

ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

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

Актуальность темы диссертации. Выбор темы диссертационного исследования обусловлен устойчивым развитием химии высокомолекулярных соединений и направлений потенциального использования синтезируемых полимерных материалов, в том числе блок-сополимеров различного строения. Изменяя состав блок-сополимеров, природу входящих в его состав звеньев, молекулярную массу и другие характеристики можно создавать продукты как с уникальной надмолекулярной структурой, так и со специфическим набором механических, термических, электрофизических и газотранспортных характеристик, предполагающих широкие возможности для их практического применения. Перспективными для использования в качестве газоразделительных мембран и подложек для сорбции красителей являются блок-сополимеры, получаемые на основе макроинициаторов анионной природы и 2,4-толуилендиизоцианата. В этом случае существует возможность оказывать значительное влияние на способность изоцианатных групп (-N=C=O) к раскрытию как по N=C , так и по C=O составляющим и создания таким образом новых макромолекулярных архитектур. Результатом раскрытия изоцианатных групп по N=C компоненте является формирование полиизоцианатных блоков амидной природы. При раскрытии изоцианатных групп по связи C=O становится возможным формирование полиизоцианатов ацетальной природы.

В диссертационном исследовании Зарипова И.И. описаны результаты исследований, направленных на установление фундаментальных основ использования макроинициаторов анионной природы для получения блок-сополимеров, содержащих жесткие полиизоцианатные блоки ацетальной природы, сшиваемых изоциануратами блок-сополимеров, устойчивых к самоконденсации кремнеземных структур, ароматических полиуретанов каркасной структуры, а также на исследование взаимосвязи их химической, надмолекулярной структуры с газотранспортными свойствами получаемых на основе данных соединений материалов, их сорбционной активностью и физико-химическими характеристиками. В связи с этим актуальность представленной к защите диссертационной работы не вызывает сомнений.

Анализ содержания работы. Во введении диссертантом поставлены цели и задачи исследования, обоснована ее актуальность, описана научная новизна и практическая значимость полученных результатов, представлены основные положения, выносимые на защиту, а также сведения об апробации результатов исследования в научных публикациях и тезисах докладов различных конференций.

В литературном обзоре (глава 1) научно-технической литературы рассмотрены ключевые проблемы и современное состояние теории, механизмов и основных закономерностей получения различных блок-сополимеров, а также газоразделительных мембран на их основе. Большое внимание отдельно уделено описанию мембран на основе полидиметилсилоксанов и полиуретанов.

Во второй главе описаны характеристик используемых исходных реагентов, методики синтеза блок-сополимеров на основе макроинициаторов и ароматических изоцианатов; блок-сополимеров, сшиваемых изоциануратами; кремнезёмных каркасов, устойчивых к самоконденсации; а также подходов к модификации получаемых полимеров и методов исследования их свойств и характеристик.

В третьей главе представлены основные результаты диссертационного исследования, структурированные в 6 логически связанные разделы. Приведены экспериментальные данные и их анализ для полимеров, синтезированных с использованием 2,4-толуилендиизоцианата и макроинициаторов анионной природы, представляющих собой блок-сополимеры оксида этилена и оксида пропилена с терминальными калий-алкоголятными группами. Показана возможность получения органо-неорганических полимеров с каркасной надмолекулярной структурой на основе 2,4-толуилендиизоцианата, макроинициатора и полиэдрального октаглицидилсилсесквиоксана. Полученные полимеры всесторонне охарактеризованы и исследованы в том числе в качестве эффективных мембран для разделения газовых смесей, содержащих аммиак и сероводород. Синтезированы устойчивые к самоконденсации кремнезёмные каркасы, содержащие полиэтиленоксидные и полидиметилсилоксановые ответвления, установлены реакционные условия их получения и особенности строения. Путём частичного замещения тетраэтоксисилана на аминопропилтриэтоксисилан синтезированы и исследованы устойчивые к самоконденсации кремнезёмные каркасы, содержащие силсесквиоксанные фрагменты. Полиприсоединением октаметилциклотетрасилоксана, инициированного терминальными калий-алкоголятными группами, входящими в состав макроинициатора, получены реакционноспособные олигомеры - амфифильные блок-сополимеры. Амфифильные блок-сополимеры в свою очередь были использованы для последующего взаимодействия с 2,4-толуилендиизоцианатом, а устойчивые к самоконденсации кремнезёмные каркасы в качестве модификаторов образующихся полимеров. Полученные в результате сшиваемые изоциануратами полиорганосилоксановые блок-сополимеры были исследованы в качестве подложки для аналитических сенсоров ионов тяжёлых металлов и газоразделительных мембран. Путём каталитического воздействия терминальных калий-алкоголятных групп макроинициатора на реакцию уретанообразования с участием гидроксильных групп макроинициатора, 4,4'-дигидрокси-2,2-дифенилпропана, 4,4-метандифенилдиизоцианата и его полифункциональных производных получены ароматические полиуретаны с каркасной надмолекулярной структурой. Показано, что такие полиуретаны проявляют высокую стойкость к воздействию углеводородных сред и высокую механическую прочность.

Теоретическая значимость работы. Установлена фундаментальная взаимосвязь между наличием и содержанием периферийных блоков оксида этилена в составе макроинициатора и возможностью инициированного раскрытия изоцианатных групп по карбонильной составляющей с образованием изоцианатов ацетальной природы как основного элемента надмолекулярной структуры полученных полимеров. Установлено, что понижение содержания доли блоков оксида этилена способствует более жесткой упаковке блоков изоцианатов ацетальной природы. Автором предложены модели надмолекулярной структуры полученных полимерных структур и факторы, обуславливающие их сорбционную активность. Также в работе показано, что устойчивые

к самоконденсации кремнезёмные каркасы, содержащие полиэтиленоксидные блоки проявляют свойства промоторов анионной полимеризации октаметилтетрациклосилоксана. Предложен механизм, согласно которому блоки оксида этилен сворачиваясь в конформацию краун-эфиров, захватывают ионы K^+ , усиливая разделение в пространстве силоксанолят анионов и ионов калия, разрушение их ассоциатов и повышая в итоге скорость полимеризации.

Достоверность и новизна результатов, практическая значимость выводов, сформированных по результатам проведенных исследований. Представленные на защиту диссертационной работы Зарипова И.И. результаты и выводы по итогам проведенных исследований являются достоверными, характеризуются научной новизной и представляют значительный интерес с точки зрения возможности их практического использования.

Основные научные достижения и их новизна заключается в следующих положениях:

- диссертантом синтезированы блок-сополимеры, содержащие полиизоцианаты ацетальной природы, являющиеся жестких блоком в полученных полимерах. Определены реакционные условия (температура, растворитель, содержание сомономеров и катализаторов), при которых происходит раскрытие изоцианатных групп 2,4-ТДИ по карбонилу под действием макроинициаторов анионной природы с последующей стабилизацией получаемых полиизоцианатов ацетальной природы. Показано, что молекулярная масса используемых макроинициаторов, а также доля концевых блоков оксида этилена в их составе оказывает существенное влияние на надмолекулярную структуры полученных полимеров.

- исследованы газотранспортные характеристики полученных полимеров, впервые показано, что значения диффузии через мембраны газообразных аммиака, метана, сероводорода, углекислого газа, азота и гелия увеличиваются по мере повышения содержания периферийных блоков оксида этилена в составе используемого Л4200, при этом коэффициенты проницаемости для аммиака и сероводорода значительно выше проницаемости для гелия, азота и метана.

- с использованием полиэдрального олигомерного силсесквиоксана с глицидиловыми функциональными группами в качестве полифункционального узла ветвления при взаимодействии 2,4-ТДИ с Л4230 синтезированы органо-неорганические полимеры, содержащие в структуре блоки полиизоцианатов ацетальной природы, а также исследована их надмолекулярная структура.

- получены новые блок-сополимеры, сшитые изоциануратами и показано, что надмолекулярная структура этих полимеров имеет многослойную структуру, выстроенную по типу «ядро-оболочка», где внутреннее ядро представлено полиизоциануратными структурами, средний слой сформирован амфифильными блоками оксидов этилена и пропилена, а внешняя оболочка образована из полидиметилсилоксана.

- в работе впервые синтезированы кремнезёмные каркасы, устойчивые к самоконденсации и содержащие олигомерные ответвления, в том числе и силсесквиоксанные фрагменты. Установлено, что синтезированные соединения $PSiO_2C$ и SiO_2S при модификации блок сополимеров с полиизоцианатными блоками ацетальной

природы встраиваются между термодинамически несовместимыми блоками и приводят к усилению процессов микрофазного разделения в этих блок-сополимеров.

- впервые получены ароматические полиуретаны с каркасной макромолекулярной структурой как результат каталитического воздействия макроинициаторов анионной природы на реакцию бисфенола А с 4,4-дифенилметандиизоцианатом и ПИЦ (полифункциональные производные МДИ), в последующие проведена модификация полученных полиуретанов металлокомплексной системой на основе безводного хлорида железа и ПЭГ-35.

Практическая значимость работы заключается в возможности использования полученных блок-сополимеров в качестве высокоэффективных газоразделительных мембран, проявляющих стойкость к воздействию агрессивных сред; сорбентов для разработки новых методов концентрирования и определения неорганических соединений; модификаторов герметизирующих композиций на основе полидиметилсилоксанов; блок-сополимеров, сшитых изоциануратами в качестве подложки для аналитических сенсоров (органических реагентов) для количественного определения ионов тяжёлых металлов, в том числе в полевых условиях.

Обоснованность научных положений, результатов и выводов диссертации.

Научные положения, результаты и выводы, изложенные в диссертационной работе, имеют высокую обоснованность, так как для решения поставленных в работе задач применялся комплексный подход, включающий систематизацию и глубокий анализ литературных источников, синтез широкой гаммы полимеров с использованием макроинициаторов анионной природы, ароматических изоцианатов и кремнийорганических соединений, а также исследование их характеристик и свойств с привлечением современных методов.

Результаты проведенных исследований обсуждались на всероссийских и международных конференциях в качестве устных и стендовых докладов (опубликовано 59 тезисов докладов конференций). На основе результатов, полученных в ходе выполнения диссертационного исследования, опубликовано 23 научные публикации в том числе 13 статей, индексируемых в системе Web of Science и Scopus (Q1 и Q2), получено 2 патента РФ. Публикации отражают основное содержание диссертации.

Соответствие работы требованиям, предъявляемым к диссертациям.

Диссертационная работа Зарипова И.И. по оформлению, изложению материала, объему выполненных исследований и структуре самой работы в полной мере соответствуют требованиям ВАК, предъявляемым к докторским диссертациям.

Диссертация изложена на 340 страницах машинописного текста, состоит из введения, трех глав, включающих литературный обзор, экспериментальную часть, основные результаты и их обсуждение, заключение и список использованных источников, содержит 161 рисунок и 30 таблиц и библиографию из 513 наименований.

Автореферат и научные публикации достаточно полно отражают содержание диссертации.

Работа соответствует следующим пунктам паспорта специальности 1.4.7. Высокомолекулярные соединения: п. 2. в части «Синтез олигомеров, в том числе специальных мономеров, связь их строения и реакционной способности. Разработка новых и усовершенствование существующих методов синтеза полимеров и полимерных форм» и п. 3. в части «Основные признаки и физические свойства линейных,

разветвленных, в том числе сверхразветвленных, и сетчатых полимеров, их конфигурация (на уровнях: звена, цепи, присоединения звеньев, присоединения блоков) и конформация. Роль межфазных границ. Надмолекулярная структура и структурная модификация полимеров».

Замечания по диссертационной работе

По диссертации Зарипова И.И. можно сделать следующие замечания и задать вопросы:

1. При взаимодействии 2,4-толуилендиизоцианата и макроинициаторов анионной природы, представляющих собой блок-сополимеры оксида этилена и оксида пропилена с терминальными калий-алкоголятными группами, автором исследовались два растворителя: этилацетат и толуол. При этом использование этилацетата от разных производителей приводило к разным результатам, что, по мнению диссертанта, связано с наличием воды и уксусной кислоты в растворителе. И здесь поменяли его на толуол! Неожиданное решение, поскольку толуол значительно менее сольватирующий растворитель, чем этилацетат. Это обстоятельство в дальнейшей работе все равно заставило автора перейти на этилацетат.

В этой связи, на мой взгляд, логичнее было удалить из него примеси - уксусную кислоту и воду, например, кипячением и перегонкой над безводным поташом и исследовать реакцию в этих условиях. А затем можно было исследовать отдельно влияние уксусной кислоты и воды на данную реакцию.

2. Кстати, о катализаторах для данной реакции. Утверждается, что уксусная кислота и бис-фенол А являются катализаторами. Но в схеме 3.1 диссертации (рис.2 автореферата) их роль никак не показана! Более того, трудно представить каталитические количества уксусной кислоты в присутствии избытка калий-алкоголятных групп (образование ацетата калия). И что делает бисфенол А остается загадкой.
3. На схеме 3.1 не очевидно, что все полиизоцианатные фрагменты ацетальной природы должны быть направлены в одну сторону. Для снижения стерических напряжений более логично выглядело бы их альтернирование (направленность в разные стороны). И почему мочевиновые фрагменты собирают слоистые полиизоцианатные структуры в стопку, а не в плоскость?
4. В синтезе на основе полиэдральных олигомерных силсесквиоксанов диссертант использует этилацетат, причем подчеркивает «В процессе всех синтезов использовался этилацетат одной партии» (стр. 138). А что произойдет, если партия будет другой?
5. На рис. 3.112 диссертации (рис.23 автореферата) представлена картина межмолекулярных взаимодействий в виде регулярной сетчатой структуры, которая возможна в белках в виде двойной спирали, но никак не в полиуретанах.
6. Имеется небольшое количество неточностей и неудачных выражений, в частности, неправильное использование обоюдоострой стрелки (схема 3.1) и т.д.

Высказанные замечания по большей части представляют собой отправные точки для дискуссии и возможного дальнейшего развития данной работы и не влияют на

достоверность сделанных выводов и не снижают высокого научного уровня представленной работы Зарипова И.И., которая по своему объему, научной новизне, теоретической и практической значимости полученных результатов соответствует всем требованиям, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени доктора химических наук по специальности 1.4.7. Высокомолекулярные соединения.

На основании выполненных автором исследований разработаны теоретические положения в области создания новых подходов к синтезу, модификации и надмолекулярной организации блок-сополимеров, получаемых с использованием макроинициаторов и ароматических изоцианатов, совокупность которых можно квалифицировать как **научное достижение**.

Диссертация «Полимеры на основе макроинициаторов, ароматических изоцианатов и кремнийорганических соединений: синтез и свойства» соответствует требованиям пунктам 9-11, 13, 14 «Положения о присуждении диссертационных степеней», утвержденного Постановлением Правительства Российской Федерации от 24.09.2013 г. №842 (в действующей редакции), предъявляемым к диссертациям на соискание учёной степени доктора наук. Таким образом, Зарипов Ильназ Ильдарович заслуживает присуждения ученой степени доктора химических наук по специальности 1.4.7. Высокомолекулярные соединения.

Официальный оппонент,
член-корреспондент РАН, профессор,
доктор химических наук (02.00.03 – органическая химия),
профессор кафедры органической и медицинской химии,
Химический институт им. А.М. Бутлерова,
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования "Казанский (Приволжский) федеральный университет"
Антипин Игорь Сергеевич

Адрес места работы: 420008, Республика Татарстан, г. Казань, ул. Кремлевская, 18
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования "Казанский (Приволжский) федеральный университет"

Я, Антипин Игорь Сергеевич, даю согласие на обработку моих персональных данных, связанную с защитой диссертации и оформлением аттестационного дела Зарипова Ильназа Ильдаровича.

Тел.: +7 (843) 233-74-63, +7 903 306-40-80
E-mail: Igor.Antipin@kpfu.ru, iantipin54@yandex.ru

«29» декабря 2025

Антипин Игорь Сергеевич



6



Вход. № 05-8769
«12» 01 2026 г.
подпись