

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА 24.1.161.02,
СОЗДАННОГО НА БАЗЕ ФЕДЕРАЛЬНОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО
БЮДЖЕТНОГО УЧРЕЖДЕНИЯ НАУКИ ИНСТИТУТА
ЭЛЕМЕНТООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ ИМ. А. Н. НЕСМЕЯНОВА
РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК, ПО ДИССЕРТАЦИИ НА СОИСКАНИЕ
УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ КАНДИДАТА НАУК

аттестационное дело № _____

решение диссертационного совета от 05 июня 2025 г. № 7

О присуждении Чучалову Александру Владимировичу, гражданину Российской Федерации, ученой степени кандидата химических наук.

Диссертация «Синтез, свойства и применение карбоксилсодержащих полиимидов на основе 3,5-диаминобензойной кислоты» по специальности 1.4.7. Высокомолекулярные соединения **принята к защите** 28 марта 2025 г. (протокол № 5) диссертационным советом 24.1.161.02, созданным на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова Российской академии наук, 119334, Москва, ул. Вавилова д. 28 стр. 1, Приказ о создании совета №105/НК от 11.04.2012 г.

Чучалов Александр Владимирович, 23 июня 1993 года рождения, окончил в 2017 г. Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева», по направлению подготовки 18.04.01 «Химическая технология».

В период подготовки и выполнения работы Чучалов А.В. обучался в очной аспирантуре Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева» с 2017 по 2021 год, в настоящее время работает в лаборатории высокомолекулярных соединений в должности младшего научного сотрудника.

Диссертационная работа «Синтез, свойства и применение карбоксилсодержащих полиимидов на основе 3,5-диаминобензойной кислоты»

выполнена Чучаловым Александром Владимировичем в лаборатории высокомолекулярных соединений Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН (ИНЭОС РАН).

Научный руководитель:

кандидат химических наук, заведующий лабораторией высокомолекулярных соединений Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук Сапожников Дмитрий Александрович.

Официальные оппоненты:

Кузнецов Александр Алексеевич – профессор, доктор химических наук, заведующий лабораторией термостойких термопластов Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова Российской академии наук, г. Москва,

Светличный Валентин Михайлович – доктор химических наук, руководитель лаборатории синтеза высокотермостойких полимеров Филиала Федерального государственного бюджетного учреждения «Петербургский институт ядерной физики им. Б.П. Константинова Национального исследовательского центра «Курчатовский институт» - Институт высокомолекулярных соединений, г. Санкт-Петербург

дали положительные отзывы на диссертацию.

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Волгоградский государственный технический университет» (ВолгГТУ), г. Волгоград, в своем положительном отзыве, подписанном и.о. ректора, доктором химических наук, профессором Навроцким А.В., (заключение составлено Новаковым И.А., академиком РАН, доктором химических наук, заведующим кафедрой «Аналитическая, физическая химия и физико-химия полимеров») указала, что диссертационная работа Чучалова А.В. представляет собой завершённую научно-квалификационную работу и имеет существенное значение для химии высокомолекулярных соединений, а **научная новизна, практическая и**

теоретическая значимость работы не вызывает сомнений, так как автором получен ряд новых результатов, имеющих как фундаментальное, так и прикладное значение.

Актуальность работы обусловлена необходимостью создания простого и эффективного метода получения высокомолекулярных карбоксилсодержащих полиимидов различного строения. Данные полимеры обладают комплексом ценных физико-химических свойств, что обуславливает их применение в различных областях, например, в оптике и электронике, в качестве защитных, жаростойких покрытий, а также при создании газоразделительных мембран и прочих высокотехнологичных материалов.

По актуальности, новизне экспериментального материала и достоверности выводов представленная работа полностью соответствует требованиям ВАК РФ к диссертациям на соискание ученой степени кандидата химических наук, установленным в п.п. 9-14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации №842 от 24 сентября 2013 года в действующей редакции, а ее автор, Чучалов Александр Владимирович, несомненно, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальностям 1.4.7. Высокомолекулярные соединения.

Результаты работы Чучалова А.В., содержащие данные о новом методе синтеза карбоксилсодержащих полиимидов, исследовании их свойств и возможностях применения рекомендованы к ознакомлению и использованию следующим организациям: ИХФ РАН, ИПХФ РАН, ИНХС РАН, МГУ им. М.В. Ломоносова, ИСПМ им. Н.С. Ениколопова РАН, РХТУ им. Д.И. Менделеева, МИТХТ им. М.В. Ломоносова, МГТУ им. Н.Э. Баумана, АО «Институт пластмасс» им. Г.С. Петрова, ООО «Эстроком», ООО «Лирсот» и др.

Соискатель имеет 6 статей в рецензируемых научных изданиях и 1 патент РФ, опубликованных по теме диссертации. Диссертационное исследование представлено в 10 тезисах докладов на Всероссийских и международных конференциях. Данные публикации полностью отражают основные положения диссертационного исследования, в диссертации отсутствуют недостоверные сведения об опубликованных соискателем ученой степени работах.

Основные работы:

1. **Chuchalov A.V.**, Bayminov B.A., Folomin A.D., Zabegaeva O.N., Godovikov I.A., Kononova E.G., Kosolapov A.F., Semjonov S.L., Vygodskii Ya.S., Sapozhnikov D.A. Autocatalytic one-step high-temperature synthesis of carboxylated polyimides for in-situ high performance applications // Chemical Engineering Journal. – 2023. – V. 472. – P. 144902.

2. **Чучалов А.В.**, Байминов Б.А., Биличенко Ю.В., Косолапов А.Ф., Семенов С.Л., Кононова Е.Г., Бузин М.И., Чайка Е.М., Афанасьев Е.С., Сапожников Д.А., Выгодский Я.С. Синтез, свойства и применение гомополиимидов на основе 3,5-диаминобензойной кислоты // Доклады РАН. Химия, науки о материалах. – 2021. – Т. 501. – №1. – С. 20-26.

3. **Чучалов А.В.**, Биличенко Ю.В., Байминов Б.А., Косолапов А.Ф., Семенов С.Л., Сапожников Д.А., Выгодский Я.С. Синтез, свойства и применение in situ органорастворимых (со)полиимидов на основе 4, 4'-(4, 4'-изопропилидендифенокси)-бис-(фталевого ангидрида) в качестве покрытий световодов // Фотон-экспресс. – 2021. – Т. 6. – С. 30–31.

4. Сапожников Д.А., **Чучалов А.В.**, Байминов Б. А., Шibaева П.А, Чайка Е.М., Бузин М.И., Косолапов А.Ф., Семенов С.Л., Выгодский Я.С. Кремнийсодержащие сополиимиды: синтез, свойства и применение в роли покрытий световодов // Известия Академии наук. Серия химическая. – 2020. – Т. 69. – № 8. – С. 1486-1491.

5. Сапожников Д. А., Байминов Б. А., **Чучалов А. В.**, Семенов С.Л., Косолапов А.Ф., Забегаева О.Н., Выгодский Я.С. Синтез органорастворимых полиимидов и защитные покрытия световодов на их основе // Высокомолекулярные соединения. Серия Б. – 2020. – Т. 62. – № 1. – С. 44-52.

Патент:

Чучалов А.В., Сапожников Д.А., Байминов Б.А., Забегаева О.Н., Выгодский Я.С., Косолапов А.Ф, Семенов С.Л. Термостабильные защитные покрытия из

полиимидов на основе 3,5-диаминобензойной кислоты // Патент РФ № 2791384 от 07.03.2023 г.

На диссертацию и автореферат поступили положительные отзывы:

- 1) От Фариона И.А., к.х.н., старшего научного сотрудника лаборатории химии полимеров ФГБУН Байкальского института природопользования СО РАН. Отзыв содержит одно замечание: при исследовании механических свойств пленок карбоксилсодержащих полиимидов (раздел 1.4.5) установлено, что с увеличением доли 3,5-диаминобензойной кислоты с 25 до 100 мол. % приводит к увеличению предела прочности при растяжении со 100 до 140 МПа, при этом модуль упругости при растяжении снижается с 1,4 до 1,2 ГПа. Автор указывает, что наблюдаемый рост прочности является следствием образования межмолекулярных водородных связей, однако в этом случае следовало бы ожидать и увеличение модуля упругости. В чем может заключаться причина подобной закономерности?
- 2) От Губина С.А., к.х.н., инженера-технолога 1 категории АО «Композит». Отзыв содержит два замечания:
 1. В таблице 2 значения идеальной селективности для всех пар газов отличаются от рассчитанных по коэффициентам проницаемости, представленным в этой же таблице. Например, идеальная селективность пары He/CH_4 , которая равна 755,74 по таблице 2, имеет значение 693,33 при расчете по коэффициентам проницаемости.
 2. В тексте приводится следующая цитата: «КПИ перспективны и в качестве высокоэффективных мембранных материалов с превосходной стойкостью к пластификации по сравнению с коммерческими аналогами». Исследовалась ли стойкость к пластификации в рамках данной работы, или это литературные данные?
- 3) От Вайтусёнка А.А., к.х.н., доцента, старшего научного сотрудника Научно-исследовательского института физико-химических проблем Белорусского государственного университета. Отзыв содержит шесть замечаний:
 1. В разделе «Степень разработанности темы исследования» автор указывает, что получаемые по двухстадийной методике КПИ характеризуются

наличием в их структуре незациклизовавшихся во время второй стадии амидокислотных фрагментов, что ухудшает свойства материалов и снижает срок их службы. Как автор контролировал наличие таких фрагментов в КПИ, синтезированных по разработанной им методике? Если наличие таких фрагментов было подтверждено, то было ли оценено их влияние на свойства и срок службы полученных материалов?

2. На рисунке 5 автореферата представлены структуры синтезированных кремнийсодержащих КПИ: 6 различных сополиимидов с одним приведённым составом каждого из КПИ. В тексте указано, что увеличение доли APTMDS понижает логарифмическую вязкость формирующихся КПИ (0,2 – 0,5 дл/г), что вызвано повышением гибкости полимерных цепей. Данная закономерность была обнаружена для каждого из шести синтезированных сополиимидов? Если да, то может имел бы смысл указать на этом же рисунке состав исследуемых сополиимидов, как это было сделано на рисунке 6.
3. На рисунке 6 показано, что сополиимид ODPA-AFL_{1-n}:DABA_n был синтезирован с различным содержанием DABA, а именно 0,25, 0,50 и 0,75. Было ли изучено влияние логарифмической вязкости от времени реакции для сополиимида ODPA-AFL_{0,25}:DABA_{0,75}, и как эта зависимость ложится в обнаруженную закономерность, приведённую на рисунке 7а для других составов данного сополиимида?
4. На странице 9 автореферата описано исследование зависимости скорости нарастания молекулярной массы КПИ от используемого диангида тетракарбоновой кислоты. При этом некорректно ставить в один ряд сравнения сополиимиды, у которых в составе отличается ещё и кардовый сомономер (BTDA-AFL_{0,5}:DABA_{0,5}, ODPA-AFL_{0,5}:DABA_{0,5}, PMDA-AFT_{0,5}:DABA_{0,5}).
5. На рисунке 13 представлены кривые ТМА и ТГА сополиимида ODPA-AFL_{1-n}:DABA_n с различным содержанием DABA. Почему на рисунке 13а отсутствует кривая для сополиимида с содержанием DABA равным 0,75, который был исследован при помощи ТГА анализа (рисунок 13б)?

6. Также хотелось бы отметить отсутствие в автореферате хотя бы одного ЯМР спектра полученного КПИ и интерпретации его сигналов, а также отсутствие однотипности в записи сокращённых названий КПИ: в частности кардовый сомономер 3,3-бис-(4-аминофенил)фталид может быть указан как АРН, так и АРТ.

4) От Алентьева А.Ю., д.х.н., проф., ведущего научного сотрудника лаборатории мембранного материаловедения ФГБУН Ордена трудового Красного Знамени Института нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН. Отзыв содержит пять замечаний:

1. В качестве характеристики молекулярной массы полученных полимеров автор использует логарифмическую вязкость, хотя молекулярно-массовые характеристики, видимо, определялись методом ГПХ. Из автореферата неясно, для всех ли синтезированных полимеров были определены параметры ММР.
2. На стр. 12 автореферата указано, что большинство синтезированных ПИ образуют стабильные растворы, и только один из них нестабилен из-за образования водородных связей. Это вызывает вопросы, поскольку все карбоксилсодержащие ПИ в растворе должны образовывать такие связи.
3. На рис. 13а видно, что один из ПИ до 200°C не деформируется, в отличие от других. С чем может быть связано такое поведение?
4. В таблице 2 приведены многочисленные данные по коэффициентам проницаемости и селективности. Однако отсутствует информация о приборе, на котором исследовалась газопроницаемость, и о погрешности эксперимента. Обычно коэффициент проницаемости определяется с погрешностью не менее 5%, поэтому данные с четырьмя значащими цифрами выглядят некорректно. Еще более странной представляется ситуация с селективностью: её погрешность складывается из погрешностей двух коэффициентов проницаемости, поэтому значения селективности обычно округляют до двух значащих цифр, тогда как в таблице приведены данные с пятью значащими цифрами.
5. В п. 2.2, посвященном газотранспортным свойствам, автор подробно обсуждает свободный объем синтезированных ПИ, но из автореферата

неясно, измерялась ли плотность полимеров и определялась ли численно доля свободного объема.

В отзывах на автореферат указывается, что тема диссертационной работы является актуальной и направлена на разработку нового, простого и эффективного метода синтеза карбоксилсодержащих полиимидов, исследование их свойств, а также на получение из них защитных покрытий и газоразделительных мембран. Диссертационная работа Чучалова А.В. обладает научной новизной, теоретической и практической значимостью.

Выбор официальных оппонентов и ведущей организации обосновывается тем, что д.х.н. Кузнецов А.А. и д.х.н. Светличный В.М. являются высокоавторитетными и признанными специалистами в области синтеза и исследования свойств полиимидов.

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Волгоградский государственный технический университет» – один из ведущих многопрофильных химико-технологических высших учебных заведений, в котором проводятся исследования в области химии высокомолекулярных соединений, в том числе и полиимидов.

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований получены важные результаты, обладающие **научной новизной**:

разработан новый метод синтеза карбоксилсодержащих полиимидов в среде N-метил-2-пирролидона или N-бутил-2-пирролидона, который позволяет получать высокомолекулярные полимеры различного строения и использовать полученные растворы *in situ* при создании различных функциональных материалов;

показано, что разработанный метод синтеза проще и технологичнее, чем используемый в настоящее время в промышленности двухстадийный способ, а синтезированные карбоксилсодержащие полиимиды могут быть применены в качестве защитных покрытий, превосходящих коммерческий аналог по термической и гидролитической устойчивости, и газоразделительных мембран.

Теоретическая значимость исследования заключается в том, что:

установлена активность карбоксильных групп 3,5-диаминобензойной кислоты в синтезе полиимидов. Одностадийным способом синтезирован широкий круг высокомолекулярных карбоксилсодержащих полиимидов, в том числе из малореакционноспособных диангидридов тетракарбоновых кислот;

расширены возможности синтеза карбоксилсодержащих полиимидов, направленного регулирования их свойств, а также технологии их применения в качестве защитных покрытий и газоразделительных мембран.

Значение полученных соискателем результатов исследования для **практики** подтверждается тем, что разработан масштабируемый и эффективный метод синтеза высокомолекулярных карбоксилсодержащих полиимидов. Этот метод позволяет получать полимеры с разнообразными фрагментами в основной и боковых цепях, а также регулировать степень карбоксилирования. Полученные лаки на основе растворенных в N-метил-2-пирролидоне или N-бутил-2-пирролидоне карбоксилсодержащих полиимидов можно использовать *in situ*, исключая этапы выделения и очистки полимеров. Синтезированные карбоксилсодержащие полиимиды проявляют высокую термическую стабильность, что в совокупности с хорошими механическими характеристиками позволяет использовать их в качестве защитных покрытий, мембран для разделения газовых смесей и прочих высокотехнологичных материалов.

Оценка достоверности результатов. Достоверность полученных результатов определяется надежностью применявшихся методов исследования, воспроизводимостью значений измеряемых параметров в многочисленных экспериментах, а также использованием устоявшихся в мировой научной практике методик синтеза, анализа и интерпретации результатов.

Личный вклад Чучалова А.В. заключается в анализе литературных источников в области синтеза, модификации, изучения свойств и применения карбоксилсодержащих полиимидов, формулировке цели и задач исследования, планировании и выполнении экспериментальных работ по синтезу и исследованию свойств полимеров, изготовлении и тестировании покрытий световодов в сотрудничестве с НЦВО им. Е.М. Дианова РАН, газоразделительных мембран в сотрудничестве с ООО "ТЕКОН МТ" и ИНХС им. А.В.Топчиева РАН, обсуждении, интерпретации и оформлении полученных результатов.

В ходе защиты диссертации были высказаны следующие критические замечания:

1. Вы предприняли большие усилия по снижению токсичности растворителя, использовали N-бутил-2-пирролидон, но ведь используемый амин очень токсичный. Его токсическое воздействие перекроет любые эффекты от снижения токсичности растворителя. Еще один вопрос, сколько стоит N-бутил-2-пирролидон?
2. У вас приведены свойства, в данном случае прочность, с очень небольшой погрешностью, ориентировочно 5 - 10 %. Сколько раз вы повторяли эксперимент, чтобы получить такие результаты?
3. Вы утверждаете, что эта реакция является автокаталитической. Откуда автокатализ берется? В чем причина?
4. На каком основании первую группу полимеров на девятом слайде вы называете жесткоцепными? По жесткости цепи есть два понятия – термодинамическая и кинетическая жесткость. Каким образом диангидрид бензофенонтетракарбоновой кислоты попал в этот список?
5. Диаминобензойная кислота – это A₂B-мономер. Не наблюдали ли вы получение сверхразветвленных полимеров, когда идет гомоконденсация?
6. Вы приводите практическое применение карбоксилосодержащих полиимидов. Чем они так интересны и чем обусловлено их применение?
7. 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, при сравнении с контрольным опытом для полимера, не содержащего карбоксильную группу?
8. Чем можно объяснить различие в растворимости полиимида NTCDARH_{0,5}:DABA_{0,5} в N-метил-2-пирролидоне и N-бутил-2-пирролидоне?
9. На всех ли кремнийсодержащих сополимерах было обнаружено понижение логарифмической вязкости карбоксилосодержащих полиимидов с увеличением доли бис(3-аминопропил)-тетраметилдисилоксана?

Соискатель Чучалов А.В. ответил на задаваемые ему в ходе заседания вопросы и привел собственную аргументацию:

1. В нашей работе был сделан акцент на замене растворителя. Кроме того, что N-бутил-2-пирролидон менее токсичен, мы также обнаружили, что в нем больше скорость нарастания молекулярной массы полимера. Этот растворитель коммерчески доступен и лишь незначительно дороже N-метил-2-пирролидона.
2. Прочность определяли методом двухточечного изгиба. Эти измерения проводились многократно, что подтверждает надежность результатов.
3. Мы считаем, что диаминобензойная кислота катализирует процесс подобно широко известным кислотным катализаторам в полиимидном синтезе.
4. Мы их называем жесткоцепными по сравнению с остальными, представленными на слайде.
5. Нет, не наблюдали, потому что в этом случае полимеры были бы нерастворимы.
6. Прежде всего, возможностью постмодификации карбоксилсодержащих полиимидов. То есть можно прививать различные группы и варьировать свойства полимеров и материалов.
7. В качестве примера можно привести гомополимер на основе диангидрида нафталинтетракарбоновой кислоты и анилинфталейна и сополимер на основе диангидрида нафталинтетракарбоновой кислоты, анилинфталейна и 3,5-диаминобензойной кислоты. Первый, без боковых карбоксильных групп, образует стабильный раствор, а второй, схожего строения, но с COOH-группами, при хранении переходит в гель.
8. Это можно связать с несколькими факторами: различием в полярности растворителей, N-МП обладает более высокой полярностью. N-БП имеет более длинный бутильный радикал, что увеличивает стерические затруднения при взаимодействии с полимером.
9. При синтезе кремнийсодержащих сополимеров мы не варьировали мольную долю бис(3-аминопропил)-тетраметилдисилоксана для каждой комбинации сомономеров. Однако общая закономерность такова, что с увеличением

доли бис(3-аминопропил)-тетраметилдисилоксана снижается
логарифмическая вязкость сополимера.

На заседании 05 июня 2025 г. диссертационный совет принял решение: за разработку нового универсального, масштабируемого метода синтеза высокомолекулярных карбоксилсодержащих полиимидов с различной степенью карбоксилирования, исследование влияния доли 3,5-диаминобензойной кислоты на особенности их образования и свойства, а также за их применение в качестве первичных защитных покрытий кварцевых световодов и газоразделительных мембран, полученных непосредственно из растворов синтезированных полимеров, присудить Чучалову Александру Владимировичу ученую степень кандидата химических наук.

При проведении тайного голосования, диссертационный совет в количестве 18 человек, из них 11 докторов наук по специальности 1.4.7. Высокомолекулярные соединения, участвовавших в заседании, из 26 человек, входящих в состав совета, дополнительно введены на разовую защиту 0 человек, проголосовали: за 18, против 0, недействительных бюллетеней 0.

Заместитель председателя диссертационного совета 24.1.161.02,

д.х.н., профессор

Серенко Ольга Анатольевна

Ученый секретарь диссертационного
совета 24.1.161.02, к.х.н.



Беломоина Наталия Михайловна

05.06.2025 г.