

«УТВЕРЖДАЮ»

Заместитель директора  
Федерального государственного бюджетного  
учреждения науки Федеральный  
исследовательский центр проблем химической  
физики и медицинской химии Российской  
академии наук,



Доктор химических наук  
Золотухина Екатерина Викторовна  
«20» ноября 2025 г.

### ОТЗЫВ

ведущей организации 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)

Современное развитие химии высокомолекулярных соединений и расширение областей потенциального использования полимерных материалов предъявляет требования к целенаправленному и гибкому управлению их техническими свойствами. Последнее может быть достигнуто развитием новых подходов к синтезу, модификации и надмолекулярной организации блок-сополимеров, выделяющихся в специфическую категорию среди полимерных материалов и представляющих собой полимеры, в которых два или более гомополимерных сегмента (блока) соединены посредством ковалентных связей. Путём изменения в широких пределах строения, порядка связывания блочных структур, молекулярной массы и параметров их взаимодействия становится возможным воздействовать на комплекс свойств получаемых материалов и обеспечивать широкий спектр их практического использования. К уникальным

особенностям блок-сополимеров следует отнести их способность к формированию отличающихся многообразием взаимно нерастворимых упорядоченных структур, объединяющихся в собственные микрофазы как в твердом состоянии, так и в растворе. К другим ключевым факторам, контролирующим как результирующие морфологии, так и степень их дальнего порядка, следует отнести макромолекулярную архитектуру БС.

В последние годы приобретает актуальность также направление, связанное с синтезом и исследованием устойчивых к самоконденсации кремнезёмов, содержащих ответвления как гидрофобной, так и гидрофильной природы. В таких наноразмерных структурах ответвления амфифильной природы могут проявлять термодинамическую совместимость как с неполярными, так и с полярными средами. Благодаря этому обстоятельству использование амфифильных органозамещённых кремнезёмов в качестве модификаторов для блок-сополимеров, свойства которых соотносятся с совершенством микрофазного разделения, представляет собой актуальную проблему. Органозамещённые кремнезёмы перспективны также в качестве модификаторов силоксановых каучуков.

В связи с этим диссертационная работа Зарипова И.И., в которой представлены 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 и 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, **является актуальным исследованием.**

Диссертационная работа Зарипова И.И. 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 (513 наименований). Текст диссертации содержит 161 рисунок и 30 таблиц.

## **Анализ содержания работы.**

**Во введении** автором поставлены цели и задачи исследования, сформулирована актуальность диссертационной работы, описывается научная новизна и практическая значимость полученных результатов, представлены основные положения, выносимые на защиту, а также сведения об апробации результатов диссертационного исследования.

**Первая глава** представляет собой аналитический обзор, в начале которого приведены литературные сведения о реакциях изоцианатов, в том числе реакциях уретанообразования. В обзоре достаточно подробно описаны пористые полимеры различной химической структуры, отдельно разобраны примеры пористых полимеров на основе блок-сополимеров и области их практического применения. В первой главе проанализированы также литературные данные об органозамещенных кремнеземах, синтезе полиэдральных олигомерных силсесквиоксанов (POSS) и направлениях их практического использования в виде функционализированных POSS-производных и нанокомпозитов, содержащих различные POSS-компоненты. Исследования литературных источников проведены и среди публикаций, посвященных синтезу, модификации и применению полидиметилсилоксанов, а также газоразделительным мембранам на основе широкого спектра полимерных материалов.

**Вторая глава** посвящена описанию характеристик используемых исходных реагентов, методик синтеза и модификации получаемых полимеров и методов исследования их свойств и характеристик.

**В третьей главе** представлены основные результаты, полученные автором. Данная глава представлена 6 взаимосвязанными разделами. *В первом разделе* синтезированы полимеры на основе на макроинициаторов анионной природы (МИА), представляющий собой блок-сополимер оксидов этилена и пропилена с терминальными калий-алкоголятными группам (Л4230) и 2,4-толуилنديизоцианата (2,4-ТДИ), проведены исследования комплекса свойств и надмолекулярной структуры полученных полимеров. *Во втором разделе* на основе Л4230, 2,4-ТДИ и полифункционального олигомерного силсесквиоксана (GI-POSS) синтезированы органо-неорганические полимеры с каркасной надмолекулярной

структурой, полученные полимеры охарактеризованы с использованием широкого спектра методов исследования, включая малоугловое рентгеновское рассеяние и исследования газотранспортных свойств. В третьем разделе синтезированы устойчивые к самоконденсации кремнезёмные каркасы, содержащие полиэтиленоксидные ответвления ( $\text{PSiO}_2$ ), полиэтиленоксидные и полидиметилсилоксановые ответвления ( $\text{PSiO}_2\text{C}$ ), установлены реакционные условия их получения и особенности строения. Путём частичного замещения тетраэтоксисилана на АГМ-9 синтезированы и исследованы устойчивые к самоконденсации кремнезёмные каркасы, содержащие силсесквиоксановые фрагменты  $\text{SiO}_2\text{S}-(10\div 100)$ . В четвертом разделе путём полиприсоединения октаметилциклотетрасилоксана (Д4), инициированного терминальными калий-алкоголятными группами, входящими в состав Л4230/Л6030, получены реакционноспособные олигомеры - амфифильные блок-сополимеры (SiBC). Проведены исследования сшиваемых изоциануратами блок-сополимеров (ИСBC) в качестве газоразделительных мембран. В пятом разделе установлено, что  $\text{PSiO}_2\text{C}$  проявляют свойства промоутеров анионной полимеризации Д4. Предложен механизм, согласно которому ПЭО составляющие, сворачиваясь в конформацию краун-эфиров захватывает ионы  $\text{K}^+$ , усиливая разделение в пространстве силоксанолат анионов и ионов калия, разрушение их ассоциатов и повышая в итоге скорость полимеризации Д4. Использование модифицированных полидиметилсилоксанов (ПДМС) позволяет оказывать эффективное воздействие на физико-механические свойства герметизирующих композиций на их основе. В шестом разделе путем каталитического воздействия макроинициатора Л4230 на реакцию бисфенола А (БФА) с 4,4-метандифенилдиизоцианатом (МДИ) и его полифункциональными производными получены ароматические полиуретаны с каркасной макромолекулярной структурой. Ароматические полиуретаны (АПУ) каркасной структуры проявляют высокую стойкость к воздействию углеводородных сред, высокую механическую прочность и теплостойкость. Было установлено, что АПУ, модифицированные металлокомплексной системой проявляют более низкие значения удельного объёмного электрического сопротивления в сравнении с АПУ.

**Научная новизна выполненной работы** заключается в следующих полученных результатах.

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  $C=O$  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  $CH_4$ .

Впервые путём взаимодействия 2,4-ТДИ с Л4230 и Gl-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 Gl-POSS создавать каркасные структуры.

Синтезированы новые ИСБС. Показано, что надмолекулярная структура ИСБС имеет мультислойную природу, где внутреннее ядро представлено полиизоциануратным фрагментом, средний слой сформирован амфифильным полиэтиленоксид-полипропиленоксидным блоком, а внешняя оболочка – блоком ПДМС. Эффективность сорбции функциональных органических реагентов 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 силсесквиоксанные 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  $\text{PSiO}_2\text{C}$  для модификации ИСБС приводит к структурированию ИСБС в результате переэтерификации посредством  $\text{PSiO}_2\text{C}$  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 МДИ и его полифункциональными производными впервые получены ароматические полиуретаны с каркасной макромолекулярной структурой, проведена их металлокомплексная модификация

**Теоретическая значимость работы заключается** в установлении фундаментальной взаимосвязи между наличием и содержанием периферийных ПЭО блоков в составе Л4200 и возможностью инициированного раскрытия изоцианатных групп по связи  $\text{C}=\text{O}$  и образованием ПИО блоков. Также установлено, что основным элементом надмолекулярной структуры ОБС являются ПИО блоки. Установлено, что понижение содержания ПЭО составляющей приводит к более жесткой упаковке ПИО блоков в составе ОБС, а ПЭО сегменты, входящие в состав Л4200 располагаются по внутренней полости пустот, образованных ПИО блоками, и происходит микрофазное разделение не только ПИО и Л4200 составляющих, но и разделение ПЭО и ППО сегментов. Предложены модели надмолекулярной структуры ОБС и ИСБС и факторы, обуславливающие их сорбционную активность. Установлено, что содержащие полиэтиленоксидные ответвления и устойчивые к самоконденсации кремнезёмные каркасы проявляют свойства промоутеров анионной полимеризации Д4. Предложен механизм, согласно которому ПЭО составляющие, сворачиваясь в конформацию краун-эфиров, захватывают ионы  $\text{K}^+$ , усиливая разделение в пространстве силоксанолат анионов и ионов калия, разрушение их ассоциатов и повышая в итоге скорость полимеризации Д4.

**Практическая значимость работы** состоит в том, что ОБС, полученные с использованием 2,4-ТДИ и МИА имеют свойства высокоэффективных

газоразделительных мембран, проявляющих стойкость к воздействию агрессивных сред.

Показано, что 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.

На основании результатов работы получено 2 патента Российской Федерации.

**Достоверность результатов**, полученных в диссертационной работе Зарипова И.И. и **обоснованность выводов исследований** подтверждается согласованностью полученных результатов и использованием классических и современных физико-механических и физико-химических методов испытаний.

#### **Публикации.**

Работа прошла тщательную апробацию, материалы обсуждались на всероссийских и международных конференциях в качестве устных и стендовых докладов. Основное содержание диссертации изложено 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 достаточно полно отражает содержание диссертации.

Содержание диссертации 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.

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.

Таким образом, актуальность, научная новизна и практическая значимость диссертации Зарипова И.И. не вызывает сомнений.

По диссертации Зарипова И.И. можно сделать следующие **замечания**:

1. В диссертационной работе не дано должного объяснения причин использования ароматических диизоцианатов, а не алифатических или несимметричного изофорондиизоцианата.
2. Результаты анализа диэлектрических свойств исследуемых полимеров следовало бы использовать не только для изучения надмолекулярной структуры, но и в плане дальнейшего применения этих материалов в качестве диэлектрических покрытий.
3. В работе не дано достаточного объяснения зависимости разрушающего напряжения и относительного удлинения при разрыве для ОБС-GI-POSS от содержания GI-POSS (рис. 3.29, стр. 145).
4. На рисунках 3.5, 3.11, 3.30, 3.31, 3.62, 3.63, 3.115, 3.119 приведены температурные зависимости тангенса угла диэлектрических потерь при постоянной частоте 1кГц. Дополнительные исследования частотных зависимостей позволили бы более полноценно охарактеризовать полученные полимеры.
5. Автором исследованы концентрационные зависимости поверхностного натяжения ПЭО, PSiO<sub>2</sub> и PSiO<sub>2</sub>C в воде, хотя дальнейший синтез с использованием этих соединений проводился в толуоле. Не хватает получения таких же зависимостей в этом растворителе.

6. В таблице 3.2, 3.9, 3.21 значения коэффициента диффузии приведены в виде « $D \times 10^{10}$ ,  $\text{м}^2 \cdot \text{с}^{-1}$ », в таблице 3.13 в виде « $D \cdot 10^8$ ,  $\text{см}^2/\text{сек}$ », что усложняет сравнение результатов, приведенных в разных разделах.

7. На странице 114 диссертации упоминается, что в работе были использованы блок-сополимеры 4200 с содержанием концевых этиленоксидных блоков 15, 20, 30 и 40% (Л4215, Л4220, Л4230 и Л4240 соответственно), однако на стр. 116, 119, 120 упоминается, скорее всего ошибочно, Л4210, не описанный ранее в экспериментальной части.

Указанные замечания не снижают значимость настоящей научной работы. Результаты исследования имеют важное научное и потенциально практическое значение и могут представлять интерес для таких организаций как Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева, МИРЭА - Российский технологический университет, Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук, «Институт технической химии Уральского отделения Российской академии наук» - филиал Федерального государственного бюджетного учреждения науки Пермского федерального исследовательского центра Уральского отделения Российской академии наук, ФГБУН Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук, Филиал НИЦ "Курчатовский институт" - ПИЯФ – Институт высокомолекулярных соединений и в других профильных организациях, связанных с данной областью химии.

Таким образом, диссертация Зарипова Ильназа Ильдаровича «Полимеры на основе макроинициаторов, ароматических изоцианатов и кремнийорганических соединений: синтез и свойства», представленная на соискание ученой степени доктора химических наук по специальности 1.4.7. Высокомолекулярные соединения является научно-квалификационной работой, в которой на основании выполненных автором исследований разработаны теоретические положения, совокупность которых можно квалифицировать как **научное достижение** в области создания новых подходов к синтезу, модификации и надмолекулярной организации блок-сополимеров, имеющее важное значение в соответствующей отрасли науки, что соответствует требованиям п. 9 «Положения о порядке присуждении ученых

степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24.09.2013 г. № 842 (в действующей редакции), предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени доктора наук, а ее автор заслуживает присуждения искомой ученой степени.

Диссертационная работа Зарипова И.И. «Полимеры на основе макроинициаторов, ароматических изоцианатов и кремнийорганических соединений: синтез и свойства» обсуждена, отзыв заслушан и утвержден на заседании секции № 5 Учёного Совета Федерального государственного бюджетного учреждения науки Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии Российской академии наук г. Черноголовка (протокол № 225 от 20 ноября 2025 г.).

Отзыв составила:

доктор химических наук (02.00.06 – Высокомолекулярные соединения),  
Советник научного руководителя, главный научный сотрудник  
Федерального государственного бюджетного учреждения науки  
Федеральный исследовательский центр проблем химической  
физики и медицинской химии  
Российской академии наук

Бадамшина Эльмира Рашатовна

Председатель секции № 5 Учёного Совета  
Федерального государственного бюджетного учреждения науки  
Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и  
медицинской химии Российской академии наук  
кандидат химических наук (02.00.06 – Высокомолекулярные соединения)

Малков Георгий Васильевич

20 ноября 2025

142432, Российская Федерация, Московская область, г. Черноголовка, проспект Академика Семенова, д. 1, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии Российской академии наук ФГБУН ФИЦ ПХФ и МХ РАН  
Тел.: +7(49652)2-44-76, +7 (49652) 244-74, +7 (495) 993-57-07;  
Email: [director@icp.ac.ru](mailto:director@icp.ac.ru)

[www.icp.ac.ru](http://www.icp.ac.ru)

Вход. № 05-8636

« 25 » 11 20 25 г.

подпись



Торжес Бадамшиной И.И. и Малков Георгий Васильевич  
уверено И.И. Малков  
Малков Георгий Васильевич