

ЗАКЛЮЧЕНИЕ диссертационного совета **24.1.225.01**,
созданного на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки
«Федеральный исследовательский центр
«Казанский научный центр Российской академии наук»
Министерства науки и высшего образования Российской Федерации
по диссертации на соискание ученой степени кандидата наук

Аттестационное дело № _____

Решение диссертационного совета от 11 октября 2023 г., протокол № 20

о присуждении Николаеву Илье Александровичу, гражданину
Российской Федерации, учёной степени кандидата химических наук.

Диссертация «Термическая полимеризация цианатных эфиров: кинетика и взаимосвязь между строением мономеров и их реакционной способностью» по специальности 1.4.4. Физическая химия принята к защите 26 июня 2023 г., протокол № 12, диссертационным советом 24.1.225.01, созданным на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Федеральный исследовательский центр «Казанский научный центр Российской академии наук» (ФИЦ КазНЦ РАН) Министерства науки и высшего образования Российской Федерации, 420111, Республика Татарстан, г. Казань, ул. Лобачевского, д. 2/31, приказ Минобрнауки РФ № 553/нк от 23.05.2018.

Соискатель, **Николаев Илья Александрович**, 03.08.1995 года рождения, в 2018 г. окончил Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Казанский (Приволжский) федеральный университет» (ФГАОУ ВО КФУ) по специальности 04.05.01 «Фундаментальная и прикладная химия». В период подготовки диссертации соискатель **Николаев Илья Александрович** являлся аспирантом очной формы обучения кафедры физической химии Химического института им. А.М. Бутлерова ФГАОУ ВО КФУ по направлению подготовки 04.06.01 Химические науки, направленность (профиль) подготовки 02.00.04 Физическая химия, а также работал в

должности лаборанта-исследователя, а затем младшего научного сотрудника научно-исследовательской лаборатории «Материалы для водородной энергетики и традиционной энергетики с низким углеродным следом» сектора разработки микропористых полимеров Химического института им. А.М. Бутлерова ФГАОУ ВО КФУ.

Диссертационная работа выполнена на кафедре физической химии Химического института им. А.М. Бутлерова ФГАОУ ВО КФУ.

Научный руководитель – кандидат химических наук, доцент Галухин Андрей Владимирович, старший научный сотрудник лаборатории физико-химических исследований отдела физической химии Химического института им. А.М. Бутлерова ФГАОУ ВО КФУ.

Официальные оппоненты:

Зверева Ирина Алексеевна, доктор химических наук, профессор, профессор кафедры химической термодинамики и кинетики Института химии Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Санкт-Петербургский государственный университет», г. Санкт-Петербург,

Черезова Елена Николаевна, доктор химических наук, профессор кафедры «Технологии синтетического каучука» Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Казанский национальный исследовательский технологический университет», г. Казань

дали положительные отзывы на диссертацию. В отзывах имеются следующие замечания:

Зверева И.А.: 1) в диссертации отсутствует сравнение различных подходов, применяющихся для анализа кинетики реакций при анализе диффузионно-контролируемой полимеризации цианатных эфиров; 2) расширение диапазона изучаемых концентраций позволило бы более обоснованно оценить влияние растворителя на кинетику полимеризации; 3)

механизм твердофазной полициклотримеризации изучен недостаточно подробно, в частности, важным является изменение фазового состава в ходе твердофазной полимеризации;

Черезова Е.Н.: *1) при оформлении работы следовало предусмотреть наличие списка сокращений и обозначений, унифицировать единицы измерения температуры; 2) в заключении не лишним было бы обозначить перспективы развития работы; 3) в литературном обзоре следовало более широко осветить работы российских исследователей.*

Ведущая организация – Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «**Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского**» в своём положительном заключении, составленном и подписанном доктором химических наук, профессором кафедры высокомолекулярных соединений и коллоидной химии Смирновой Ларисой Александровной, указала, что «диссертационная работа Николаева И.А. является законченной научно-квалификационной работой, в которой решена актуальная задача по разработке подхода к описанию реакционной способности цианатных эфиров в процессах кинетически- и диффузионно-контролируемой полимеризации, что является вкладом в современную физическую химию». В отзыве отмечено несколько замечаний: *1) в диссертации целесообразно было бы рассмотреть влияние катализаторов на кинетику полимеризации цианатных эфиров; 2) в диссертации не представлены экспериментальные данные по сольватационным эффектам мономеров дифенилсульфоном, представляющие значительный интерес; 3) отсутствует описание свойств полученных полимеров.* «Высказанные замечания носят частный характер и не снижают значимости работы Николаева И.А., которая вносит большой вклад в развитие знаний о выработке критериев к описанию реакций полимеризации в конденсированной среде».

Выбор официальных оппонентов и ведущей организации

проводился из числа специалистов, компетентных в соответствующей отрасли науки, а именно в области физической химии, химической кинетики и химии высокомолекулярных соединений, обосновывался их публикационной активностью в соответствующей области и способностью дать профессиональную оценку новизны и научно-практической значимости рассматриваемого диссертационного исследования.

На автореферат диссертации поступило 3 отзыва, все положительные.

Отзывы получены от:

- 1) д.х.н. Давлетбаева Р.С. (Казанский государственный энергетический университет), *без замечаний*;
- 2) к.т.н. Хамидуллина О.Л. (Казанский национальный исследовательский технический университет им. А.Н.Туполева-КАИ), *имеются вопросы, касающиеся свойств полимеров*;
- 3) к.т.н. Муравьёва Н.В. (Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семёнова РАН), *без замечаний*.

Соискатель является соавтором 9 статей, из них 7 статей по теме диссертации, которые опубликованы в рецензируемых научных изданиях, рекомендованных ВАК при Минобрнауки России. Основные результаты диссертации изложены в следующих публикациях:

1. Galukhin, A. Solid-state polymerization of a novel cyanate ester based on 4-tert-butylcalix[6]arene / A. Galukhin , **I. Nikolaev**, R. Nosov, S. Vyazovkin // Polym. Chem. – 2020. – V. 11. – № 25. – P. 4115-4123.

2. Galukhin, A. Solvent-induced changes in the reactivity of tricyanate esters undergoing thermal polymerization / A. Galukhin, **I. Nikolaev**, R. Nosov, D. Islamov, S. Vyazovkin // Polym. Chem. – 2021. – V.12 – № 42. – P. 6179-6187.

3. Galukhin, A. Polymerization kinetics of adamantane-based dicyanate ester and thermal properties of resulting polymer / A. Galukhin, R. Nosov, G. Taimova,

I. Nikolaev, D. Islamov, S. Vyazovkin // *React. Funct. Polym.* – 2021. – V. 165. – Art. 104956.

4. Galukhin, A. Synthesis and Polymerization Kinetics of Rigid Tricyanate Ester / A. Galukhin, R. Nosov, **I. Nikolaev**, E. Melnikova, D. Islamov, S. Vyazovkin // *Polymers.* – 2021. – V. 13. – № 11. – P. 1686.

5. Galukhin, A. Novel adamantane-based dicyanate ester: Synthesis, polymerization kinetics, and thermal properties of resulting polymer / A. Galukhin, R. Nosov, **I. Nikolaev**, A. Kachmarzhik, R. Aleshin, D. Islamov, S. Vyazovkin // *Thermochim. Acta.* – 2022. – V. 710. – Art. 179177.

6. Galukhin, A. The Kinetics of Formation of Microporous Polytriazine in Diphenyl Sulfone / A. Galukhin, **I. Nikolaev**, R. Nosov, S. Vyazovkin // *Molecules.* – 2022. – V. 27. – № 11. – P. 3605.

7. Nagrimanov, R. N. Thermochemical Properties of Phase Transitions and Solvation for Some Mono- and Di-cyanate Esters at 298.15 K / R. N. Nagrimanov, A. R. Ibragimova, A. V. Buzyrov, B. N. Solomonov, R. V. Nosov, **I. A. Nikolaev**, A.V. Galukhin // *J. Chem. Eng. Data.* – 2022. – V. 67. – № 12. – P. 3575-3582.

Работы написаны соискателем в соавторстве с другими исследователями, личный вклад диссертанта заключается в выполнении основной части экспериментальной работы, анализе литературных данных, обобщении полученных результатов и подготовке текста публикаций. Диссертационная работа не содержит недостоверных сведений об опубликованных соискателем работах, в которых изложены основные научные результаты диссертации.

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:

1. **Установлены** диапазоны варьирования эффективной энергии активации полимеризации целевых цианатных эфиров (60–140 кДж*моль⁻¹), а также **проанализировано** изменение данного параметра при смене кинетических режимов реакции. **Продемонстрировано**, что полимеризация

большей части анализируемых мономеров протекает в области кинетического контроля.

2. Впервые **установлено**, что с усилением межмолекулярных взаимодействий в расплаве мономера, характеризуемых мольной энтальпией его испарения, наблюдается экспоненциальное уменьшение относительной реакционной способности цианатных эфиров. Для объяснения обнаруженной взаимосвязи **предложена** теоретическая модель химических реакций в расплаве, учитывающая реорганизацию молекул с целью принятия ими необходимой для реакции конфигурации.

3. Впервые **продемонстрировано**, что структурные факторы цианатэфирных мономеров, вызывающие повышение температуры стеклования образующихся полимеров (число ароматических фрагментов и функциональных групп, а также присутствие в структуре каркасных фрагментов), способствуют более раннему переходу полимеризации в диффузионно-контролируемый режим.

4. Впервые **изучено** различие в механизмах полимеризации цианатных эфиров в расплаве и твёрдой фазе. Предполагается, что механизм твердофазной полимеризации отличается от жидкофазного процесса кооперативностью разрыва связей на скорость-лимитирующей стадии. **Установлено**, что для твердофазной полимеризации цианатных эфиров характерен нулевой кинетический порядок, что обусловлено геометрическими особенностями протекания топохимических реакций в кристаллах плоской формы.

5. **Показано**, что при проведении полимеризации цианатных эфиров в растворе в дифенилсульфоне происходит подавление витрификации; в результате полимеризация протекает исключительно в кинетически-контролируемом режиме. Впервые **продемонстрировано**, что для растворной полимеризации характерно более высокое значение энергии активации по сравнению с процессом в расплаве мономера (120 vs 100

кДж*моль⁻¹), что обусловлено преимущественной сольватацией мономера растворителем.

Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что:

установлены структурные факторы цианатэфирных мономеров, определяющие их реакционную способность в кинетически- и диффузионно-контролируемых режимах полимеризации; **обнаружена** корреляция между реакционной способностью цианатных эфиров и их энтальпией испарения, а также **предложена** модель химических процессов в конденсированном состоянии для объяснения обнаруженной корреляции; **установлено** различие в механизмах жидко- и твердофазной полимеризации цианатных эфиров, заключающееся в кооперативности разрыва химических связей на скорость-лимитирующей стадии твердофазного процесса.

Значение полученных соискателем результатов исследования для практики подтверждается тем, что:

полученные данные по кинетике полимеризации цианатных эфиров, а также данные по взаимосвязи между структурой мономеров и их реакционной способностью могут быть использованы для направленного синтеза цианатэфирных мономеров и оптимизации условий получения полимерных материалов на их основе в производственных условиях.

Оценка достоверности результатов исследования выявила, что:

достоверность представленных результатов подтверждается использованием большого набора современных физических и физико-химических методов исследования, известных методик, а также воспроизводимостью полученных экспериментальных и расчётных данных.

Личный вклад соискателя. Автором выполнена значительная часть экспериментальной работы по получению и очистке целевых цианатных эфиров. Автором получен большой массив кинетических данных по полимеризации синтезированных мономеров с помощью метода

дифференциальной сканирующей калориметрии, а также проведена математическая обработка полученных экспериментальных данных. Автор провёл критический анализ литературных данных, а также принимал участие в обсуждении результатов и написании публикаций.

В ходе заседания критических замечаний высказано не было. Соискатель аргументированно ответил на все заданные вопросы.

На заседании 11 октября 2023 года диссертационный совет принял решение присудить Николаеву Илье Александровичу учёную степень кандидата химических наук за решение актуальной научной задачи, заключающейся в разработке подхода к описанию реакционной способности цианатных эфиров в процессах кинетически- и диффузионно-контролируемой полимеризации.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 17 человек, из них 6 докторов наук по специальности 1.4.4. Физическая химия, участвовавших в заседании, из 24 человек, входящих в состав совета, проголосовали за – 17, против – нет, недействительных бюллетеней – нет.

Председатель совета

академик РАН

Олег Герольдович Синяшин

Ученый секретарь совета

к.х.н.

Асия Васильевна Торопчина

11.10.2023