

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу Полотнянщикова Константина Сергеевича «Полимерные пеноматериалы на основе форполимеров полиимидов», представленную на соискание учёной степени кандидата химических наук по специальности 1.4.7. Высокомолекулярные соединения

1. Актуальность темы диссертации

Полиимидные пеноматериалы в настоящее время находят широкое применение в аэрокосмической, судостроительной и других передовых областях науки и техники. Отличительные свойства пенополиимидных конструкционных материалов обусловлены устойчивой структурой, что позволяет им сопротивляться длительным напряжениям. Однако современные технологии получения данных полимерных пенопластов обладают рядом недостатков, в частности многостадийностью и дороговизной производства. Кроме того, не всегда комплекс прочностных и термических характеристик, характерных для наиболее распространённых пенополиимидов, соответствует современным требованиям. Разработка новых методов синтеза полимерных структур этого типа продолжает оставаться актуальной задачей. Таким образом, исследование автора, посвящённое разработке новых методов синтеза пенополиимидов, несомненно актуально.

2. Степень обоснованности научных положений, выводов и рекомендаций, сформулированных в диссертации

Целью данной диссертационной работы, как она сформулирована автором, являлся синтез и исследование свойств новых полиимидных пеноматериалов и получение на их основе пенокомпозитов, содержащих полиимидное волокно в комбинации с углеродными или силикатными наночастицами. Исходя из сформулированных автором названия и целей работы, можно заключить, что он в основном предполагал сосредоточиться на чисто синтетических задачах, решение которых должно было привести к разработке новых полимерных материалов, отвечающих требованиям современного полимерного материаловедения.

При этом научные положения диссертации представляют собой совокупность разработанных автором взаимосвязанных закономерностей, раскрывающих влияние методов синтеза, химического строения мономеров, природы спирта-растворителя, условий термообработки и типа наполнителей на структуру и свойства пенополиимидных материалов, что позволяет целенаправленно регулировать их эксплуатационные характеристики.

Разработанный автором подход позволил ему синтезировать новые ППИ на основе водорастворимых солей полиамидокислот (ПАК) и форполимерных комплексов на основе диэфиров тетракарбоновых кислот и диаминов, сочетающие высокую термостойкость и эластичность. Таким образом, следует признать обоснованными научные положения автора, принятые при постановке работы, и сделанные по её итогам выводы.

3. Достоверность и новизна исследования, полученных результатов, выводов и рекомендаций, сформулированных в диссертации

Достоверность полученных результатов подтверждается применением современных методов научных исследований, грамотным использованием приборов и исследовательской аппаратуры, применением стандартных методов обработки результатов экспериментальных данных, широким обсуждением результатов работы на

ряде научных конференций, в том числе международных, публикацией результатов работы.

Автор корректно интерпретирует экспериментальные данные, сопоставляет их с литературными источниками и подтверждает независимыми методами. Выводы и научные положения аргументированы, логично вытекают из результатов работы и не вызывают принципиальных сомнений.

4. Научная новизна работы

Научная новизна работы заключается в следующем:

- - Впервые систематически исследовано влияние алифатических спиртов (метанол, этанол, изопропанол) на морфологию и механические свойства ППИ.
- - Установлено влияние химического строения диангидридов и диаминов на свойства получаемых пеноматериалов.
- - Впервые проведена оценка молекулярно-массовых характеристик ППИ, образующихся в ходе термообработки форполимерных комплексов, методом ГПХ.
- - Впервые получены ППИ на основе диангидрида 1,3-бис(3,4-дикарбоксифеноксифенокси)бензола (Р), обладающие расширенной областью упругой деформации и высокой термостойкостью.
- - Разработан новый класс композиционных материалов — волокнистые полиимидные пенокомпозиты на основе пенообразующих форполимеров, нетканого полиимидного волокна Аримид и наночастиц (ОсУНТ, ММТ).

5. Практическая значимость полученных автором результатов

В данной работе представлена новая технология получения пенополиимидных конструкционных материалов, отличающаяся экономической эффективностью и упрощением технологического процесса, на основе полиимидной матрицы с различными добавками.

Были разработаны полиимидные пеноматериалы (ППИ) и пенокомпозиты с улучшенными эксплуатационными характеристиками. Значимость полученных результатов подтверждается следующими полученными результатами:

1. Созданы лёгкие пенополиимидные материалы с плотностью в диапазоне 7–40 кг/м³. Эти материалы обладают теплостойкостью (температура стеклования, T_g) в интервале 190–312 °С и термостойкостью (время до достижения температуры 500 °С, τ_5) в диапазоне 445–560 °С. Теплопроводность материалов составляет 0,05–0,06 Вт/(м·К).
2. На основе синтезированных полиимидных форполимеров получены волокнистые пенокомпозиты с прочностью при изгибе (σ_i) в пределах 2–20 МПа, модулем упругости до 360 МПа, плотностью 130–346 кг/м³ и теплопроводностью около 0,07 Вт/(м·К).
3. Показана возможность регулирования пористости и механических свойств материалов путём изменения концентрации растворов, химического строения мономеров и содержания таких добавок, как гексаметилендиизоцианат (ГМДА), бис(аминоэфир) (БАЭЭ), модифицированные монтмориллониты (ММТ) и одностенные углеродные нанотрубки (ОсУНТ).
4. Установлено, что разработанные материалы сохраняют свои механические свойства в широком диапазоне температур от –50 до +250 °С и обладают самозатухающими характеристиками, что делает их перспективными для использования в качестве теплоизоляционных и конструкционных материалов.

6. Рекомендации по использованию результатов и выводов диссертации

Разработка новых пенополиимидов в качестве основы полимерных пористых композиционных материалов на их основе до настоящего времени активно продолжается. Однако для их практического применения необходим ещё значительный объём исследований, направленных как на разработку методов синтеза пенополиимидов, так и на детальное изучение способов получения композиционных материалов на их основе.

Большая экспериментальная работа, проведённая автором, продемонстрировала возможность доступного синтеза полимерных материалов на основе пенополиимидов. Полученный результат, несомненно, стимулирует синтез новых пенополиимидов, перспективных для решения ключевой проблемы — создания высокоэффективных материалов, востребованных в экстремальных условиях эксплуатации авиации и космических аппаратов.

7. Оценка содержания диссертации, её завершённости

По материалам диссертации опубликовано 9 статей в рецензируемых научных журналах, 1 статья в сборнике конференции и 14 тезисов докладов.

Диссертационная работа изложена на 161 странице, содержит 31 таблицу, 78 рисунков и список литературы из 124 наименований. Исследование поддержано грантом Российского научного фонда, что подтверждает его высокий научный уровень и актуальность.

Диссертация имеет классическую структуру: введение, обзор литературы, экспериментальная часть, обсуждение результатов, выводы и список литературы.

В главе 1 проведён подробный анализ методов синтеза полиимидов и ППИ, включая изоцианатный метод, метод на основе солей ПАК и метод на основе диэфиров тетракарбоновых кислот и диаминов. Рассмотрены морфологические особенности ППИ, а также способы их модификации нано- и волокнистыми наполнителями. Обзор завершается постановкой задач исследования.

В главе 2 описаны исходные соединения, методики синтеза ПАК, водорастворимых солей, диэфиров, форполимерных композиций, получения пористых образцов и пенокомпозигов, а также методы исследования.

В главе 3 представлены основные результаты. Показано, что метод на основе солей ПАК позволяет получать открытопористые ППИ с регулируемой плотностью и морфологией, однако ограничен по толщине образцов. Метод на основе форполимерных композиций обеспечивает получение более однородных ячеистых структур, позволяет вводить ПАВ и наполнители, а также получать блоки больших размеров. Исследовано влияние концентрации раствора, химического строения мономеров, природы спирта, содержания ГМДА, БАЭЭ, ММТ и ОсУНТ на свойства ППИ и пенокомпозигов. Установлено, что введение 0,5 мас.% ММТ повышает прочность и модуль ППИ примерно в 1,5 раза, а ОсУНТ эффективно улучшают межфазную адгезию в волокнистых пенокомпозигах. Показано, что волокнистые пенокомпозигы на основе ДФО-ДАДФМ и БЗФ-ДАДФМ обладают высокой термостойкостью (τ_5 до 586 °С) и низкой теплопроводностью.

Выводы по работе обоснованы и соответствуют поставленным задачам.

8. Достоинства и недостатки в содержании и оформлении диссертации. Выводы о научной работе соискателя в целом

Несмотря на значительный прогресс в синтезе пенополиимидов и композитов на их основе, до настоящего времени сохраняют актуальность такие задачи, как создание новых материалов на их основе с улучшенными свойствами. Не менее важны вопросы оптимизации методов синтеза и снижения производственных затрат. Обширный объём синтетических работ, выполненный автором в ходе исследования, позволил ему убедительно продемонстрировать перспективность использования двух принципиально разных подходов к получению пенополиимидов (ППИ): через водорастворимые соли полиамидокислот (ПАК) и через пенообразующие форполимерные композиции на основе диэфиров тетракарбоновых кислот и диаминов. Синтезированные материалы отвечают ключевым требованиям высокой эффективности и экономичности синтеза, что является несомненным преимуществом представленной работы.

9. Замечания и вопросы по диссертационной работе

Обобщая вышеизложенное, можно заключить, что автор достиг заявленной цели, и представленная работа представляет собой целостное научное исследование, выполненное на актуальную тему.

Принципиальных замечаний, снижающих ценность работы, нет. Тем не менее, высоко оценивая общий уровень работы, можно отметить некоторые аспекты, которые улучшили бы представление работы.

Однако следует отметить ряд дискуссионных моментов и вопросов:

1. В работе недостаточно подробно обоснован выбор именно нетканого полиимидного волокна Аримид для армирования пенокомпозитов. Желательно было бы сравнить его с другими волокнистыми наполнителями (например, арамидными, стеклянными) по эффективности упрочнения и технологичности.
2. При сравнении двух методов получения ППИ (на основе солей ПАК и на основе форполимерных композиций) следовало бы более чётко сопоставить их энергозатратность, масштабируемость, количество стадий, экологичность.
3. В таблицах механических свойств иногда наблюдаются значительные доверительные интервалы. Хотелось бы уточнить, проводилась ли статистическая обработка данных и какое число образцов использовалось для каждой серии.
4. Термин «эластичность» применительно к ППИ используется в работе условно, что автор справедливо оговаривает. Однако при обсуждении деформационных кривых иногда происходит смешение понятий упругой деформации и высокоэластического состояния. Хотелось бы более строгого разграничения этих понятий.
5. При объяснении немонотонного изменения степени имидизации во времени (таблица 10) автор связывает это с образованием амидокислотных звеньев и ограничением подвижности цепей. Этот вывод представляется интересным, но требует дополнительного подтверждения, например, методами твердотельного ЯМР или диэлектрической спектроскопии.
6. Фрагментарность представленных данных: в некоторых разделах, например в описании методик синтеза (глава 2), некоторые абзацы выглядят незаконченными (например, обрываются на полуслове в п. 2.2.1.2, 2.2.1.3). Это может быть следствием неполного извлечения текста из PDF-файла.
7. Отсутствие некоторых данных: в главе 3, например в таблице 5, приведены механические свойства ППИ, но нет данных о пределе прочности при растяжении (σ_r),

хотя этот параметр упоминается в других разделах. Это не является критичным недостатком, но могло бы дополнить картину.

Указанные замечания носят дискуссионный характер и не влияют на общую положительную оценку работы.

10. Заключение

Диссертационная работа Полотнянщикова Константина Сергеевича «Полимерные пеноматериалы на основе форполимеров полиимидов» является законченной научно-квалификационной работой, по содержанию, форме, актуальности, полноте поставленных и решённых задач, совокупности новых научных результатов, в достаточной степени аргументированных, отвечает критериям п. 9–14 «Положения о порядке присуждения учёных степеней», утверждённого постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. № 842 в действующей редакции, предъявляемым ВАК к кандидатским диссертациям, а ее автор Полотнянщиков Константин Сергеевич заслуживает присуждения учёной степени кандидата химических наук по специальности 1.4.7. Высокомолекулярные соединения.

Автореферат диссертации и публикации по ней полностью отражают содержание работы.

Официальный оппонент,
доктор химических наук (02.00.06 — Высокомолекулярные соединения),
заведующий сектором ФГУП «Ордена Ленина
и ордена Трудового Красного Знамени
научно-исследовательский институт синтетического
каучука имени академика С. В. Лебедева»
198035, Санкт-Петербург, ул. Гапсальская, д. 1
Тел. (812) 251-07-39; 8 905 2268267 voznap@mail.ru 24.09.2026



Возняковский Александр Петрович

Подпись Возняковского А. П.

«Заверяю»

Ученый секретарь ФГБУ «НИИСК»
Д-р т.н., проф.

24.09.2026



Матвеева Л.Ю.