

УТВЕРЖДАЮ

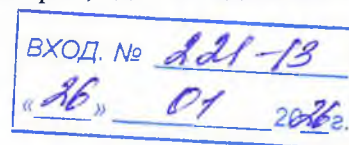


Проректор по научной работе и инновациям
ФГБОУ ВО «КНИТУ», д-р техн. н.
Гильмутдинов И.М.
«23» января 2026 г.

ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения
высшего образования «Казанский национальный исследовательский
технологический университет»
на диссертационную работу **Стяжкина Даниила Витальевича** «Кинетическое
моделирование полимеризации изопрена на ионно-координационных катализаторах на
основе сольватов хлорида гадолиния», представленную на соискание ученой степени
кандидата химических наук по научной специальности 1.4.4. Физическая химия

Актуальность темы исследования. Диссертационная работа Стяжкина Даниила Витальевича посвящена установлению кинетических закономерностей полимеризации изопрена в присутствии катализатора на основе изопропанольных сольватов хлорида гадолиния состава $GdCl_3 \times n$ ИПС–ТИБА (ИПС – изопропиловый спирт, ТИБА – триизобутилалюминий). Исследование является **актуальным**, поскольку применение лантаноидных каталитических систем Циглера-Натта представляет собой важное направление в области химии и технологии современных поколений высокостереорегулярных синтетических каучуков. При этом в основе эффективных технологических решений должны лежать тщательно исследованные физико-химические закономерности процессов, происходящих при получении катализаторов, и кинетика процессов синтеза полидиенов. Анализ степени разработанности темы исследования показывает, что ионно-координационная полимеризация 1,3-диенов в присутствии лантаноидных каталитических систем Циглера-Натта исследовалась многими научными группами, особый вклад в развитие темы внесла научная школа академика Монакова Ю.Б. Наиболее продвинутые решения в этой области получены для катализаторов на основе спиртовых сольватных комплексов галогенидов неодима, доведенные до их промышленного использования. В то же время перспективными рассматриваются катализаторы на основе спиртовых сольватов хлорида гадолиния, так как они обеспечивают более высокий уровень стереорегулярности полиизопрена (до 99.0% 1,4-*цис*-звеньев). Однако активность этих катализаторов в полимеризации диенов ниже, чем у промышленных неодимовых катализаторов. Кинетические причины такого поведения катализаторов до конца не выяснены. Следует отметить, что на современном уровне кинетические исследования таких сложных процессов, протекающих с участием полицентровых гетерогенных гадолиниевых катализаторов, до сегодняшнего дня не



проводились. Таким образом, представленная работа является, несомненно, **актуальной**. В соответствии с актуальностью и степенью разработанности темы исследования в диссертационной работе обоснованно поставлена **цель** – установление физико-химических закономерностей полимеризации изопрена в присутствии катализатора состава $GdCl_3 \times nИПС-ТИБА$, включая развернутое кинетическое исследование полимеризации изопрена на ионно-координационных катализаторах на основе сольватов хлорида гадолиния.

Научная новизна. В диссертационной работе установлено, что причиной низкой активности каталитических систем на основе сольватных комплексов хлорида гадолиния в полимеризации изопрена является низкая скорость инициирования (внедрения первой молекулы мономера в предреакционный центр), иными словами, формирования активных центров полимеризации, что обуславливает необходимость введения в кинетическую схему процесса стадии инициирования. Показано, что полицентровость гадолиниевого катализатора состава $GdCl_3 \times nИПС-ТИБА$ характеризуется наличием четырех типов активных центров полимеризации. Результатом кинетического моделирования полимеризации изопрена с описанием конверсионных зависимостей выхода полимера, динамики средних степеней полимеризации и молекулярно-массового распределения с учетом ее кинетической неоднородности явилось определение кинетических параметров полимеризации – констант скоростей инициирования, роста и передачи цепи на мономер, концентраций предреакционных центров и их динамики в ходе полимеризации для каждого типа активных центров гадолиниевых каталитических систем. Показано, что влияние физико-химических характеристик сольватов (дисперсных характеристик микрогетерогенного катализатора, степени вхождения изопропанола в сольват), зависящих от способов их приготовления, выражается в различной концентрации предреакционных центров каждого типа и не влияет на кинетические характеристики процесса полимеризации на соответствующих типах активных центров. Показано, что высокая активность каталитических систем $GdCl_3 \times nИПС-ТИБА$ –пиперилена обусловлена появлением нового вида активных центров, характеризующегося большим значением константы скорости инициирования роста цепей, и значительным увеличением общей концентрации предреакционных центров.

Теоретическая значимость работы заключается в демонстрации результативности примененного подхода к кинетическому моделированию полимеризации изопрена с учетом ее кинетической неоднородности. В рамках этого подхода были определены число типов активных центров, концентрации предреакционных центров и кинетика их перехода в активные центры полимеризации, а также кинетические параметры процесса для каждого типа активных центров полицентральной каталитической системы с успешным описанием конверсионных зависимостей выхода полимера, динамики средних степеней полимеризации и молекулярно-массового распределения полимера в полном соответствии с экспериментом. Подобные исследования для полимеризации 1,3-диенов на лантаноидных катализаторах ранее не проводились. Разработанный подход, очевидно, может быть применен для кинетического анализа полимеризации 1,3-диенов на других циглеровских катализаторах.

Практическая значимость. Значимым представляется экспериментальное исследование влияния различных способов приготовления сольватных комплексов хлорида гадолиния на активность каталитических систем. Подобные исследования проводились для титановых и неодимовых катализаторов. Однако для гадолиниевых катализаторов такие данные не опубликованы. Соответствующее исследование, выполненное на кинетическом уровне, несомненно, важно не только с научной, но и с практической точки зрения. В ходе этой части работы предложен и апробирован новый способ получения наноразмерной коллоидной суспензии хлорида гадолиния методом замены растворителя, позволяющий сократить время синтеза высокодисперсного сольватного комплекса с 24 часов до 1 часа при сохранении высокой степени сольватации ($n = 2.6$) и формировании мономодального распределения частиц сольвата со средним размером 71 нм. Разработанный метод формирования каталитического комплекса на основе хлорида гадолиния, полученного методом замены растворителя, обеспечивает получение полиизопрена с высоким выходом (до 80% за 1 час полимеризации) при сохранении исключительно высокой стереорегулярности (99.0-99.2% 1,4-цис-звеньев).

Практически важной является разработка надежной методики ЯМР-спектрального определения стереорегулярности полиизопрена, полученного на гадолиниевых катализаторах, что обеспечивает точность определения содержания 1,4-цис-звеньев до 0.1%.

Степень достоверности результатов и обоснованность научных положений и рекомендаций, сформулированных в диссертации. Достоверность результатов исследования и сформулированных на их основе научных положений подтверждается представленными диссертантом подробными и воспроизводимыми экспериментальными данными, полученными с использованием современных физико-химических методов анализа, обоснованным выбором апробированных методов математического моделирования, хорошим согласованием результатов расчетов с экспериментальными данными и опубликованными в открытых источниках данными других исследователей. Обоснованность научных положений и рекомендаций, сформулированных в работе, обуславливается внутренней логикой и согласованностью полученных в работе данных, а также их соответствием общеизвестным представлениям и закономерностям физической химии.

Оценка содержания диссертации

Структура и объем диссертации. Диссертация изложена на 157 страницах, содержит 10 схем, 20 таблиц и 36 рисунков. Работа построена традиционно и включает введение, литературный обзор (глава 1), описание использованных экспериментальных методик (глава 2), описание полученных результатов и их обсуждение (глава 3), заключение, выводы и список цитируемой литературы (203 наименования, в том числе более 60 работ последних 10 лет). Особенно следует отметить наличие в работе развернутого заключения, в котором проведено детальное сравнение физико-химических характеристик процессов, протекающих на неодимовых и гадолиниевых катализаторах, и обозначены направления дальнейшего развития работы.

Во **введении** представлены основные характеристики работы: актуальность, поставленные цели и задачи исследования, научная новизна и значимость.

Первая глава (литературный обзор) представляет собой систематизированный литературный обзор современного состояния исследований в области высоко стереоспецифичных каталитических систем Циглера-Натта для стереорегулярной полимеризации 1,3-диенов. В обзоре детально рассмотрены классические каталитические системы на основе соединений титана и некоторых других переходных элементов, проанализированы факторы, влияющие на активность и стереорегулирующую способность каталитических систем. Особое внимание уделено лантаноидным катализаторам, которые обеспечивают получение полидиенов с исключительно высокой стереорегулярностью. Рассмотрены неодимовые каталитические системы как наиболее активные и широко используемые лантаноидные катализаторы полимеризации диенов. Проанализированы факторы, влияющие на их активность. Отдельно выделены лантаноидоценовые и другие специализированные каталитические системы, способные производить 1,4-*цис*-полиизопрен, максимально близкий по строению к натуральному каучуку. Широко освещены гадолиниевые катализаторы, обладающие наибольшей стереорегулирующей способностью. Приведены примеры различных систем на основе сольватных комплексов галогенидов гадолиния, солей фосфорных кислот, металлоценовых и других композиций. Рассмотрен вопрос полицентровости циглеровских каталитических систем. В заключительной части главы проанализированы современные подходы к моделированию кинетических закономерностей полимеризации 1,3-диенов и формирования молекулярно-массового распределения полимеров в присутствии катализаторов Циглера-Натта.

Вторая глава (экспериментальная часть) посвящена экспериментальной методике исследования. Приведены подробные характеристики исходных реагентов, а также методы их очистки и подготовки. Описаны методики синтеза хлорида гадолиния различными способами, включая традиционный метод и предложенный автором метод замены растворителя, позволяющий получать наноразмерные частицы за минимальное время. Детально изложены процедуры приготовления сольватных комплексов $GdCl_3 \times nИПС$ различными методами. Приведены методики приготовления каталитических комплексов на основе полученных сольватов и проведения полимеризации изопрена. Описаны методы анализа каталитических комплексов и полимеров. Отдельно рассмотрены методы математического анализа кинетических закономерностей полимеризации, включая прямую и обратную задачи кинетического моделирования.

Третья глава (обсуждение результатов) представляет наиболее значимую часть диссертационной работы и посвящена подробному анализу результатов исследования кинетических закономерностей полимеризации изопрена на гадолиниевых каталитических системах. В первой части главы проанализированы экспериментальные подходы к исследованию закономерностей полимеризации изопрена под действием каталитических систем на основе изопропанольных сольватов хлорида гадолиния. Особое внимание уделено оценке стереорегулярности полиизопрена, полученного в присутствии гадолиниевых каталитических систем. Во второй части главы детально исследованы способы получения суспензий сольвата хлорида гадолиния и дисперсные характеристики гадолиниевых каталитических систем. В третьей части главы исследованы кинетические закономерности полимеризации изопрена в присутствии гадолиниевых каталитических систем. В четвертой части главы представлены результаты математического моделирования

кинетических закономерностей полимеризации изопрена в присутствии катализатора состава $GdCl_3 \times n$ ИПС–ТИБА и формирования молекулярно-массового распределения полиизопрена.

Заключение и выводы, сделанные на основании полученных результатов работы, соответствуют сформулированной цели и задачам исследования, отражают вынесенные на защиту научные положения, а также отмечают возможные направления развития работы как в экспериментальном, так и в теоретическом плане.

По материалам диссертационной работы опубликовано 7 статей, включая 2 статьи в рецензируемых научных журналах, рекомендованных Высшей аттестационной комиссией Российской Федерации, 5 статей в ведущих отечественных рецензируемых журналах, индексируемых в базах данных Web of Science и Scopus, и 8 тезисов докладов международного и всероссийского уровней. Основное содержание работы отражено в публикациях автора. В автореферате полностью изложены основная суть работы, ее результаты и выводы.

Рекомендации по использованию результатов и выводов диссертационной работы

Результаты диссертационной работы могут быть интересны научным группам, занимающимся сходными проблемами. Так, представленная методология кинетического моделирования может быть использована для анализа широкого круга процессов ионно-координационной полимеризации 1,3-диенов и олефинов. Для специалистов, работающих в области получения новых видов высокостереоселективных гадолиниевых катализаторов полимеризации, может представлять интерес предложенная методика подготовки образцов для спектроскопической оценки стереорегулярности соответствующих полимеров. Результаты работы могут представлять интерес для специалистов следующих организаций: ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет» (г. Казань), ФГБУН Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова РАН (г. Москва), ФГБУН «Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук» (г. Новосибирск), ФГБОУ ВО «Волгоградский государственный технический университет» (г. Волгоград), ФГБУН Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук (г. Санкт-Петербург), АО «Стерлитамакский нефтехимический завод» (г. Стерлитамак), ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет» (г. Москва), АО Научно-исследовательский институт «ЯРСИНТЕЗ» (г. Ярославль), Ордена Ленина и ордена Трудового Красного Знамени научно-исследовательский институт синтетического каучука имени академика С. В. Лебедева (г. Санкт-Петербург).

Автореферат в полной мере отражает содержание диссертации.

Вопросы и замечания по тексту диссертации:

1. Как доказывались состав и строение синтезированных каталитических систем? Чему были равны выходы каталитических систем?
2. На стр. 70 диссертации утверждается, что сигналы протонов терминальной двойной связи 3,4-звеньев равны 4.79 и 4.86 м.д., но на рисунке 3.1.1а показано, что они равны 4.69 и 4.76 м.д.

3. По какой методике полимер очищался от избытка мономера и растворителя для корректного расчета выхода полимеризации?

4. Чем обусловлено существенно более высокое значение брутто-константы скорости реакции инициирования для активных центров типа 1 каталитической системы $\text{GdCl}_3 \times 2.6\text{ИПС}$ –ТИБА–пиперилена по сравнению с константами для других типов активных центров (табл. 3.2.12)?

5. На стр. 66 утверждается, что константы скоростей инициирования и роста цепи определялись путем минимизирования и функционала (2.4.3), и функционала (2.4.4). Использовалась многокритериальная оптимизация? Если нет, то как все-таки находились значения этих констант скоростей реакций?

6. Скорость полимеризации зависит от произведения констант скоростей роста цепи и концентраций активных центров. Как удалось разделить эти величины и установить неизвестные значения и констант скоростей роста цепи и концентрации предреакционных центров?

7. Как найдены погрешности констант скоростей реакций? Как учитывалась неопределенность значений констант скоростей реакций, вызываемая тем, что скорость полимеризации определяется произведением констант скоростей роста цепи и концентраций активных центров, то есть фактически определяется произведением $k_p \cdot k_i$?

8. Насколько хорошо кинетическая модель прогнозирует поведение реакционной системы в условиях, отличающихся от тех, на которых она была калибрована (например, при изменении температуры, концентрации сокатализатора или типа растворителя)?

9. Какие факторы могут оказаться критичными при масштабировании исследуемого процесса: тепловыделение, массоперенос, смешение, дегазация?

Заключение о соответствии диссертационной работы критериям, установленным Положением о присуждении ученых степеней.

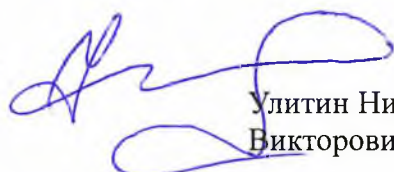
Диссертационная работа Стяжкина Даниила Витальевича «Кинетическое моделирование полимеризации изопрена на ионно-координационных катализаторах на основе сольватов хлорида гадолиния» по своей актуальности, научной новизне, достоверности результатов, теоретической и практической значимости, личному вкладу автора и уровню публикаций является завершенным научно-квалификационным исследованием, в которой решена задача установления физико-химических характеристик ионно-координационных катализаторов на основе изопропанольных сольватов хлорида гадолиния и кинетических закономерностей полимеризации изопрена в их присутствии, имеющая значение для развития физико-химических исследований в области механизма и кинетики сложных полимеризационных процессов. Результаты диссертации значимы для развития областей физической химии, представленных в паспорте специальности 1.4.4. Физическая химия ВАК РФ: п. 9 «Связь реакционной способности реагентов с их строением и условиями протекания химической реакции»; п. 12 «Физико-химические основы процессов химической технологии и синтеза новых материалов».

Диссертационная работа Стяжкина Даниила Витальевича «Кинетическое моделирование полимеризации изопрена на ионно-координационных катализаторах на основе сольватов хлорида гадолиния» соответствует требованиям, предъявляемым к

кандидатским диссертациям, согласно п. 9 Положения о присуждении ученых степеней, утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24 сентября 2013 г. (в действующей редакции), а ее автор – Стяжкин Даниил Витальевич – заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по научной специальности 1.4.4. Физическая химия.


Диссертационная работа Стяжкина Даниила Витальевича и отзыв на нее обсуждались на заседании кафедры общей химической технологии Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Казанский национальный исследовательский технологический университет» (протокол № 7 от 14 января 2026 г.).

Заведующий кафедрой общей химической технологии, доктор химических наук (02.00.06 - Высокомолекулярные соединения), профессор



Улитин Николай
Викторович

Отзыв подготовили:


Профессор кафедры общей химической технологии, доктор химических наук (02.00.04 - Физическая химия), доцент

 Терещенко Константин
Алексеевич

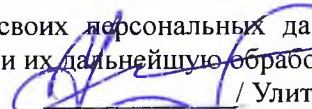
Доцент кафедры общей химической технологии, кандидат химических наук (02.00.04 - Физическая химия)

 Анисимова Виктория
Ивановна

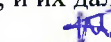
Доцент кафедры общей химической технологии, кандидат химических наук (02.00.06 - Высокомолекулярные соединения)

 Максимов Алексей
Федорович


Я, Улитин Николай Викторович, даю согласие на включение своих персональных данных в документы, связанные с защитой Стяжкина Даниила Витальевича, и их дальнейшую обработку.

 / Улитин Н.В.

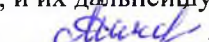
Я, Терещенко Константин Алексеевич, даю согласие на включение своих персональных данных в документы, связанные с защитой Стяжкина Даниила Витальевича, и их дальнейшую обработку.

 / Терещенко К.А.

Я, Анисимова Виктория Ивановна, даю согласие на включение своих персональных данных в документы, связанные с защитой Стяжкина Даниила Витальевича, и их дальнейшую обработку.

 / Анисимова В.И.

Я, Максимов Алексей Федорович, даю согласие на включение своих персональных данных в документы, связанные с защитой Стяжкина Даниила Витальевича, и их дальнейшую обработку.

 / Максимов А.Ф.

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Казанский национальный исследовательский технологический университет». Адрес: 420015, Российская Федерация, г. Казань, ул. Карла Маркса, 68, кафедра общей химической технологии, тел. +7 (843)238-56-94, e-mail: office@kstu, сайт: <https://www.kstu.ru>.

