

ОТЗЫВ

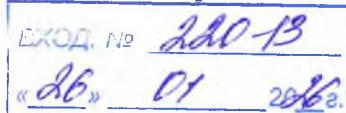
официального оппонента Мифтахова Эльдара Наилевича
на диссертационную работу Стяжкина Даниила Витальевича на тему
«Кинетическое моделирование полимеризации изопрена на ионно-
координационных катализаторах на основе сольватов хлорида гадолиния»,
представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по
научной специальности 1.4.4. Физическая химия

Актуальность темы диссертации

Развитие технологий синтеза эластомеров, в частности стереоспецифических синтетических каучуков, является важнейшей задачей современной химической промышленности. Полиизопрен с высокой долей *cis*-1,4-звеньев (близкой к природному каучуку) востребован при производстве шин и других изделий, требующих высоких упруго-прочностных характеристик. Достижение требуемой стереорегулярности в полимеризации изопрена обеспечивается применением ионно-координационных катализитических систем на основе соединений лантаноидов. Наиболее широко в промышленности известны неодимсодержащие катализаторы, однако поиск и исследование новых катализаторов на основе других элементов, таких как гадолиний, представляет значительный научный и практический интерес.

Катализитические системы на основе сольватных комплексов хлорида гадолиния, способны обеспечивать высокостереорегулярную полимеризацию диенов, однако по литературным данным характеризуются сравнительно низкой каталитической активностью. Проблема повышения активности гадолиниевых катализаторов является актуальной, так как ее решение позволит расширить ассортимент эффективных стереоспецифических катализаторов для синтеза каучуков. Установление причин низкой активности и факторов, влияющих на кинетику полимеризации изопрена в присутствии таких систем, требует комплексного подхода, сочетающего современные физико-химические методы исследования и математическое моделирование.

Актуальность данного исследования обусловлена также общей тенденцией к внедрению компьютерного моделирования в разработку и оптимизацию химико-технологических процессов. Детальное кинетическое моделирование процесса позволяет глубже понять его механизм на молекулярном уровне, предсказать влияние различных факторов на скорость полимеризации и структуру получаемого полимера, а также выработать рекомендации по управлению. Таким образом, тема диссертации Стяжкина Д.В., посвященная кинетическому моделированию полимеризации изопрена на катализаторах на основе сольватов хлорида гадолиния, является актуальной



и востребованной. Ее результаты вносят вклад в развитие физико-химических основ стереоспецифической полимеризации диенов и имеют прикладное значение для создания новых высокоэффективных каталитических систем.

Содержание работы и основные научные результаты .

Диссертационная работа изложена на 157 страницах машинописного текста, включает 10 схем, 36 рисунков и 20 таблиц. Структура диссертации состоит из введения, литературного обзора (глава 1), экспериментальной части (глава 2), результатов исследования и их обсуждения (глава 3), выводов, списка сокращений и списка цитируемой литературы, который содержит 203 наименования

Во введении обоснована актуальность темы исследования, сформулированы цель и задачи работы, отражены научная новизна, теоретическая и практическая значимость, а также основные положения, выносимые на защиту.

Первая глава (литературный обзор) представляет собой развернутый литературный обзор современного состояния исследований в области ионно-координационной полимеризации 1,3-диенов. Подробно рассмотрены каталитические системы на основе переходных металлов и лантаноидов, включая неодимовые и гадолиниевые катализаторы. Проанализированы вопросы полицентровости циглеровских каталитических систем, механизмы формирования активных центров и влияние физико-химических параметров катализатора на кинетику и стереоспецифичность полимеризации. Также рассмотрены основные подходы к кинетическому моделированию полимеризационных процессов и методы описания молекулярно-массовых характеристик полимеров.

Во второй главе (экспериментальная часть) подробно изложена экспериментальная часть работы. Описаны методы получения сольватных комплексов $\text{GdCl}_3 \cdot n\text{IPС}$ различными способами, условия проведения полимеризации изопрена и примененные методы анализа, включая ЯМР- и ИК-спектроскопию, гель-проникающую хроматографию и метод лазерного светорассеяния. Описаны методы численного решения прямой и обратной задач химической кинетики, используемые для моделирования процесса и идентификации кинетических параметров.

Третья глава (обсуждение результатов) посвящена обсуждению полученных результатов. Исследовано влияние способов получения сольватных комплексов хлорида гадолиния на дисперсные характеристики каталитических систем и кинетические закономерности полимеризации изопрена. Установлено наличие выраженного индукционного периода, обусловленного низкой скоростью формирования активных центров

полимеризации.

Показано, что адекватное описание экспериментальных данных возможно только при учете кинетической неоднородности каталитической системы. Установлено, что катализатор состава $\text{GdCl}_3\text{-nIPС-TIBA}$ характеризуется наличием четырех типов активных центров полимеризации. Для каждого типа активных центров определены константы скоростей инициирования, роста и передачи цепи. Разработанная кинетическая модель удовлетворительно описывает экспериментальные зависимости конверсии мономера, динамику формирования молекулярно-массовых характеристик полизопрена и вклад различных типов активных центров в суммарный процесс полимеризации.

В работе также проведен детальный анализ стереорегулярности полученных полизопренов методом ЯМР-спектроскопии. Показано, что все исследованные каталитические системы обеспечивают получение высокостереорегулярного полизопрена с содержанием *цис*-1,4-звеньев на уровне 98–99 %. Установлено, что различия в способах получения сольватных комплексов GdCl_3 отражаются преимущественно на концентрациях предреакционных центров различных типов и практически не влияют на стереоспецифичность активных центров полимеризации.

В заключении диссертации даны обобщенные выводы по результатам работы. Сформулированные выводы полностью соответствуют поставленной цели и задачам исследования, свидетельствуя о том, что цель достигнута, а все задачи диссертационной работы решены.

Научная новизна

Научная новизна диссертационной работы Стяжкина Д.В. заключается в следующем:

1. Впервые установлено, что основной причиной низкой каталитической активности ионно-координационных систем на основе сольватных комплексов хлорида гадолиния в полимеризации изопрена является низкая скорость инициирования. Данный вывод получен на основе сопоставления экспериментальных кинетических данных и результатов численного моделирования.

2. Показано, что каталитическая система состава $\text{GdCl}_3\text{-nIPС-TIBA}$ является полицентровой и характеризуется наличием четырех типов активных центров полимеризации, отличающихся значениями кинетических параметров элементарных стадий процесса.

3. Разработана кинетическая модель полимеризации изопрена с учетом кинетической неоднородности каталитической системы, на основе которой впервые определены константы скоростей реакций инициирования, роста и

передачи цепи для каждого типа активных центров гадолиниевого катализатора.

4. Установлено, что способы получения изопропанольных сольватов хлорида гадолиния влияют преимущественно на распределение концентраций предреакционных центров различных типов, при этом кинетические характеристики и стереоспецифичность активных центров полимеризации остаются практически неизменными.

Теоретическая и практическая значимость работы

Теоретическая значимость диссертационной работы Стяжкина Д.В. заключается в развитии физико-химических представлений об ионно-координационной полимеризации 1,3-диенов на лантанидных катализитических системах, в частности на катализаторах на основе изопропанольных сольватов хлорида гадолиния.

В работе получены новые данные о кинетической природе полимеризации изопрена в присутствии гадолиниевых катализитических систем. Показано, что низкая активность данных катализаторов обусловлена низкой скоростью формирования активных центров, а не особенностями стадии роста полимерной цепи. Существенным теоретическим результатом является установление полицентрового характера катализитической системы $\text{GdCl}_3 \cdot n\text{IPС-ТИБА}$ и обоснование наличия четырех типов активных центров полимеризации с различными кинетическими параметрами. Разработанная кинетическая модель с учетом кинетической неоднородности позволяет описывать как брутто-кинетику процесса, так и вклад отдельных типов активных центров в формирование молекулярно-массовых характеристик полимера.

Практическая значимость диссертационной работы заключается в возможности использования полученных результатов при разработке и совершенствовании катализитических систем для синтеза высокостереорегулярного полизопрена. Автором разработана надежная методика ЯМР-спектрального определения стереорегулярности полизопрена, а также предложен новый способ получения наноразмерной коллоидной суспензии хлорида гадолиния методом замены растворителя, позволяющий сократить время приготовления катализитической системы при сохранении ее высокой стереорегулирующей способности. Разработанная кинетическая модель может быть использована для прогнозирования кинетических и молекулярных характеристик процесса полимеризации и оптимизации условий синтеза полизопреновых каучуков.

Достоверность и обоснованность, полученных в диссертации научных положений и практических результатов

Достоверность и обоснованность результатов диссертационной работы Стяжкина Д.В. не вызывают сомнений. Все научные выводы опираются на корректно выполненные эксперименты и расчетные исследования. Экспериментальные данные, приведенные в работе, получены с использованием современного высокоточного оборудования (спектрометры ЯМР и ИК, хроматографы, лазерные анализаторы частиц и др.) в условиях, обеспечивающих воспроизводимость результатов. Применены проверенные физико-химические методы анализа, соответствующие мировым стандартам в области полимерной химии.

Математическое моделирование процесса полимеризации выполнено на основе фундаментальных законов химической кинетики. Разработанная автором кинетическая модель прошла проверку путем сопоставления расчетных и экспериментальных данных, что позволяет говорить об удовлетворительной адекватности принятых в модели допущений. Выявленные в работе закономерности не противоречат современным представлениям, сформированным в исследованиях лантанидных катализитических систем, что дополнительно подтверждает обоснованность полученных выводов.

Данные исследования докладывались и обсуждались на всероссийских и международных конференциях высокого уровня. По материалам диссертации опубликовано 15 научных работ, в том числе 7 статей в рецензируемых научных журналах (2 статьи – в изданиях, рекомендованных ВАК, и 5 статей – в ведущих российских журналах, индексируемых в международных базах данных Web of Science и Scopus), а также 8 публикаций в сборниках трудов всероссийских и международных конференций. Количество и уровень публикаций полностью соответствуют требованиям ВАК к работам подобного уровня и указывают на достоверность полученных данных и признание результатов диссертации научным сообществом.

Реализация результатов работы

Основные научные результаты, полученные в диссертации, внедрены в практику научно-исследовательской деятельности. Разработанные методы и подходы используются в лаборатории полимерной химии Федерального исследовательского центра «Уфимский федеральный исследовательский центр Российской академии наук» (УФИЦ РАН) при выполнении научных проектов. В частности, результаты диссертации нашли применение при выполнении государственного задания (№ FMRS-2022-0028) и гранта

Российского научного фонда № 23-13-20024, направленного на исследование свойств новых виниловых и диеновых полимеров. Полученные экспериментальные данные и разработанная модель уже используются в продолжении исследований по оптимизации стереоспецифических катализаторов полимеризации.

Кроме того, некоторые элементы работы имеют образовательное и прикладное значение. Разработанная методика ЯМР-спектрального анализа стереорегулярности полимеров может быть применена в учебном процессе для подготовки молодых специалистов в области полимерной химии, а также при выполнении практических работ в исследовательских центрах и университетах, связанных с синтезом и анализом полимерных материалов.

Замечания и рекомендации по диссертационной работе

Наряду с положительной оценкой диссертационной работы следует отметить ряд замечаний и вопросов, не снижающих ее научной ценности, но заслуживающих обсуждения.

1. Численное решение системы кинетических уравнений и процедура оптимизации параметров в работе описаны в обобщенном виде, без указания конкретных используемых алгоритмов и критериев сходимости. Это затрудняет оценку численной устойчивости расчетов и воспроизводимости полученных результатов.

2. Следует отметить, что средняя экспериментальная погрешность метода гель-проникающей хроматографии при определении формы молекулярно-массовых распределений, как правило, составляет не менее 3–5 %. При этом снижение среднеквадратичного отклонения аппроксимации при переходе от трех к четырем типам активных центров составляет порядка 1 %. Целесообразно обсудить, является ли наблюдаемое улучшение качества аппроксимации статистически значимым с учетом экспериментальной погрешности метода гель-проникающей хроматографии.

3. Используемый в работе подход к решению обратной кинетической задачи позволяет получить согласованный набор модельных параметров, однако не обеспечивает их однозначной физико-химической интерпретации. При переходе к моделям с большим числом типов активных центров возрастает число подбираемых параметров, в связи с чем найденные константы целесообразно рассматривать как эффективные параметры модели.

4. В диссертации показано, что различные способы приготовления сольватного комплекса хлорида гадолиния для каталитической системы $\text{GdCl}_3\text{-nИПС-ТИБА}$ приводят к различиям в исходных концентрациях предреакционных центров, которые далее используются при моделировании кинетики полимеризации. Вместе с тем физико-химические причины

указанных различий специально не обсуждаются. Краткое рассмотрение возможных факторов, влияющих на величину начальной концентрации предреакционных центров, способствовало бы более глубокой интерпретации полученных результатов.

5. В работе приведены графические зависимости молекулярно-массовых распределений, однако численные массивы экспериментальных данных, использованные при моделировании и аппроксимации, в явном виде не представлены. Это затрудняет независимую проверку и воспроизводимость выполненных расчетов.

6. Имеются также отдельные замечания по оформлению диссертации и стилю изложения: в работе не везде выдержано единообразие оформления числовых данных (использование точки и запятой в качестве разделителя целой и дробной части числа), а также применяются различные обозначения операции умножения в формулах («·» и «×») без их явного разграничения, что несколько усложняет восприятие математического аппарата.

Тем не менее, перечисленные недостатки и пожелания не снижают общей ценности выполненного исследования. Выводы и научные положения диссертации Стяжкина Д.В. обоснованы полученными данными, а выявленные замечания могут служить основой для дальнейшего развития темы, не умаляя значимости достигнутых результатов.

Оценка содержания диссертационной работы в целом

Таким образом, на основании всестороннего анализа диссертационной работы считаю, что работа Стяжкина Даниила Витальевича на тему «Кинетическое моделирование полимеризации изопрена на ионно-координационных катализаторах на основе сольватов хлорида гадолиния», представленная на соискание ученой степени кандидата химических наук по научной специальности 1.4.4. Физическая химия, представляет собой завершенную научно-квалификационную работу. Диссертация выполнена на высоком научном уровне. Содержание автореферата и опубликованных соискателем научных трудов полностью отражает содержание выполненного диссертационного исследования.

Результаты диссертации значимы для развития областей физической химии, представленных в паспорте специальности 1.4.4. Физическая химия ВАК Российской Федерации: 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».

Диссертация соответствует требованиям, установленным пунктами 9–11, 13 и 14 Положения о присуждении ученых степеней, утвержденного

постановлением Правительства Российской Федерации № 842 «О порядке присуждения ученых степеней» от 24 сентября 2013 г., предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук.

Считаю, что ее автор, Стяжкин Даниил Витальевич, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия.

Официальный оппонент:

доктор физико-математических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия, профессор кафедры инструментального и прикладного программного обеспечения Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «МИРЭА – Российский технологический университет»,

Адрес: 119454, Россия, г. Москва, Проспект Вернадского, д. 78, тел.: +7 (499) 215-65-65, E-mail: promif@mail.ru

Мильтахов Эльдар Наилевич
Мифтахов Эльдар Наилевич
Дата: *19 января* 2026 г.

Я, Мильтахов Эльдар Наилевич, даю согласие на включение своих персональных данных в документы, связанные с защитой Стяжкина Даниила Витальевича, и их дальнейшую обработку.

Мильтахов Э.Н. /Мифтахов Э.Н.

