

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу Зарипова Ильназа Ильдаровича **«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 (химические науки)

Диссертационная работа Зарипова Ильназа Ильдаровича посвящена синтезу и установлению фундаментальной взаимосвязи химической и надмолекулярной структуры новых блок-сополимеров, получаемых с использованием ароматических изоцианатов и кремнийорганических соединений. Разработка новых методик синтеза и модификации блок-сополимеров является эффективным способом создания полимерных материалов с необходимыми свойствами и расширяет возможности их применения. Одним из важных направлений применения блок-сополимеров является использование их при создании мембран. В настоящее время мембраны широко используются для решения различных задач: разделения газовых смесей, жидкостей, обезвоживания жидких веществ и красителей. В этом плане промышленное применение находят полимерные материалы, отличающиеся высоким комплексом свойств по разделительной способности, производительности и стабильности. Для создания таких материалов научный и практический интерес представляют макроинициаторы и ароматические изоцианаты, организующие в уретановых эластомерах жесткие блочные структуры, состоящие исключительно из звеньев ароматической природы. Таким образом, **актуальность** диссертационной работы Зарипова И.И. обусловлена как фундаментальностью сделанных в ней теоретических обобщений, так и в плане прикладных приложений полученных результатов.

Структура и содержание диссертации. Диссертационная работа изложена на 340 страницах и имеет традиционное строение. Диссертация состоит из введения и трех глав, включающих в себя литературный обзор, экспериментальную часть и основные результаты с их обсуждением, заключение и список использованных литературных источников (513 наименований). Работа включает 161 рисунок и 30 таблиц.

Анализ содержания работы.

Первая глава представляет собой аналитический обзор литературы в области синтеза, исследования и использования микропористых полимеров, в том числе и блок-сополимеров, в начале которого рассмотрены различные реакции изоцианатов, в том числе процессы уретанообразования с участием олигомерных диолов и реакция циклизации, сопровождаемая образованием изоциануратов, при этом отмечена недостаточность сведений о получении полиизоцианатов ацетальной природы. Рассмотрены сегментированные полиуретаны, синтезированные с использованием симметричных ароматических диизоцианатов, например, симметричный 4,4'-дигидрокси-2,2-дифенилпропан (БФА). Отмечена их низкая реакционная способность, что значительно затрудняет получение протяженных жестких сегментов и непрерывных каркасных полиуретановых структур ароматической природы. Также приведены примеры синтеза органических полимеров с микро- и мезопористой структурой и обсуждены основные области их применения. В данной главе рассмотрены основные направления по

улучшению газотранспортных характеристик полимеров, получаемых с использованием изоцианатов, в том числе правильной организацией их макромолекулярной архитектуры.

Во второй главе - «Экспериментальная часть» - приведены методики синтеза блок-сополимеров, описаны методы исследования строения и надмолекулярной организации полученных полимерных материалов. В работе были использованы такие современные методы как ЯМР спектроскопия на ядрах ^1H и ^{29}Si , спектроскопия в видимой и ИК-областях, динамическое светорассеяние, СЭМ, атомно-силовая микроскопия, электронная спектроскопия, малоугловое рентгеновское рассеяние, ДМА и ТГА, измерения температурных зависимостей тангенса угла диэлектрических потерь. Были проведены физико-механические и электрофизические испытания полученных полимеров. Сорбционная активность полимеров оценивалась по краевым углам смачивания, по водопоглощению и сорбции органических реагентов. Газотранспортные свойства, коэффициенты диффузии и сорбции определялись с использованием манометрического метода Дэйнса-Баррера.

В третьей главе представлены основные результаты, полученные автором. Обсуждение диссертационной работы разделено на 6 частей. *В первом разделе* данной главы приведены схемы синтеза и исследование свойств полимеров на основе МИА (Л4230) и 2,4-ТДИ. Установлены основные факторы, способствующие формированию ОБС, содержащих преимущественно полиизоцианатные структуры ацетальной природы, а также газотранспортные характеристики мембран, полученных на базе ОБС.

Во втором разделе третьей главы рассмотрен синтез ОБС с использованием Gl-POSS, исследованы взаимодействия Л4230, 2,4-ТДИ и Gl-POSS, надмолекулярная структура, физико-механические, газотранспортные свойства ОБС, полученных с использованием Gl-POSS. С использованием малоуглового рентгеновского рассеяния подтверждены доменная упорядоченная структура ОБС и наличие в их структуре пустот. Показано, что в зависимости от содержания Gl-POSS и особенностей надмолекулярной организации органо-неорганических блок-сополимеров параметры решетки составляют от 79 до 87 Å и образцы практически непроницаемы для молекул азота, обеспечивая сравнительно высокие значения проницаемости для аммиака.

В третьем разделе третьей главы приводятся результаты исследований, связанных с синтезом и исследованием устойчивых к самоконденсации кремнезёмных каркасов. Показано, что использование PSiO_2C для модификации ОБС приводит к значительному воздействию на их надмолекулярную организацию и физико-механические характеристики, приводит к повышению коэффициентов диффузии исследуемых газов, показаны перспективы использования в качестве газопроницаемых мембран.

В четвертом разделе третьей главы рассмотрены сшиваемые изоциануратами блок-сополимеры (ИСБС) на основе Л4230, 2,4-ТДИ и Д4, получены реакционноспособные олигомеры - амфифильные блок-сополимеры (SiBC). Установлено, что надмолекулярная структура ИСБС формируется по типу «ядро-оболочка», в которой полиизоцианураты оказываются центром макромолекулярного формирования, создающего своеобразное «ядро» (жесткую внутреннюю структуру) с ответвлениями, состоящими из гибкоцепного SiBC. Показано, что в том случае, когда свободное пространство в надмолекулярной структуре ИСБС заполняется полидиметилсилоксановыми макроцепями происходит повышение проницаемости и селективности пар газов CO_2/CH_4 и CO_2/N_2 .

В пятом разделе третьей главы представлен синтез полидиметилсилоксана путём анионной полимеризации Д4 с использованием устойчивых к самоконденсации кремнезёмных каркасов PSiO_2 в качестве модификатора, исследовано влияние PSiO_2C на скорость полимеризации октаметилциклотетрасилоксана. Изучены реологические свойства ПДМС, полученных с использованием PSiO_2C , а также физико-механические характеристики вулканизованных герметизирующих композиций на основе ПДМС, модифицированных с использованием PSiO_2C . Показано, что PSiO_2C проявляют свойства промоутеров анионной полимеризации Д4. Предложен механизм, согласно которому ПЭО составляющие, сворачиваясь в конформацию краун-эфиров захватывает ионы K^+ , усиливая разделение в пространстве силоксанолят анионов и ионов калия, разрушение их ассоциатов и повышая в итоге скорость полимеризации Д4.

В шестом разделе третьей главы рассмотрены ароматические полиуретаны каркасной структуры на основе Л4230, ароматических изоцианатов и БФА. Установлено, что при взаимодействии хлорида железа(III) с ПЭО протекают окислительно-восстановительные процессы, сопровождающиеся деструкцией ПЭО, частичным восстановлением Fe(III) до Fe(II) с последующим образованием МК. Показано, что МК являются эффективными модификаторами АПУ-ПИЦ. Каркасная структура МКАПУ и распределение гибкоцепной составляющей и МК в полостях каркаса препятствуют эффективному контакту железа, находящегося в разных степенях окисления. Установлено, что МКАПУ проявляют относительно высокую термическую стабильность.

В заключении диссертации содержатся 9 выводов, которые являются обоснованными и достоверными, и полностью соответствуют поставленным задачам.

Научная новизна диссертационной работы основана на синтезе новых блок-сополимеров, содержащих в качестве жёсткоцепной составляющей полиизоцианаты ацетальной природы (ПИО). Впервые определены условия синтеза, включающие температуру, природу растворителя, сокатализаторы и сореагенты. Установлено, что молекулярной массы МИА и содержание периферийных ПЭО блоков в составе МИА влияют на надмолекулярную организацию ОБС. Выявлено, что повышение содержания периферийных ПЭО блоков в составе Л4200 существенно повышают коэффициенты диффузии газообразных NH_3 , CH_4 , H_2S , CO_2 , N_2 и He для мембран, полученных с использованием ОБС, а содержание ПЭО-блоков мало влияет на проницаемость для всех исследованных газов. Впервые получены органо-неорганические полимеры, содержащие в структуре в качестве полифункционального узла ветвления 2,4-ТДИ с Л4230 и GI-POSS. Синтезированы новые сшиваемые изоциануратами полиорганосилоксановые блок-сополимеры (ИСБС) и показано, что надмолекулярная структура ИСБС имеет мультислойную природу. Установлена взаимосвязь эффективности сорбции функциональных органических реагентов (ОР) с размером внешних ПДМС блоков и полиизоциануратной внутренней составляющей. Впервые синтезированы кремнезёмные каркасы, содержащие олигомерные ответвления и силсесквиоксановые фрагменты. Показано, что разработанные PSiO_2C и SiO_2S при модификации ИСБС приводит к улучшению их газотранспортных характеристик.

Теоретическая значимость работы состоит в установлении взаимосвязи химической и надмолекулярной структуры новых блок-сополимеров с их свойствами и определении направленного синтеза полимеров с необходимыми характеристиками

Практическая значимость работы заключается в получении на основе новых блок-сополимеров высокопроизводительных газоразделительных мембран с высоким

комплексом свойств. Перспективно применение ОБС и ИСБС в качестве подложки для аналитических сенсоров для обнаружения ионов тяжёлых металлов, приоритетность полученных результатов подтверждена патентами.

Достоверность результатов, полученных в диссертационной работе Зарипова И.И., и обоснованность выводов исследований подтверждается многократным воспроизведением экспериментов по синтезу новых блок-сополимеров на основе ароматических изоцианатов и кремнийорганических соединений, с использованием комплекса современных физико-химических, физико-механических и термомеханических методов испытаний, а также глубоким анализом полученных результатов.

Основные материалы диссертационной работы обсуждались на всероссийских и международных конференциях. По результатам работы было опубликовано 23 статьи, из которых 13 статей индексируются в научных базах Web of Science и Scopus, получены 2 патента РФ. Диссертация оформлена в соответствии с требованиями ВАК, предъявляемым к кандидатским диссертациям (ГОСТ Р 7.0.11-2011). Материал диссертации изложен последовательно и логично. **Автореферат и опубликованные работы в полной мере отражают содержание и основные выводы диссертации.**

Содержание диссертации соответствует следующим пунктам паспорта специальности 1.4.7. Высокомолекулярные соединения:

п. 2. - Синтез олигомеров, в том числе специальных мономеров, связь их строения и реакционной способности. Разработка новых и усовершенствование существующих методов синтеза полимеров и полимерных форм.

п. 3. - Основные признаки и физические свойства линейных, разветвленных и сетчатых полимеров, их конфигурация (на уровнях: звена, цепи, присоединения звеньев, присоединения блоков) и конформация. Роль межфазных границ. Надмолекулярная структура и структурная модификация полимеров.

п.7 - Физические состояния и фазовые переходы в высокомолекулярных соединениях.

п.9 - Целенаправленная разработка полимерных материалов, обладающих характеристиками, определяющими области их использования в заинтересованных отраслях науки и техники.

В качестве **замечаний и пожеланий** можно отметить следующее:

1. Несмотря на большой экспериментальный материал по изучению влияния различных факторов на синтез различных блок-сополимеров в работе отсутствуют кинетические и термокинетические параметры процессов, например на основе реологических исследований.

2. В работе приводится большое количество ТМА и ДМА кривых, причем в широком температурном диапазоне, однако нет ни одного расчета структурных параметров полимера, что внесло бы значительный вклад в работу.

3 Сравнение кривых механической и диэлектрической релаксации позволило бы автору более доказательно утверждать об α -переходах, а расчеты по ДМА-кривым дополнить количественными данными о структуре фаз.

4. Кривые ДМА рассматриваются как в низкотемпературной области, так и высокотемпературной, для диэлектрических кривых (рис.3.5, высокотемпературная

область не прописана, почему. Это не дает возможность качественно сравнивать механическую и диэлектрическую релаксацию.

5. В диссертации приводится большое количество кривых напряжение-деформация (рис.3.22, 3.23, 3.24, 3.28, 3.56, 3.89, 3.90, 3.111, 3.121, 3.122) но нет сравнения физико-механического поведения материалов путем сопоставления значений модуля, прочности, предельной деформации, характера разрушения.

6. ТГА кривые (рис.3.4, 3.26, 3.58, 3.82, 3.83, 3.84, 3.85, 3.86, 3.123) недостаточно хорошо описаны, следовало бы привести в таблице температуры потери 5% и 10% массы.

7. В разделе 3.5.1 справедливо указано на возможность сворачивания ПЭО-фрагмента наподобие открытоцепных аналогов краун-эфиров (подандов), однако при этом не может замыкаться полноценный цикл как в краун-эфирах, а оксиэтильная цепь закручивается по спирали. При этом максимально прочное связывание ионов калия будет происходить только в случае окружения его 6 атомами кислорода, как в краун-эфире 18-краун-6. Между тем, на рис. 3.98 (б) представлена схема, которая подразумевает участие в связывании с катионом калия как минимум 8 атомов кислорода оксиэтильной цепи ПЭО-фрагмента. В разделе 3.6.2 в случае железа автор уже отмечает, что происходит «закручивание молекулы ПЭО вокруг иона металла». При этом меньшее влияние хлорида лития на вязкость ПЭО-35 можно было легко объяснить гораздо более слабым чем в случае калия связыванием с псевдополостью спирали закрученной цепи молекулы ПЭО.

8. Осталось непонятным, почему для модификации ароматических полиуретанов каркасной структуры (МКАПУ) автор выбрал комплекс ПЭО-35 именно с железом(III). Обладая окислительной способностью эти ионы могут облегчать термодеструкцию материала, что и обнаружил автор. Для анализа же взаимопревращений Fe(II)-Fe(III) в изучаемых системах более плодотворным было бы использование магнитных методов, например, измерения магнитной восприимчивости или мессбауэровской спектроскопии.

9. Имеются также замечания по оформлению работы. Кроме того, встречаются стилистические ошибки и опечатки.

Следует отметить, что приведенные замечания не носят принципиального характера и не влияют на общую **положительную оценку**, не снижают ценности и значимости диссертационной работы. Сделанные замечания в основном носят рекомендательный характер и не умаляют общего впечатления от рассматриваемой диссертации, как о законченной работе, выполненной на современном научно-техническом уровне.

В диссертационной работе Зариповым И.И. разработаны теоретические положения в области синтеза и исследования новых блок-сополимеров, совокупность которых можно квалифицировать как **научное достижение**.

Обоснованность и достоверность научных положений, выводов и рекомендаций, сформулированных в диссертации, не вызывает сомнений. Основные положения, выносимые на защиту, и выводы диссертационной работы Зарипова И.И. являются обоснованными результатами проведенного собственного исследования и соответствуют общепринятым закономерностям современной химии высокомолекулярных соединений.

На основании вышеизложенного можно заключить, что по своей научной новизне, актуальности, достоверности полученных результатов, уровню их обсуждения, научной и практической значимости диссертационная работа Зарипова Ильназа Ильдаровича

«Полимеры на основе макроинициаторов, ароматических изоцианатов и кремнийорганических соединений: синтез и свойства» представляет собой законченную научную работу в области высокомолекулярных соединений, которая полностью соответствует требованиям, предъявляемым к докторским диссертациям, установленным в разделе II «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24.09.2013 № 842. Автор диссертационной работы, Зарипов Ильназ Ильдарович, заслуживает присуждения ученой степени доктора химических наук по специальности 1.4.7. Высокомолекулярные соединения.

Официальный оппонент

доктор химических наук, профессор  Амирова Лилия Миниахмедовна

24 декабря 2025 г.

Амирова Лилия Миниахмедовна, учёная степень: доктор химических наук,
специальность: 05.17.06 - технология и переработка полимеров и композитов
Учёное звание: профессор по кафедре материаловедения и технологии материалов
должность: ведущий научный сотрудник научно-исследовательской лаборатории № 6
Научно-образовательного центра «Центр композиционных технологий» федерального
государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования
«Казанский национальный исследовательский технический университет им. А.Н.
Туполева - КАИ»

Адрес: 420111 г. Казань, ул. Карла Маркса, 10

телефон: +7 (906) 111-32-29

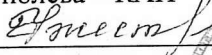
E-mail: amirovaliliyam@mail.ru

Я, Амирова Лилия Миниахмедовна, даю согласие на обработку моих персональных данных, связанную с защитой диссертации и оформлением аттестационного дела И.И. Зарипова.

Подпись Л.М. Амировой заверяю

Учёный секретарь КНИТУ им. А.Н. Туполева – КАИ

кандидат исторических наук



Жестовская Фарида Ахатовна

код. № 05-8766
« 24 » 12 20 25 г.
подпись 