

ОТЗЫВ

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

Ароматические полиимиды (ПИ) и материалы на их основе обладают выдающимся комплексом свойств, которые сохраняются в широком интервале температур: от -196°C до $+350^{\circ}\text{C}$. Выпускаемые в мире полиимидные материалы включают пленки, волокна, нетканые материалы, мембраны, лаки, покрытия и пеноматериалы. Для пенополиимидов в дополнение к общим свойствам ПИ, общим для ПИ (термостойкость, стабильность к излучениям, механическая прочность, огнезащищенность и т.д.) добавляется низкая физическая плотность и низкая теплопроводность. В настоящее время отечественной промышленностью выпускаются полиимидные пены Акримид на основе сополимеров акриламида и акриловой кислоты с термостойкостью до 150°C . В настоящее время остро стоит задача создания научного задела для создания отечественного производства полиимидных пеноматериалов на основе ароматических полиимидов, работоспособных при температурах $300-350^{\circ}\text{C}$ для элементов авиационной, космической техники, и т.д. На решение этой задачи направлена диссертационная работа Полотнянщикова К.С. Поэтому постановка работы по данной тематике является безусловно актуальной.

Целью диссертационной работы является синтез и исследование свойств новых полиимидных пеноматериалов и получение на их основе пенокомпозитов, содержащих полиимидное волокно в комбинации с углеродными или силикатными наночастицами.

Научная новизна

- Автором получены образцы новых полностью ароматических пенополиимидов на основе водорастворимых солей ПАК, а также на основе форполимерных комплексов, сочетающие высокую термостойкость и эластичность.
- Впервые проведены исследования по влиянию использования различных спиртов (метанол, этанол, изопропанол) в синтезе диэфиров и пенообразующих композиций на свойства получаемых пенополиимидов.
- Установлено влияние условий синтеза, а также химического строения используемых диангидридов и диаминов на морфологию и свойства новых получаемых пеноматериалов.
- Разработаны подходы к синтезу нового класса композиционных материалов – полиимидных волокнистых пенокомпозитов на основе пенообразующих форполимеров.

Практическая значимость: Получены образцы легких ($\rho = 7 \text{ кг/м}^3 - 40 \text{ кг/м}^3$) пенополиимидов с высокой термостойкостью ($T_g = 190^{\circ}\text{C} - 312^{\circ}\text{C}$) и термостойкостью (τ_5

= 445 °C - 560 °C), обладающие низкой теплопроводностью (0,05 Вт/(м·К) - 0,06 Вт/(м·К)), что делает их перспективными теплоизолирующими материалами.

На основе синтезированных пенообразующих форполимеров полиимидов получены термостойкие волокнистые композиционные пеноматериалы с высокой прочностью на изгиб ($\sigma_i = 2 \text{ МПа} - 20 \text{ МПа}$) при относительно низкой плотности (130 кг/м³ - 346 кг/м³) и низкой теплопроводности ($\approx 0,07 \text{ Вт/(м·К)}$), которые могут использоваться как теплозащитные конструкционные материалы. Варьирование условий синтеза и химического строения исходных соединений позволяет получать пеноматериалы с широким диапазоном пористости и механических свойств

Диссертационная работа оформлена в традиционном формате, она содержит введение, обзор литературы, экспериментальную часть, обсуждение результатов, выводы, список использованной литературы из 124 наименований. Работа изложена на 161 странице и включает 31 таблицу и 78 рисунков.

Во Введении обоснована актуальность выбранной темы диссертации, сформулированы цели и задачи работы, положения, выносимые на защиту, представлены научная новизна и

В главе 1- «Обзор литературы» - проанализировано современное состояние исследований в области синтеза полиимидов и материалов на их основе. Рассмотрены различные методы синтеза пенополиимидов из разных исходных композиций: полиимидоркислот, солей амидокислот, систем диамин- диалкиловый эфир тетракислоты, изоцианатный метод, другие методы. Один из разделов посвящен работам по исследованию морфологии полиимидных пен. Большой литературный материал собран по разработке и свойствам композиционных материалов на основе полиимидных пен. Приведены ссылки на работы по получению композиционных материалов на основе пенополиимидов в сочетании с различными наполнителями и волокнами. Наполнение дает возможность изменять например, прочностные свойства, а также получать новые функциональные материалы. Обзор написан хорошим научным языком, информативен, выполнен с необходимой степенью детализации, с разбором недостатков и достоинств разных подходов. Обзор вполне логично заканчивается выбором цели постановкой задач диссертационного исследования.

Глава 2 «Экспериментальная часть» включает в себя описание исходных соединений и материалов и способы их подготовки. Представлены методики синтеза форполимеров, полиимидов различных типов: солей полиамидокислот и форполимерных комплексов на основе диэфиров ароматических тетракарбоновых кислот и диаминов, а также методы получения композиционных пеноматериалов на их основе с наполнителями различных

типов. Описаны условия проведения исследований методами ^1H ЯМР-спектроскопии, ИК-спектроскопии, термогравиметрического анализа (ТГА), дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК), динамического механического анализа (ДМА), эксклюзионной гелепроникающей хроматографии (ГПХ), сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), оптической микроскопии, газовой пикнометрии. проведения физико-механических испытаний, измерения коэффициента теплопроводности методом теплового потока. Этот инструментарий применен для изучения структуры и свойств большого ряда новых синтезированных пенополиимидов и пенокомпозитов.

Основное содержание работы изложено в главе 3 «Обсуждение результатов».

Для получения конечных пенополиимидов использовано несколько исходных систем. Исходная система первого типа представляла собой триалкиламмониевые соли полиамидокислот. Первая включала получение высокомолекулярной полиамидокислоты (ПАК) низкотемпературной поликонденсацией ароматического диамина и диангидрида тетракарбоновой кислоты в амидном растворителе. После высаживания в воду и сушки готовили водный раствор триэтиламинной соли ПАК в воде. Далее проводили лиофильную сушку композиции с получением форполимера -сухой полимерной соли, которую затем подвергали термической обработке, в ходе которой происходила имидизация и образование пенополиимида. Для каждой изученной системы были тщательно подобраны оптимальные температурные режимы термообработки. Получен ряд новых пенополиимидов на основе бензофенонтетракарбоновой кислоты. Системы второго типа представляли собой соли ароматических диаминов и предварительно полученных диалкиловых эфиров тетракарбоновых кислот. Исходные и промежуточные продукты охарактеризованы методами ^1H ЯМР и ИК спектроскопии ГПХ. Конечные пенополиимиды были охарактеризованы методами ДСК, ТГА; были определены физико-механические свойства. Методом СЭМ изучена морфология образцов, изучено распределение ячеек по размерам. В ходе этой работы получен громадный экспериментальный материал. Так как конечные пенополиимиды на основе бензофенонтетракарбоновой кислоты не растворимы в органических растворителях, что не дает возможности изучить их структурные характеристики, специально была приготовлена и изучена аналогичная растворимая полиимидная система с использованием диангидрида 1,3-бис(3,4-дикарбоксифеноксифенола) бензола («Р»). Образцы пенополиимида на основе диангидрида «Р» обладают расширенной областью упругой деформации и высокой термостойкостью ($t_5 = 473^\circ\text{C} - 558^\circ\text{C}$). В этой серии экспериментов автором была изучена трансформация исходной системы на всех стадиях процесса. Впервые проведена оценка молекулярной массы пенополиимидов, образующихся в ходе термообработки форполимерных комплексов. Установлено влияние используемого

спирта (метиловый, этиловый, изопропиловый), концентрации форполимера, режима подъема температуры, и т.д. на морфологию конечного материала, в частности, на средний размер и пор равномерность их распределения и на деформационно-прочностные свойства. Выявлены различия в характере пористости ППИ, синтезированных разными способами. Полученные пенополиимиды обладают низкой плотностью (7 кг/м³ - 40 кг/м³), высокими значениями теплостойкости ($T_g = 190\text{ }^{\circ}\text{C} - 312\text{ }^{\circ}\text{C}$) и термостойкости ($\tau_5 = 445\text{ }^{\circ}\text{C} - 560\text{ }^{\circ}\text{C}$). Весьма важным полезным добавлением к общей картине возможностей регулирования свойств пенополиимидов является предложенная автором идея введения в исходную рецептуру небольшого количества алифатического диамина для повышения эластичности конечного материала, который становится способен восстанавливать форму после деформации.

Исключительно интересной является часть диссертационной работы, в которой впервые получены образцы композиционных материалов – волокнистые пенокомпозиты на основе синтезированных пенообразующих связующих в комбинации с углеродными и силикатными наночастицами и волокнистым наполнителем Ариמיד. Получаемые пенокомпозитные материалы имеют механические (величина E до 360 МПа) и термические характеристики (τ_5 до 586 $^{\circ}\text{C}$) при низкой теплопроводности (до 0,07 Вт/(м·К)). Они способны сохранять механические свойства в широком температурном диапазоне (от -50 $^{\circ}\text{C}$ до +250 $^{\circ}\text{C}$) и могут применяться в качестве эффективных теплоизолирующих материалов.

Разработанные в диссертационной работе образы пенополиимидов по комплексу характеристик потенциально существенно превосходят алифатические пеноматериалы типа Акримид, промышленное производство которых освоено в настоящее время на опытном заводе ВНИИ полимеров им. В.А. Каргина в г. Дзержинске. Особенно важными характеристиками являются существенно более высокая теплостойкость и термостойкость, огнезащищенность (кислородный индекс), низкая токсичность газов, выделяющихся при горении, и, априори, радиационная стойкость. Этот показатель для ароматических полиимидов является практически непревзойденным. Многообещающей является продемонстрированная в диссертационной работе возможность комбинирования разработанных ароматических пенополиимидов с полиимидными волокнами. По-видимому, также могут найти интересное применение комбинации пернополиимидов с полиимидными пленками и неткаными материалами. Это особенно важно для конструкций, которые предполагается использовать в открытом космосе, где исключительно важное значение приобретает сочетание низкой плотности и высокой радиационной стойкости. Таким образом, полученные в работе результаты имеют хороший потенциал для дальнейшего развития.

Оценивая диссертационную работу в целом, стоит отметить достаточно широкий арсенал использованных инструментальных методов исследования, указанных в части отзыва, посвященной главе Экспериментальная часть. Они относятся к области полимерной,

органической, физической химии и полимерного материаловедения. Это показывает широкий научный кругозор и эрудицию автора.

Выводы по диссертационной работе сформулированы четко, охватывают все наиболее важные полученные результаты.

Материалы диссертационной работы опубликованы в виде 9 статей в журналах, индексируемых в базах WoS, Scopus и рекомендованных в списке ВАК, и представлены автором на 14 международных и российских научных конференциях. Автореферат полностью отражает основное содержание диссертации.

По диссертационной работе Полотнянщикова К. С, имеются следующие вопросы и замечания:

- 1) Осталась несколько неясной точка зрения автора на предполагаемый механизм образования фрагментов полиамидокислоты при отверждении соли (диамин-диэфирдикарбоновой кислоты);
- 2) Осталась не вполне ясной причина снижения степени имидизации при дополнительном нагревании массы при получении пеноматериала из соли (диамин-диэфирдикарбоновой кислоты);
- 3) Можно ли регулировать плотность пенополиимида и размер ячеек независимо друг от друга или эти характеристики жестко связаны между собой?
- 4) В каких случаях необходимо использовать ПАВ? К какому типу относится использованный в работе ПАВ КТ-6?
- 5) Какие рекомендации можно дать для получения пенополиимидов большой толщины?
- 6) Имеются небольшие огрехи при оформлении работы (отсутствуют надписи экзо-эндо на термограмме ДСК, в тексте неправильно указан номер рисунка 43).

Отмеченные выше замечания и вопросы не являются недостатками, это скорее предложение к дискуссии. Они ни в коей мере не снижают очень хорошего общего впечатления о диссертационной работе.

Представленная работа Полотнянщикова К.С. является законченным научно-квалификационным исследованием, выполненным на высоком экспериментальном и теоретическом уровне. В ней получен громадный объем экспериментальных данных и решена важная проблема - создана научная основа для организации в России пилотного производства полностью ароматических пенополиимидов новых инновационных материалов, прежде всего, теплоизоляционных, обладающих исключительно важным комплексом других свойств и востребованных при разработке новых объектов авиационной техники, в аэрокосмическом комплексе, транспортном машиностроении и в других отраслях.

Диссертационная работа Полотнянщикова Константина Сергеевича соответствует паспорту специальности 1.4.7. Высокомолекулярные соединения, п. 2 «...Разработка новых и усовершенствование существующих методов синтеза полимеров и полимерных форм»; п. 4. «...Химические превращения полимеров – внутримолекулярные и полимераналоговые, их следствия»; 9 «...Целенаправленная разработка полимерных материалов с новыми функциями и интеллектуальных структур с их применением, обладающих характеристиками, определяющими области их использования в заинтересованных отраслях науки и техники». Диссертационная работа по актуальности направления исследований, степени обоснованности научных положений и достоверности сделанных выводов, новизне и научной значимости практической важности полученных результатов, соответствует критериям, установленным пп. 9-14 «Положения о присуждении ученых степеней», утверждённого постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24 сентября 2013 г. в действующей редакции, а её автор, Полотнянщиков Константин Сергеевич, безусловно, заслуживает присуждения учёной 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



Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова, Российской академии наук (ИСПМ РАН)
Почтовый адрес: 117393, Москва, Профсоюзная улица, 70
Телефон: +7 (495) 332-58-27
Адрес электронной почты: getmanovaev@ispm.ru

Подпись д.х.н. Кузнецова А.А. заверяю,
Зам директора ИСПМ РАН

28.09.2025.

А.Е. Литвинов

