуры мономеров.

Сделанные замечания носят частный характер (или форму пожеланий) и не умаляют научной и практической значимости диссертации. В целом, диссертация **Б. А. Байминова** представляется законченной научно-исследовательской работой, имеющей важное теоретическое и практическое значение. В работе использованы современные методы органической химии и физико-химические методы исследования полимеров и световодов (ИК-, УФ- и ЯМР-спектроскопия, элементный анализ, логарифмическая и динамическая вязкость растворов полимеров, деформационно-прочностные испытания пленок, ТМА анализ, термогравиметрический анализ, метод двухточечного изгиба для оценки прочности световода). Независимо полученные результаты согласуются между собой и хорошо дополняют друг друга.

По теме диссертации опубликовано 2 патента РФ и 6 статей в ведущих международных и российских журналах, рекомендованных ВАК. Представлено 10 докладов на всероссийских и международных научных конференциях. В указанных публикациях полностью отражено содержание диссертации. Результаты и выводы, полученные в диссертации, могут быть рекомендованы для применения в научных лабораториях и научно-производственных организациях: МГУ им. М.В. Ломоносова, ИОХ им. Н.Д. Зелинского РАН, ИСПМ им. Н.С. Ениколопова РАН, РХТУ им. Д.И. Менделеева, МИТХТ им. М.В. Ломоносова, ИВС РАН, «Пермская научно-производственная приборостроительная компания» (ПАО «ПНППК»), ООО «Инновационное предприятие «НЦВО - Фотоника», Институт пластмасс им. Г.С. Петрова и др. Данная диссертационная работа может представлять интерес как для специалистов, работающих в области синтеза высокомолекулярных соединений, так и в научно-исследовательских организациях, ведущих работы по созданию перспективных материалов на основе гетероциклических ароматических соединений.

Представленная диссертация полностью **соответствует** требованиям п.9-14 Положения ВАК «О порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. №

842 и приказа Минобрнауки России от 10 ноября 2017 г. № 109 3, предъявляемым к диссертационным работам на соискание ученой степени кандидата химических наук, полностью соответствует паспорту специальности ВАК 02.00.06- высокомолекулярные соединения, а ее автор, **Байминов Бато Александрович**, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.06 - высокомолекулярные соединения.

Диссертация Б.А. Байминова обсуждена на заседании расширенного семинара Отдела химии полимеров Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук (протокол № 3 от 27 апреля 2021 г).

Доктор химических наук,
главный научный сотрудник
лаборатории синтеза
высокотермостойких полимеров,
Федеральное государственное
бюджетное учреждение науки
Институт высокомолекулярных
соединений Российской академии
наук (ИВС РАН)

Светличный Валентин Михайлович

Адрес:
199004 г. Санкт-Петербург
В.О., Большой проспект, д.31.
ФГБУН ИВС РАН
e-mail: imc@hq.macro.ru
тел. (812)323-74-07

