

ОТЗЫВ

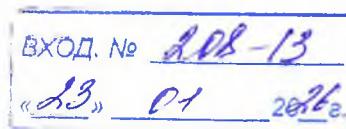
официального оппонента Насырова Ильдуса Шайхитдиновича на диссертационную работу Стяжкина Даниила Витальевича на тему «Кинетическое моделирование полимеризации изопрена на ионно-координационных катализаторах на основе сольватов хлорида гадолиния», представленную на соискание ученой степени кандидата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

Актуальность темы диссертационного исследования

В синтетической химии полидиенов полизопрену (ПИ) принадлежит особое место. Это синтетический аналог натурального каучука (НК). В исследованиях по химии ПИ установлены возможности управления стереохимией макромолекул и закономерности полимеризации изопрена на катализаторах различного типа с целью получения полимера с заданными характеристиками. Объем научных публикаций по этой теме в литературе весьма велик. Важный этап в области химии и технологии ПИ был связан с исследованиями катализаторов Циглера-Натта на основе лантаноидов, прежде всего неодима. Научные исследования неодимовых катализаторов в итоге привели к созданию промышленного производства отечественного неодимового полизопрена. Стремление исследователей приблизить микроструктуру синтетического ПИ к микроструктуре НК способствовало продолжению поиска и разработке новых катализитических систем. В этом направлении наиболее разработанным и возможным к промышленной реализации оказалась катализитическая система на основе гадолиния. В связи с этим диссертационное исследование Стяжкина Даниила Витальевича, посвященное изучению отдельных аспектов процесса синтеза ПИ с использованием катализитической системы на основе изопропанольного сольвата хлорида гадолиния и триизобутилалюминия с применением экспериментальных методов и методов математического моделирования, является актуальной.

Структура и содержание диссертационной работы

Диссертационная работа построена традиционно. Структура и содержание диссертации логически последовательны и обеспечивают достижение поставленной цели. Диссертационная работа изложена на 157 страницах машинописного текста и включает 36 рисунков, 10 схем, 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. Из 203 цитируемых источников на работы последних 10 лет приходится 64 источника, в т.ч. 37 за последние 5 лет. Таким



образом литературный обзор отражает актуальное состояние исследований в данной области.

Во введении обоснована актуальность темы, связанной с совершенствованием синтеза стереорегулярных каучуков. Перспективными катализаторами в развитии направления можно считать катализаторы на основе спиртовых сольватов галогенидов гадолиния, поскольку они обеспечивают очень высокий уровень стереорегулярности полизопрена, однако, как неоднократно отмечено, подобные системы могут характеризоваться более низкой активностью в полимеризации диенов в сравнении с промышленно используемыми неодимовыми катализаторами схожего состава. Установление причин низкой активности гадолиниевых катализаторов на основе спиртовых сольватов хлорида гадолиния, а также установление основных закономерностей полимеризации изопрена в присутствии этих систем актуально в плане разработки способов получения эффективных катализаторов для синтеза высоко стереорегулярного ПИ. Сформулированы цель, задачи, научная новизна и практическая значимость исследования.

В литературном обзоре (первая глава) рассмотрено современное состояние исследований в области высоко стереоспецифичных катализаторов Циглера-Натта полимеризации 1,3-диенов. Рассмотрены основные представители циглеровских катализаторов – классические титановые системы, лантаноидные катализаторы и современные металлоценовые и другие системы, обладающие высокой стереорегулирующей способностью. Отдельно рассмотрены основные подходы к описанию полицентровости циглеровских катализаторов и моделирование кинетики полимеризации и молекулярно-массовых распределений ПИ, образующихся на ионно-координационных катализаторах.

В экспериментальной части (вторая глава) описываются объекты исследования и методики получения: хлорида гадолиния, сольватных комплексов хлорида гадолиния с изопропанолом, катализаторов на их основе, а также проведение полимеризации изопрена в присутствии полученных катализических систем. Описаны методы физико-химического анализа полученных полизопренов и исходных сольватных комплексов, описаны основы анализа кинетических закономерностей полимеризации изопрена в присутствии гадолиниевого катализатора.

В главе **обсуждение результатов (третья глава)** представлены результаты исследований закономерностей полимеризации изопрена на гадолиниевых катализических системах. Описаны экспериментальные подходы к оценке стереорегулярности полизопрена, полученного в присутствии гадолиниевых

катализитических систем, включая разработку надежной методики ЯМР-спектроскопического определения, обеспечивающей удаление следовых количеств соединений гадолиния из полимера. Проведено сравнение эффективности различных способов получения сольватных комплексов хлорида гадолиния (механическое перемешивание, гидродинамическое воздействие в турбулентных потоках, ультразвуковая обработка, метод замены растворителя) и изучено их влияние на дисперсные характеристики катализитических систем и их активность в полимеризации изопрена.

Кинетические закономерности полимеризации изопрена исследованы с использованием современных методов математического моделирования. Установлено, что причиной низкой активности гадолиниевых катализитических систем является низкая скорость инициирования (внедрения первой молекулы мономера). Установлена полицентровость каталитической системы состава $\text{GdCl}_3 \times n\text{ИПС-ТИБА}$, проявляющаяся в существовании четырех типов активных центров, характеризующихся различным набором кинетических констант (константы инициирования, роста и передачи цепи). Показано, что физико-химические параметры сольватов хлорида гадолиния, зависящие от метода их получения, влияют на распределение концентрации предреакционных комплексов (в работе обозначены как предреакционные центры ПЦ), но не изменяют кинетические характеристики полимеризации на конкретных типах активных центров. Выявлено, что использование хлорида гадолиния, полученного методом замены растворителя, позволяет значительно сократить время подготовки каталитического комплекса при сохранении высокой стереорегулярности полизопрена. Сформулированные выводы соответствуют цели и задачам, поставленным в диссертационной работе, и свидетельствуют о том, что цель достигнута, а задачи решены.

Степень обоснованности научных положений и выводов

Достоверность полученных результатов обеспечивается и подтверждается квалифицированным использованием арсенала современных физико-химических методов анализа и современного исследовательского оборудования, а также современных методов кинетического моделирования. Надежность полученных результатов обеспечивает, в свою очередь, достоверность научных положений, сформулированных в диссертации.

Выдвинутые положения прошли апробацию на 6 всероссийских и международных конференциях. Таким образом, научные положения, выводы и рекомендации, сформулированные в диссертации, представляются обоснованными и достоверными.

Научная новизна

Научная новизна работы заключается в следующем.

– Научно значимыми новыми данными являются результаты анализа влияния способа приготовления компонента каталитической системы – изопропанольного сольвата хлорида гадолиния на активность каталитической системы. Проанализированы 4 способа приготовления сольвата (3 общеизвестных и один новый). При этом на основе результатов глубокого кинетического анализа показано, что влияние способа приготовления сольвата отражается не на числе активных центров и/или кинетических параметрах функционирования активных центров роста цепей, а на распределении концентраций предреакционных комплексов, но, в целом, не влияют на кинетические характеристики полимеризации на конкретных типах активных центров.

– Надежно определена полицентровость гадолиниевой каталитической системы при полимеризации ИП, выражаясь в наличии 4 типов активных центров. Новым результатом является сохранение полицентровости на протяжении всего процесса до полного его завершения независимо от способа приготовления каталитической системы. В случае титановых и неодимовых каталитических систем, полученных при гидродинамических воздействиях, полицентровость, например, уменьшается до одного типа (моноцентровость).

– Впервые показано, что для адекватного кинетического описания процесса полимеризации ИП на каталитической системе $GdCl_3 \times n$ ИПС–ТИБА необходимо в кинетической схеме процесса обязательно учитывать низкую скорость перехода предреакционных комплексов в активные центры полимеризации, т.е. низкую скорость инициирования полимеризации с определением констант скоростей инициирования для каждого вида активных центров.

– Применена кинетическая модель полимеризации изопрена на гадолиниевом катализаторе, учитывающая кинетическую неоднородность полимеризации; количественно определены константы скоростей инициирования, роста цепи и передачи цепи для каждого типа активных центров.

– Установлено, что физико-химические характеристики сольватов хлорида гадолиния, зависящие от метода их получения, влияют на распределение концентрации предреакционных комплексов, но, в целом, не влияют на кинетические характеристики полимеризации на конкретных типах активных центров.

– К научной новизне можно отнести результаты по механизму активирующего действия пиперилена на гадолиниевую каталитическую систему. Показано, что оно состоит в кардинальном изменении концентрации предреакционных комплексов и полицентровости системы с сохранением самого

высокомолекулярного и быстрого вида активных центров «безпипериленового» катализатора и формированием нового типа активных центров, с очень высокой скоростью инициирования, образующегося с участием пиперилена.

Теоретическая и практическая значимость работы

Теоретическая значимость работы заключается в получении новых данных о взаимосвязи между составом полицентровых гадолиниевых каталитических систем на основе изопропанольных сольватов хлорида гадолиния, способов их приготовления и кинетикой полимеризации изопрена. Впервые для данных систем разработана кинетическая модель, учитывающая концентрацию разных типов предреакционных комплексов, кинетику их перехода в активные центры полимеризации и индивидуальные константы стадий полимеризации на каждом типе активных центров. Работа вносит важный вклад в развитие представлений о полимеризации диенов на лантанидных каталитических системах, механизме активирующего действия диенов другой природы (пиперилена) на циглеровские катализаторы, предоставляя методологическую основу для анализа каталитической активности при направленном дизайне полицентровых каталитических систем.

Практическая значимость работы заключается в разработке двух технологических решений, направленных на оптимизацию синтеза катализаторов и анализа полимеров. Предложена надежная методика подготовки образцов «гадолиниевого» полизопрена к анализу методом ЯМР-спектроскопии для достоверного определения стереорегулярности. Разработан новый метод получения нанодисперсной формы хлорида гадолиния путем контролируемой замены растворителя, который сокращает время подготовки каталитической системы в сравнении с традиционными подходами, а также повышает ее активность в полимеризации изопрена.

Полнота изложения основных результатов диссертации в опубликованных трудах

По теме диссертации опубликовано 15 научных трудов, из которых – 7 это научные статьи, в том числе: 2 статьи в рецензируемых научных журналах, рекомендованных Высшей аттестационной комиссией Российской Федерации, 5 статей в ведущих российских журналах, индексируемых в базах данных Web of Science и Scopus. Публикации полностью соответствуют содержанию диссертации. Материалы диссертации неоднократно докладывались на международных и всероссийских научных конференциях по профилю исследований, что свидетельствует о всесторонней апробации работы. Автореферат полностью отражает содержание диссертации.

Замечания по диссертации

1. На практике основным способом регулирования молекулярных характеристик полизопрена на лантоноидных каталитических системах является ввод в ракционную среду диизобутилалюминийгидрида (ДИБАГ). Почему-то этот момент в работе не учтен и не обсуждается?
2. В выводе п. 7 констатируется, что стереорегулярность получаемого во всех экспериментах ПИ (99.0 – 99.2 % 1,4-*цис*-звеньев) не зависит от условий синтеза, состава и способа приготовления катализатора. В тоже время в других источниках такую зависимость можно встретить. В диссертационной работе такой факт не обсуждается.
3. В работе говорится о новых способах приготовления катализатора и о разработке новых технологических решений. Почему-то по новым способам и разработкам не получены патенты на изобретения?
4. В таблице 1 в разделе Заключения следовало бы указать конкретные составы катализаторов с указанием соотношения Al/Nd и Al/Gd и содержания в них пиперилена.
5. Есть некоторые замечания к оформлению диссертации. Подпись к рис. 3.1.10 написана некорректно; в подписи к рис. 3.1.14 не приведен состав неодимового катализатора; не соблюден принцип единообразия обозначения отдельных величин, например, показатель конверсии мономера обозначен то Y, то U; молекулярные характеристики полизопрена обозначены то как \bar{P}_w и \bar{P}_n , то как M_w и M_n ; неправильная размерность величины \bar{P}_w в табл. 3.2.7. Есть замечания к оформлению некоторых ссылок в списке литературы.

Сделанные замечания не влияют на общее положительное впечатление от работы.

Заключение

Диссертация Стяжкина Д.В. «Кинетическое моделирование полимеризации изопрена на ионно-координационных катализаторах на основе сольватов хлорида гадолиния» представляет собой завершенную научно-исследовательскую работу, которая содержит решение задачи кинетического анализа действия каталитической системы $\text{GdCl}_3 \times n(\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}) - \text{Al}(\text{изо-C}_4\text{H}_9)_3$ в полимеризации изопрена, имеющей значение для развития теоретических представлений о катализе полимеризационных процессов и методологии кинетического анализа полимеризации диенов на циглеровских каталитических системах в синтезе стереорегулярных каучуков.

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 Стяжкина Д.В. соответствует требованиям п. 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. (в действующей редакции), предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук.

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

Официальный оппонент:

кандидат химических наук (специальность 02.00.04 – Физическая химия), советник директора по производству изопрена и синтетических каучуков акционерного общества «Стерлитамакский нефтехимический завод», Адрес: 453103, г. Стерлитамак, ул. Техническая, зд.106, тел. +7 (3473) 29-40-82, тел. +7 (917)-348-90-47; e-mail: nasyrov.ish@ruschem.ru

 Насыров Ильдус Шайхитдинович
(подпись)

«21» января 2026 г.

Я, Насыров Ильдус Шайхитдинович, даю согласие на включение своих персональных данных в документы, связанные с защитой Стяжкина Даниила Витальевича, и их дальнейшую обработку:

 Насыров Ильдус Шайхитдинович

Подпись Насырова И.Ш. заверяю:

Начальник отдела кадров АО «Стерлитамакский нефтехимический завод»

Панчихина Т.В.

Адрес: 453103, г. Стерлитамак, ул. Техническая, зд.10б, тел. +7 (3473) 29-40-39;
e-mail: info.snhz@ruschem.ru.

