

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертацию Чучалова Александра Владимировича на тему: «Синтез, свойства и применение карбоксилсодержащих полиимидов на основе 3,5- диаминобензойной кислоты», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.7.-Высокомолекулярные соединения (химические науки).

Ароматические полиимиды (ПИ) являются наиболее представительным классом термостойких полимеров в связи с большим разнообразием вариантов их химического строения. Большая структурная вариативность ПИ пор дает возможность за счет дизайна молекулярной цепи получать материалы, которые помимо термо- и теплостойкости обладают различными специальными свойствами.

Диссертационное исследование А.В. Чучалова посвящено разработке одностадийного метода синтеза высокомолекулярных карбоксилсодержащих гомо- и сополиимидов одностадийной высокотемпературной поликонденсацией различных диангидридов тетракарбоновых кислот, 3,5-диаминобензойной кислоты и прочих диаминов в качестве сомономеров в N-метил-2-пирролидоне и менее токсичном N-бутил-2-пирролидоне без использования катализатора, а также оценке эффекта различной доли 3,5-диаминобензойной кислоты в реакционной смеси на синтез и свойства карбоксилсодержащих полиимидов, а также формируемых *in situ* материалов.

В настоящее время остро стоит вопрос о создании в России производства высокотемпературных полиимидных лаков для электроизоляционных и защитных покрытий, прежде всего, для средств связи, микроэлектроники и оптоэлектроники. Для их производства необходимо разработать простые и надежные способы получения, так как обычные способы по ряду причин не подходят для этого вида продукции. В связи с этим актуальность постановки настоящей диссертационной работы не вызывает сомнения.

Научная новизна работы очевидна. Автором впервые методом одностадийной высокотемпературной полициклоконденсации в растворе без катализатора синтезированы высокомолекулярные органорастворимые гомо- и сополиимиды на основе 3,5-диаминобензойной кислоты. Установлено влияние 3,5-диаминобензойной кислоты на скорость нарастания молекулярной массы полимера. Также предложен новый более безопасный растворитель N-бутил-2-пирролидон для синтеза ПИ.

Теоретическая и практическая значимость

Разработанный автором метод синтеза применим для синтеза высокомолекулярных карбоксилсодержащих ПИ. Данный метод является простым, эффективным, универсальным и масштабируемым. Он позволяет синтезировать полимеры с различными фрагментами в основной и боковых цепях и варьировать степень карбоксилирования. Полученные реакционные растворы в метил-2-пирролидоне можно непосредственно использовать в качестве лаков для нанесения защитных покрытий на кварцевых световодах, а также электроизоляционных покрытий на изделиях микроэлектроники минуя стадии выделения и очистки.

Структура и объем работы Диссертационная работа Чучалова А.В. имеет традиционную структуру: состоит из введения, литературного обзора, обсуждения результатов, экспериментальной части, выводов, списка литературы (228 наименований) и перечня публикаций. Работа изложена на 189 страницах, содержит 75 рисунков и 21 таблицу.

Во **Введении** к диссертации обоснована актуальность, новизна и практическая значимость исследования, поставлены цели и задачи работы. Приведены положения, выносимые на защиту, вклад соискателя, и т.п.

Обзор литературы состоит из 7 разделов. В них приведены общие данные по полиимидам, приведен анализ исследований по кислотному катализу в синтезе полимеров. Далее подробно проанализирована литература по синтезу карбоксилсодержащих полиимидов. Отдельный очень интересный раздел посвящен возможным вариантам химической модификации

карбоксильной группы, в том числе, для получения сшитых полиимидных структур. Наконец, рассмотрены области применения карбоксилсодержащих ПИ. В целом, обзор очень информативен, хорошо структурирован и написан хорошим научным языком.

В части **Обсуждение результатов** приведена основная научная информация, полученная в диссертационном исследовании при проведении экспериментальной работы. Общая логика исследования включала сначала проведение ключевого модельного соединения предложенным методом-одностадийной высокотемпературной полициклоконденсацией диаминов и диангидридов в N-метилпирролидоне. После подтверждения принципиальной применимости предложенного подхода, он был успешно использован автором для синтеза широкой серии гомо-ПИ сополиимидов на основе 3,5-диаминобензойной кислоты (ДАБ). Выбор этого автором именно этого мономера вполне закономерен и связан с важной задачей, поставленной в работе – разработкой рецептуры, которая обеспечивала бы сочетание высокотемпературных свойств конечного ПИ с его высокой адгезией к кварцевому волокну световода. Следует отметить большую трудность данной технической задачи, так как технология нанесения полимерного покрытия на световод предполагает высокую скорость протяжки волокна. Поэтому в наносимом на световод полиимидном лаке необходимо было сочетать сразу несколько параметров, отклонение от которых строго регламентировалось. И эта задача автором была успешно решена.

По ходу исследования необходимо было не только охарактеризовать все полученные материалы, но и направленно оптимизировать их свойства, включая содержание в полимере карбоксильных групп, молекулярную массу, и т.д. При этом был получен громадный массив экспериментальных данных по растворимости, стабильности растворов; были изучены физико-механические, термические свойства (термогравиметрия, термомеханический анализ, и т.п.). Следует отдельно отметить, что автором подтверждена

возможность масштабирования технологии синтеза: получена укрупненная партия лака, содержащая до 2 кг полиимида. Это серьезная заявка возможность на дальнейшее масштабирование технологии.

Большой интерес представляют также полученные в работе данные по использованию синтезированных полиимидов для получения газоразделительных мембран. Этот интерес связан не только с тем, что водородные связи, возникающие из-за присутствия в полимере, естественно, влияют на избыточный свободный объем, а, значит, на проницаемость и селективность газоразделения. Изучение подобных закономерностей особенно важно в том аспекте, что оно проводится на систематических сериях сополимеров, в которых содержание целевого компонента можно плавно изменять. Не менее важный аспект заключается в том, что наличие карбоксильных групп в ПИ предполагает возможность получения физически или химически сшитых пленочных и волоконных мембран. В зависимости от того, какой термообработке подвергнуты полиимидные мембраны, образование трехмерной сетки может происходить как за счет водородных связей, так и за счет декарбоксилирования групп, которое приводит к образованию фенильных свободных радикалов и образованию химических сшивок. Кроме того, обнаруженная в работе для некоторых полиимидных составов крайне низкая газопроницаемость сама по себе предполагает еще одну возможность - применение в качестве газобарьерных покрытий; такие задачи есть в микроэлектронике для некоторых типов устройств.

Весьма интересными являются наблюдения автора за процессом гелирования растворов карбоксилсодержащих полиимидов при хранении. Явление гелирования растворов полиимидов известно давно, но до сих пор его причины и кинетические закономерности остаются во многом не исследованными. Поэтому изучение возможного вклада водородных связей в

этот процесс может дать новую информацию об процессе структурирования подобных систем полимер-растворитель.

В экспериментальной части диссертации приведены методики синтеза и очистки мономеров. Подробно описана базовая методика проведения экспериментов по одностадийному высокотемпературному синтезу в N-метилпирролидоне карбоксилсодержащих ПИ сополиимидов разного состава. Полученные соединения охарактеризованы методами ЯМР-спектроскопии и газожидкостной хроматографии, совмещенной с масс-спектрометрией, ИК-спектроскопии, вискозиметрии, гель-проникающей хроматографии. Описана разработанная методика нанесения защитного полиимидного покрытия на кварцевые световоды и методика проведения испытаний для доказательства хорошей адгезии полимерной оболочки к кварцевому волокну. Приведена также методика получения пленочных газоразделительных мембран и полых волокон и определения их газотранспортных свойств.

Выводы, сделанные в диссертационной работе, вполне адекватны и в полной мере характеризуют её результаты.

Оценивая работу в целом, необходимо прежде всего отметить ее высокий общий научный уровень и широту методологического кругозора диссертанта. Для идентификации мономеров и полимеров использован широкий ряд современных инструментальных методов. Работа носит очевидный междисциплинарный характер, она потребовала от диссертанта знаний и умений не только в полимерной химии, но и в смежных областях

Автореферат соответствует содержанию текста диссертации.

Публикации. По результатам диссертационной работы Чучалова А.В. опубликовано 6 статей в рецензируемых отечественных и международных научных журналах, рекомендованных ВАК РФ; получен 1 патент РФ; представлено 10 устных и стендовых докладов на российских и международных конференциях.

По работе можно сделать следующие замечания:

1. Использование термина «автокатализ» применительно к скорости роста логарифмической вязкости полимеров, содержащих разное количество мономера с карбоксильной группой, по моему мнению, является не вполне удачным. Согласно формулировке «Химической энциклопедии», «автокатализ» имеет определение как эффект ускорения реакции, катализируемое конечным или промежуточным продуктом.
2. Известно, что гелирование растворов полиимидов при хранении наблюдается и для полиимидов, не содержащих карбоксильных групп. Имеются ли доказательства участия именно карбоксильной группы в гелировании раствора (например, сравнение с контрольным опытом для полимера, не содержащего карбоксильную группу)?
3. С чем связан рост деформации на некоторых кривых ТМА начиная от комнатной температуры?
4. Чрезвычайно низкая газопроницаемость ODPA-DABA (табл.2 автореферата) дает основания для использования синтезированных полиимидов в качестве лаков для барьерных защитных покрытий. Предполагается ли такое использование?
5. В таблице 1 (автореферат стр. 12) следовало бы привести полные структурные формулы полимеров, а не только тип повторяющихся звеньев.

Вышеуказанные замечания имеют характер пожеланий и не влияют на общую высокую оценку диссертационной работы Чучалова А.В. Диссертация выполнена на высоком научном и методическом уровне. Полученные результаты представляют интерес для развития производства отечественных высокотемпературных полностью имидизованных полиимидных лаков для защитных покрытий, используемых в микроэлектронной и оптоэлектронной технике. Разработка представляет интерес для научных учреждений и производственных предприятий, работающих в указанных областях, в том числе, ИСПМ РАН им. Н.С. Ениколопова, НИИПИМ им. Г.С. Петрова, и других.

Оценивая диссертационную работу Чучалова А.В. в целом, можно заключить, что по критериям актуальности, научной новизны, практической значимости и содержанию она является законченной научно-квалификационной работой и соответствует паспорту специальности 1.4.7. Высокомолекулярные соединения (химические науки), а именно: п.9. (целенаправленная разработка полимерных материалов с новыми функциями и интеллектуальных структур с их применением, обладающих характеристиками, определяющими области их использования..). Диссертационная работа отвечает требованиям действующего положения ВАК РФ, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук, установленным в п.п. 9-14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства Российской Федерации №842 от 24 сентября 2013 г. в действующей редакции, а ее автор, Чучалов Александр Владимирович, безусловно заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.7. Высокомолекулярные соединения.

Официальный оппонент:

Заведующий лабораторией термостойких термопластов
Доктор химических наук (специальность 02.00.06-высокомолекулярные соединения), профессор.

Телефон: +7 (495) 332-58-23.

Адрес электронной почты: kuznetzov@ispm.ru

Кузнецов Александр Алексеевич

14 мая 2025 г.

Федеральное государственное бюджетное
учреждение науки Институт синтетических полимерных
материалов им. Н.С. Ениколопова РАН (ИСПМ РАН)

Почтовый адрес: 117393, Москва, Профсоюзная улица, 70

Телефон: +7 (495) 332-58-27

Адрес электронной почты: getmanovaev@ispm.ru

Подпись к.х.н. Кузнецова А. А. заверяю,

Ученый секретарь ИСПМ РАН, к.х.н.

Е.В. Гетманова



Е.В. Гетманова

14.05.2025