

ОТЗЫВ

Официального оппонента на диссертационную работу Зарипова Ильназа Ильдаровича на тему: «Полимеры на основе макроинициаторов, ароматических изоцианатов и кремнийорганических соединений: синтез и свойства», представленной на соискание ученой степени доктора химических наук по специальности 1.4.7. Высокомолекулярные соединения (химические науки)

Развитие новых подходов к синтезу и модификации блок-сополимеров расширяет области потенциального использования полимерных материалов и позволяет целенаправленно управлять их техническими свойствами путём изменения в широких пределах строения, молекулярной массы, порядка связывания блочных структур. Одним из важных факторов, позволяющих оказывать значительное влияние на свойства блок-сополимеров является возможность оказывать значительное воздействие на их макромолекулярную и надмолекулярную организацию. Важной областью применения блок-сополимеров является создание мембранных материалов с различными характеристиками и направлениями использования. Мембранные технологии разделения газовых смесей приобретают всё большие масштабы использования в химической, нефтехимической и многих других отраслях промышленности. Создание эффективной мембраны требует принимать во внимание таких факторов как состав полимера, порядок, комбинация, а иногда и расположение одного и того же звена внутри цепи. Следует, кроме того, учитывать значительное влияние сшивки полимера на массоперенос, которая затрудняет диффузию газообразных соединений, но при этом обеспечивает механические свойства мембраны. Микропористые блок-сополимеры представляют также перспективу для использования в качестве подложек для сорбции красителей. Для создания новых макромолекулярных архитектур перспективным оказался синтез блок-сополимеров с использованием 2,4-толуилендиизоцианата и амфифильных блок-сополимеров, получаемых на основе пропиленоксида и этиленоксида, частично терминированных калий-алкоголятными группами в качестве макроинициатора. Важным в этом направлении является использование для структурирования блок-сополимеров как силсесквиоксанов, так и устойчивых к самоконденсации кремнезёмов, содержащих ответвления как гидрофобной, так и гидрофильной природы. Представляет также научный и практический интерес использование макроинициаторов и ароматических изоцианатов для создания в уретановых эластомерах жестких блочных структур, состоящих исключительно из звеньев ароматической природы.

Таким образом диссертационная работа И.И. Зарипова, направленная на синтез и установление фундаментальной взаимосвязи химической и надмолекулярной структуры новых блок-сополимеров, получаемых с использованием макроинициаторов, ароматических изоцианатов и кремнийорганических соединений является **актуальным направлением** в области высокомолекулярных соединений.

Содержание и структура диссертации построены традиционно и отвечают современным требованиям. В работе присутствуют следующие главы: введение, литературный обзор, экспериментальная часть, обсуждение результатов, основные результаты и выводы, а также список литературных источников.

В первой главе «Литературный обзор» автором на основе анализа более чем 500 оригинальных публикаций (научной и патентной литературы) проведен анализ и

обобщение литературных данных в области синтеза, исследования и использования микропористых полимеров, в том числе и блок-сополимеров.

Показано, что изоцианаты являются универсальными и высоко реакционноспособными соединениями. Практически используемой является реакция уретанообразования с участием олигомерных диолов и реакция циклизации, сопровождаемая образованием изоциануратов, которые в результате последующего протекания процесса в условиях избытка изоцианатов, способны объединяться в более крупные структуры, которыми являются полиизоцианураты. Отмечено, что в литературе практически отсутствуют сведения о получении полиизоцианатов ацетальной природы и их детальная характеристика.

Отмечено важное значение сегментированных полиуретанов, для синтеза которых наряду с олигомерными диолами используют симметричные структуры ароматических диизоцианатов. Фундаментальное и практическое значение имеет также создание в уретановых эластомерах жестких блочных структур, состоящих исключительно из звеньев ароматической природы, и проявляющих высокие прочностные, адгезионные характеристики, стойкость к воздействию кислотных, щелочных и углеводородных сред. Наиболее доступным соединением для их получения является симметричный 4,4'-дигидрокси-2,2-дифенилпропан (БФА). Отмечено, что известные реакции БФА с ароматическими изоцианатами характеризуются низкими константами скоростей реакции. В результате оказывается невозможным получение протяженных жестких сегментов и непрерывных каркасных полиуретановых структур ароматической природы.

Подробно рассмотрен синтез органических полимеров с микро- и мезопористой структурой и основные области их использования.

Рассмотрена проблема синтеза и исследования устойчивых к самоконденсации кремнезёмов, содержащих ответвления как гидрофобной, так и гидрофильной природы, которые способны проявлять термодинамическую совместимость как с неполярными, так и с полярными средами. Рассмотрены также перспективы использования полисилоксанов, являющихся важными промышленными материалами.

В литературном обзоре подчёркнута важность исследований, направленных на разработку полиуретанов в качестве мембранных материалов. Так, в полиуретановых мембранах мягкий сегмент отвечает за газопроницаемость, в то время как твердый сегмент определяет механические свойства мембраны. Известные в настоящее время мембраны на основе ПУ проявляют относительно низкую эффективность разделения газа, однако основное направление по улучшению газотранспортных характеристик полимеров, получаемых с использованием изоцианатов базируется на управлении их макромолекулярной архитектурой.

Вторая глава «Экспериментальная часть». Содержание этой главы включает объекты исследования и способы их синтеза, характеристику используемых при этом материалов, методики получения блок-сополимеров, устойчивых к самоконденсации органозамещённых кремнезёмов. Подробно описаны методы исследования строения и надмолекулярной организации полученных полимерных материалов. Для проведения исследований были привлечены такие современные методы как ^1H ЯМР и ^{29}Si ЯМР спектроскопия, видимая и ИК-спектроскопия, электронная спектроскопия, динамическое светорассеяние, СЭМ, ТГА, атомно-силовая микроскопия, малоугловое рентгеновское рассеяние, ДМА и ТГА, измерения температурных зависимостей тангенса угла

диэлектрических потерь. Проводились измерения физико-механических и электрофизических показателей полученных полимеров. Сорбционная активность полимеров исследовалась путем определения их краевого угла смачивания, водопоглощения и сорбции на полимеры органических реагентов. Газотранспортные свойства, коэффициенты диффузии и сорбции измерялись с использованием манометрического метода Дэйнса-Баррера.

Третья глава «Результаты и обсуждение». Синтезированы блок-сополимеры, содержащие преимущественно полиизоцианатные структуры ацетальной природы (ПАО). С использованием широкого ряда инструментальных методов исследования было установлено, что формированию ПАО способствуют использование различающегося активностью изоцианатных групп 2,4-толуилендиизоцианата, использование макроинициаторов, представляющих собой терминированные гидроксильными и калий-алкоголятными группами блок-сополимеры оксидов этилена и пропилена, их молекулярная масса, применение сокатализаторов и соблюдение относительно низкой температуры реакционной среды.

К преимуществам выполненного исследования и нового подхода к синтезу блок-сополимеров можно отнести возможность их использования в качестве газотранспортных мембран. Исследована взаимосвязь химической, надмолекулярной структуры и свойств сополимеров. Установлено, что для всех изучаемых газов коэффициент диффузии повышается по мере роста содержания полиэтиленоксидных блоков в составе макроинициатора. Достигнуты высокие значения коэффициентов газопроницаемости для аммиака и сероводорода, и высокие значения идеальной селективности для пар газов, включающих полярные и неполярные газы.

В рассматриваемой работе было также показано, что использование полиэдрального октаглицидил-силсесквиоксана позволяет синтезировать новые органо-неорганические полимеры с каркасной надмолекулярной структурой. С использованием малоуглового рентгеновского рассеяния подтверждена доменная упорядоченная структура органо-неорганических полимеров и наличие в их структуре пустот. Исследованы надмолекулярная структура и свойства полимеров в зависимости от содержания полиэдрального октаглицидил-силсесквиоксана при их синтезе.

Далее автор рассматривает возможность получения устойчивых к самоконденсации органозамещённых кремнезёмных каркасов. Установлены реакционные условия их получения, строение и эффективность их использования для модификации изучаемых в данной работе блок-сополимеров, в том числе и мульти-блок-сополимеров. Представлена значительная доказательная база, позволяющая сделать заключение о значительном воздействии устойчивых к самоконденсации органозамещённых кремнезёмных каркасов на надмолекулярную организацию, физико-механические характеристики и приводит к повышению коэффициентов диффузии CO_2 , N_2 и CH_4 .

Важным результатом диссертационной работы является синтез амфифильных блок-сополимеров с использованием октаметилциклотетrasilоксана и макроинициатора, которые в результате взаимодействия с 2,4-толуилендиизоцианатом позволили получить сшиваемые изоциануратами блок-сополимеры (ИСБС). Установлена также надмолекулярная структура ИСБС, которая формируется по типу «ядро-оболочка», в которой полиизоцианураты создают жёсткую внутреннюю структуру с ответвлениями, состоящими из гибкоцепного SiBC. Синтезированные автором устойчивые к

самоконденсации органозамещённые кремнезёмные каркасы оказались эффективными структурирующими агентами, которые позволили оказать значительное воздействие как на макромолекулярную, так и надмолекулярную структуру ИСБС. Так, в результате заполнения полидиметилсилоксановой составляющей свободного пространства в полимерной матрице ИСБС, осуществляемого путём его структурирования кремнезёмными каркасами, происходит повышение проницаемости и идеальной селективности пар газов CO_2/CH_4 и CO_2/N_2 .

В ходе выполнения работы было установлено, что эффективность сорбции функциональных органических реагентов на ИСБС возрастает по мере повышения протяжённости полидиметилсилоксановой составляющей и понижения доли полиизоциануратов в структуре ИСБС. Полученные полимеры были исследованы в качестве подложки для аналитических сенсоров. Для этого был использован аналитический реагент Арсеназо III, а в качестве определяемых ионов тяжёлых металлов был использован La(III) . Была установлена причина высокой эффективности определения ионов La(III) , превышающая возможности определения ионов металлов непосредственно в растворе, которая заключалась в концентрировании ионов металла в пустотах ИСБС.

С использованием устойчивых к самоконденсации органозамещённых кремнезёмных каркасов было оказано воздействие на скорость анионной полимеризации октаметилциклоксилана. Найдено также объяснение этому эффекту, который основан на способности полиэтиленоксидных ответвлений к сворачиванию в конформацию краун-эфиров и захвату ионов K^+ . Исследованы когезионные взаимодействия и физико-механические свойства герметизирующих композиций, получаемых на основе модифицированных полидиметилсилоксанов.

В третьей главе диссертационной работы представлены, кроме того, результаты исследования каталитического воздействия макроинициатора на реакцию 4,4'-дигидрокси-2,2-дифенилпропана с 4,4'-дифенилметандиизоцианатом и его полифункциональными производными. В результате были получены ароматические полиуретаны с каркасной макромолекулярной структурой, проведена их металлокомплексная модификация. Показана возможность достижения для разработанных высокой механической прочности, термостойкости и стойкости к воздействию широкого ряда углеводородных сред.

Достоверность полученных результатов обеспечена глубоким анализом полученных данных и обширным набором использованных физико-химических методов анализа. При проведении исследований Зарипов Ильназ Ильдарович использовал современные физико-химические методы анализа.

Анализ содержания и объема рассматриваемой диссертационной работы позволяет заключить, что комплекс полученных результатов имеет фундаментальный характер и обеспечивает **научную новизну** работы:

- Синтезированы блок-сополимеры, содержащие в качестве жёсткоцепной составляющей полиизоцианаты ацетальной природы (ПИО). Впервые установлены реакционные условия, включающие температуру, природу растворителя, сокатализаторы и сореагенты, обуславливающие активируемое макроинициатором амфифильной природы раскрытие изоцианатных групп по $\text{C}=\text{O}$ составляющей и последующую стабилизацию структуры ПИО. Установлено влияние молекулярной массы МИА и содержания периферийных ПЭО блоков в составе МИА на надмолекулярную организацию ОБС.

Наиболее благоприятные условия для формирования ОБС реализуются при использовании Л4200.

- Впервые показано, что коэффициенты диффузии газообразных NH_3 , CH_4 , H_2S , CO_2 , N_2 и He для мембран, полученных с использованием ОБС увеличиваются по мере повышения содержания периферийных ПЭО блоков в составе Л4200. Установлено, что коэффициенты проницаемости для NH_3 и H_2S значительно превышают значения коэффициентов проницаемости для He , N_2 и CH_4 . Относительно высокая проницаемость наблюдается и для диоксида углерода. В то же время содержание ПЭО блоков мало влияет на проницаемость для всех исследованных газов.

- Впервые путём взаимодействия 2,4-ТДИ с Л4230 и GI-POSS в качестве полифункционального узла ветвления, получены органо-неорганические полимеры, содержащие в структуре ПИО блоки. Установлено, что в основе формирования надмолекулярной структуры полимеров и возникновения в их объеме пустот лежит способность ПИО и GI-POSS создавать каркасные структуры.

- Синтезированы новые сшиваемые изоциануратами полиорганосилоксановые блок-сополимеры (ИСБС). Показано, что надмолекулярная структура ИСБС имеет мультислойную природу, где внутреннее ядро представлено полиизоциануратным (ПИЦ) фрагментом, средний слой сформирован амфифильным полиэтиленоксид-полипропиленоксидным (ЭО-ПО) блоком, а внешняя оболочка – блоком полидиметилсилоксана (ПДМС). Эффективность сорбции функциональных органических реагентов (ОР) возрастает с увеличением размеров внешних ПДМС блоков и уменьшением в размерах полиизоциануратной внутренней составляющей.

- Впервые синтезированы содержащие олигомерные ответвления и устойчивые к самоконденсации кремнезёмные каркасы, содержащие в том числе и силсесквиоксановые фрагменты. Установлено, что разработанные PSiO_2C и SiO_2S при модификации ОБС встраиваются между термодинамически несовместимыми блоками и, становясь связующим звеном, приводят к усилению процессов микрофазного разделения в ОБС. Использование PSiO_2C для модификации ИСБС приводит к структурированию ИСБС в результате переэтерификации посредством PSiO_2C концевых $-\text{SiOH}$ групп ИСБС. В результате происходит значительное изменение надмолекулярной организации ИСБС и улучшение их газотранспортных характеристик.

- Путем каталитического воздействия МИА на реакцию БФА с 4,4'-дифенилметандиизоцианатом (МДИ) и его полифункциональными производными впервые получены ароматические полиуретаны с каркасной макромолекулярной структурой, проведена их металлокомплексная модификация.

Практическая ценность работы и приоритетность полученных результатов подтверждена патентами и публикациями в виде статей в ведущих отечественных и иностранных журналах. ОБС, полученные с использованием 2,4-ТДИ и МИА имеют свойства высокоэффективных газоразделительных мембран, проявляющих стойкость к воздействию агрессивных сред. Содержащие олигомерные ответвления и устойчивые к самоконденсации кремнезёмные каркасы, оставаясь в составе получаемых с их использованием полидиметилсилоксанов, оказываются причиной значительного повышения когезионных взаимодействий в ПДМС. Использование модифицированных ПДМС позволяет оказывать эффективное воздействие на физико-механические свойства герметизирующих композиций на их основе. Полученные полимеры испытаны в качестве

сорбентов для разработки новых методов концентрирования и определения неорганических соединений. Использование ОБС и ИСБС в качестве подложки для аналитических сенсоров (органических реагентов) перспективно для обнаружения ионов тяжёлых металлов, в том числе в полевых условиях.

Основные результаты диссертационной работы опубликованы в 23 научных публикациях, в том числе 13 статьях, индексируемых в системе Web of Science и Scopus, 59 тезисах докладов, представленных на российских и международных научных конференциях, получено 2 патента РФ.

Автореферат и научные публикации достаточно полно отражают содержание диссертации.

Содержание диссертации **соответствует паспорту специальности** паспорту специальности 1.4.7. Высокомолекулярные соединения, а именно п. 2, 3, 6, 7, 9 области исследований.

При прочтении диссертации возникли следующие **замечания и дискуссионные вопросы:**

- 1) Из текста диссертации сложно понять, какими методами была установлена приведенная на рисунке 3.3 диссертации структура калиевого комплекса с участием уретанового и ПЭО фрагментов в структуре блок-сополимеров, содержащих жесткие полиизоцианатные блоки ацетальной природы. Изменяются ли свойства синтезируемого материала, если длина цепи ПЭО будет недостаточной для образования краун-эфира, представленного на рисунке 3.3?
- 2) Хотелось бы узнать, в чем заключается причина максимума на зависимости сорбции органического реагента Родамина 6G (R6G) в полимере ОБС с содержанием полиэтиленоксида ПЭО – 15 мас. % от времени эксперимента (Рисунки 3.18, 3.19. диссертации)? Это интересный эффект, поскольку для полимеров с другой концентрацией ПЭО таких максимумов не наблюдается.
- 3) В работе исследованы газотранспортные свойства новых синтезированных материалов и достигнуты выдающиеся результаты по проницаемости и селективности диоксида углерода, сероводорода и аммиака по отношению к другим газам для полиуретановых полимеров. Однако диссертант не приводит сравнение достигнутых результатов с данными известными в современной литературе. Такое сравнение позволило бы значительно усилить актуальность и практическую значимость работы при прочтении диссертации.
- 4) В разделе «Газотранспортные характеристики ОБС» обсуждаются механические свойства синтезированных материалов. При этом диссертант не объясняет, как связаны механические и газотранспортные свойства ОБС?

Высказанные замечания не являются принципиальными и не влияют на общую **положительную оценку** диссертации.

На основании выполненных автором исследований разработаны теоретические положения в области синтеза и исследования новых блок-сополимеров, совокупность которых можно квалифицировать как **научное достижение**.

По актуальности темы, научной новизне, достоверности полученных экспериментальных результатов, обоснованности выводов и практической ценности

диссертационная работа Зарипова Ильназа Ильдаровича на тему «Полимеры на основе макроинициаторов, ароматических изоцианатов и кремнийорганических соединений: синтез и свойства» представляет законченную научно-квалификационную работу, соответствующую требованиям, предъявляемым к диссертационным работам на соискание ученой степени доктора наук, п. 9 Положения о порядке присуждения ученых степеней, утвержденного постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. № 842 в действующей редакции, а ее автор Зарипов Ильназ Ильдарович заслуживает присуждения учёной степени доктора химических наук по специальности 1.4.7. Высокомолекулярные соединения.

Доктор химических наук, (2025 г., специальность 2.6.15. Мембраны и мембранная технология), ведущий научный сотрудник лаборатории Полимерных мембран Федерального государственного бюджетного учреждения науки Ордена Трудового Красного Знамени Института нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук (ИНХС РАН), г. Москва, Борисов Илья Леонидович

Почтовый адрес: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки ордена Трудового Красного Знамени Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук (ИНХС РАН) 119991, ГСП-1, Москва, Ленинский проспект, 29 тел. +7 (495) 954-42-75, e-mail: boril@ips.ac.ru.

Я, Борисов Илья Леонидович, даю согласие на обработку моих персональный данных, связанную с защитой диссертации и оформлением аттестационного дела И.И. Зарипова.

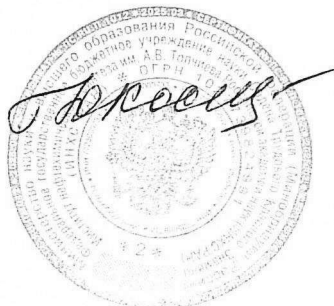
« 25 » декабря 2025 г.

Борисов Илья Леонидович

Подпись доктора химических наук, ведущего научного сотрудника Лаборатории полимерных мембран ИНХС РАН Борисова Ильи Леонидовича заверяю:

Ученый секретарь Федерального государственного бюджетного учреждения науки Ордена Трудового Красного Знамени Института нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, д.х.н., доцент

«25» декабря 2025 года



Ю.В. Костина

Вход. № 05-8776
« 13 » 01 2026 г.
подпись