



«УТВЕРЖДАЮ»

И.о. директора ФИЦ ХФ РАН, д.ф.-м.н.

В.С. Иванов

«25» ноября 2025 г.

ОТЗЫВ

ведущей организации на диссертацию Исмагилова Рустема Тальгатовича на тему **«Кинетический анализ действия титановой каталитической системы, подготовленной в турбулентных потоках, в ионно-координационной сополимеризации бутадиена и изопрена»**, представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.14. Кинетика и катализ

Актуальность темы

Значительную часть производимых в мире синтетических каучуков получают в результате (со)полимеризации диенов в присутствии каталитических систем Циглера-Натта. Активность гетерогенных каталитических систем Циглера-Натта зависит от дисперсности их частиц и, как показано в исследованиях Ю.Б. Монакова и его учеников, может быть повышена за счет предварительной подготовки реакционной смеси (со)полимеризации в турбулентных потоках, создаваемых в трубчатом турбулентном аппарате диффузор-конфузорной конструкции. Рост активности каталитических систем при этом связан с диспергированием и развитием поверхности их частиц. В настоящее время этот эффект теоретически интерпретирован только для процессов гомополимеризации бутадиена и изопрена и не интерпретирован для более общего объекта исследования — их сополимеризации, продукт которой обладает хорошим комплексом свойств — он имеет такую же износостойкость, как и полибутадиен, но более морозостоек и эластичен, чем полибутадиен, за счет наличия в его составе изопреновых звеньев.

Таким образом, построение теоретического описания влияния турбулентности реакционной смеси на этапе ее формирования на активность каталитических систем Циглера-Натта в сополимеризации бутадиена и изопрена и молекулярную массу получаемого сополимера является **актуальной научной задачей**, так как в дальнейшем оно может применяться для решения прикладных задач интенсификации (со)полимеризации диенов с применением трубчатых турбулентных аппаратов. Диссертационная работа посвящена решению этой задачи в отношении каталитической системы $\text{TiCl}_4 + \text{Al}(\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_3$, применяющейся в промышленной (со)полимеризации диенов.

Структура и содержание диссертации

Диссертация имеет традиционную структуру и состоит из введения, трех глав, заключения и списка литературы. Работа изложена на 183

страницах, содержит 35 рисунков, 14 таблиц, 133 наименования в списке литературы.

Во введении обоснована актуальность темы, сформулированы цель и задачи исследования, раскрыты научная новизна, теоретическая и практическая значимость работы, описаны методология и методы исследования, сформулированы положения, выносимые на защиту, а также приведены сведения о достоверности результатов, апробации и личном вкладе автора.

Первая глава диссертации представляет собой аналитический обзор, в котором рассмотрены механизмы образования и функционирования активных центров каталитических систем Циглера-Натта, эволюция развития этих каталитических систем, относительная реакционная способность диенов, методы исследования кинетики (со)полимеризации диенов и свойства ее продуктов (синтетических каучуков).

Важнейшим элементом главы является анализ влияния турбулентности реакционной смеси на действие каталитических систем Циглера-Натта в (со)полимеризации диенов, выполненный на основе обзора серии диссертационных исследований учеников В.П. Захарова (И.В. Садыкова, В.З. Мингалеева, П.А. Тайбулатова, Ю.В. Морозова) Также проанализированы результаты гидродинамического моделирования диспергирования частиц каталитической системы $\text{TiCl}_4 + \text{Al}(\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_3$, представленные в работах учеников Н.В. Улитина (А.С. Зиганшиной и К.А. Терещенко).

Проведенный анализ позволил автору идентифицировать проблему, требующую решения: несмотря на существующие экспериментальные и теоретические наработки для гомополимеризации бутадиена и изопрена, теоретическое описание воздействия турбулентности на кинетику более общего и практически значимого процесса – сополимеризации бутадиена и изопрена – до настоящего времени отсутствовало.

Во второй главе диссертации представлены результаты решения задачи кинетического анализа закономерностей формирования активных центров каталитической системы $\text{TiCl}_4 + \text{Al}(\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_3$. Построена и проанализирована кинетическая модель формирования активных центров. Модель базируется на теории мономолекулярной адсорбции Ленгмюра и законе действующих масс. Автор рассмотрел два механизма формирования активных центров: одностадийный (прямое образование активного центра при взаимодействии молекулы мономера с центром адсорбции) и двухстадийный (физическая адсорбция молекулы мономера с последующим образованием химической связи Ti-C). Получены функциональные зависимости концентрации активных центров каталитической системы от состава реакционной смеси сополимеризации бутадиена и изопрена. Проведен анализ адекватности кинетической модели. Важным результатом является установление того, что одностадийный механизм формирования активных центров принципиально неспособен привести к выпуклой вниз экспериментальной зависимости концентрации активных центров от состава

реакционной смеси. В то же время, двухстадийный механизм формирования активных центров принципиально дает возможность описания этих экспериментальных данных. Для количественного согласования модели с экспериментом решена обратная кинетическая задача. Автор применил оригинальную методологию, включающую поиск асимптотических решений в 16 возможных областях значений параметров кинетической модели (соответствующих различным предельным случаям, например, "высокая/низкая эффективность адсорбции молекул мономеров", "стабильные/нестабильные активные центры"). В результате найдено несколько наборов значений параметров кинетической модели (констант равновесия стадий формирования активных центров). Показав, что двухстадийная модель не описывает немоноктонность (наличие минимума) в экспериментальных данных, автор предложил ее модификацию, введя эмпирический поправочный коэффициент, учитывающий дополнительные физические факторы, такие как диспергирование частиц каталитической системы под действием растущих полимерных цепей.

Таким образом, во второй главе решена задача кинетического анализа закономерностей формирования активных центров каталитической системы $\text{TiCl}_4 + \text{Al}(\text{изо-C}_4\text{H}_9)_3$ и получен **теоретически значимый** фундаментальный результат: **впервые** для гетерогенных каталитических систем Циглера-Натта установлена и кинетически обоснована связь между формой зависимости концентрации активных центров от состава реакционной смеси и механизмом их формирования. Это позволяет по виду экспериментальной зависимости концентрации активных центров от состава реакционной смеси делать вывод о сложности механизма процесса формирования активных центров, что является сильным диагностическим инструментом в катализе.

В третьей главе диссертации представлены результаты решения задачи построения и верификации кинетической модели сополимеризации бутадиена и изопрена в присутствии каталитической системы $\text{TiCl}_4 + \text{Al}(\text{изо-C}_4\text{H}_9)_3$. Построенная модель учитывает все особенности процесса: полицентровость каталитической системы и динамические переходы между активными центрами различных типов в ходе процесса. Осознавая вычислительную сложность одновременного поиска всех констант скоростей реакций полицентровой сополимеризации, автор предложил четырехэтапную декомпозицию задачи, основанную на чувствительности параметров модели. Так, в предложенном методе константы скоростей реакций роста цепи определены по начальным наклонам временных зависимостей молекулярной массы сополимера, затем константы скоростей реакций переходов между активными центрами различных типов определены по временной динамике их относительных активностей, после чего константы скоростей реакций деактивации активных центров определены по предельным значениям выхода сополимера, а константы скоростей реакций передачи цепи определены по предельным значениям молекулярных масс сополимера. Такой подход придал решению физическую обоснованность, поскольку на

каждом этапе константы скоростей реакций определялись на основе именно тех экспериментальных данных, которые наиболее чувствительны к значениям этих констант.

Таким образом, в третьей главе решена конкретная прикладная задача кинетического описания закономерностей сополимеризации бутадиена и изопрена в присутствии каталитической системы $\text{TiCl}_4 + \text{Al}(\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_3$ и успешно апробирован **новый** метод решения обратных кинетических задач для широкого класса процессов каталитической (ионно-координационной) сополимеризации.

В четвертой главе диссертации представлены результаты решения задачи комплексного анализа влияния условий турбулизации реакционной смеси сополимеризации бутадиена и изопрена на этапе ее формирования на активность каталитической системы $\text{TiCl}_4 + \text{Al}(\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_3$, кинетику сополимеризации и молекулярно-массовые характеристики целевого продукта. Для решения этой задачи автор выполнил масштабную работу по интеграции ранее разработанных моделей в единый вычислительный комплекс. С его использованием проведен обширный цикл вычислительных экспериментов, в рамках которого для различных условий турбулизации реакционной смеси (то есть для различных геометрических характеристик трубчатого турбулентного аппарата и скорости подачи в него реакционной смеси) определялись концентрации активных центров каталитической системы и временные зависимости выхода сополимера и его молекулярных масс. **Новым** значимым научным результатом является установление и количественное подтверждение фундаментальной закономерности: активность каталитической системы определяются интенсивностью турбулентности (выраженной кинетической энергией турбулентности), а не временем ее воздействия на частицы каталитической системы. Практическим итогом работы стала разработка научно обоснованных рекомендаций для управления процессом сополимеризации бутадиена и изопрена в присутствии каталитической системы $\text{TiCl}_4 + \text{Al}(\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_3$, подготовленной в турбулентных потоках. Автор ранжировал факторы, меняющие условия турбулизации, по степени их влияния на концентрации активных центров. Установлено, что наибольшее влияние на активность каталитической системы оказывают соотношение диаметров диффузора и конфузора и скорость подачи реакционной смеси в трубчатый турбулентный аппарат. Показано, что увеличение кинетической энергии турбулентности приводит к росту скорости сополимеризации, но снижает молекулярные массы сополимера.

Таким образом, в четвертой главе дано теоретическое объяснение механизма влияния турбулентности реакционной смеси на гетерогенный каталитический процесс сополимеризации бутадиена и изопрена и создан инструмент для целенаправленного управления скоростью сополимеризации и молекулярно-массовыми характеристиками синтезируемого сополимера за счет оптимизации гидродинамических условий на стадии подготовки

реакционной смеси. Полученные результаты имеют непосредственное **практическое значение** для интенсификации промышленного синтеза стереорегулярных каучуков.

Заключение содержит сформулированные выводы, которые полностью соответствуют поставленным задачам.

Новизна исследования

Впервые на примере анализа закономерностей формирования активных центров каталитической системы $\text{TiCl}_4 + \text{Al}(\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_3$ кинетически обоснованы критерии связи между формой зависимости концентрации активных центров гетерогенных каталитических систем Циглера-Натта от состава реакционной смеси и количеством стадий в механизме формирования их активных центров.

Разработан и успешно применен новый метод решения обратной кинетической задачи для процессов ионно-координационной сополимеризации в присутствии полицентровых каталитических систем Циглера-Натта, основанный на последовательной четырехэтапной декомпозиции решения.

Впервые с использованием результатов комплексного гидродинамического и кинетического моделирования установлено, что ключевым параметром, определяющим рост активности каталитической системы $\text{TiCl}_4 + \text{Al}(\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_3$ при подготовке реакционной смеси сополимеризации бутадиена и изопрена в турбулентных потоках, является интенсивность турбулентности, а не время ее воздействия.

Значимость результатов для развития кинетики и катализа заключается:

- в развитии фундаментальных представлений о механизмах формирования активных центров гетерогенных каталитических систем Циглера-Натта и закономерностях (со)полимеризации диенов в присутствии данных каталитических систем в условиях физического воздействия турбулентности реакционной смеси на их частицы;
- в создании эффективной методологии поиска констант скоростей реакций процессов сополимеризации в присутствии полицентровых каталитических систем Циглера-Натта;
- в формировании теоретического фундамента для интенсификации процессов синтеза полидиенов за счет оптимизации условий турбулизации реакционной смеси на этапе ее формирования.

Рекомендации по использованию результатов и выводов диссертации

Результаты и выводы диссертации представляют интерес для научно-исследовательских организаций, занимающихся кинетикой каталитических процессов, (со)полимеризацией и химической технологией. Среди них: Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н.

Семенова РАН, Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Казанский национальный исследовательский технологический университет, Уфимский университет науки и технологий, Уфимский институт химии Уфимского федерального исследовательского центра РАН.

Практическая значимость работы обусловлена возможностью использования полученных результатов для интенсификации промышленного синтеза стереорегулярных полидиенов (синтетических каучуков) на предприятиях нефтехимического комплекса, таких как АО «Воронежсинтезкаучук» (входит в ПАО «Сибур Холдинг»), ПАО «Нижнекамскнефтехим» (входит в ПАО «Сибур Холдинг»), ООО «Тольяттикаучук» (входит в ПАО «Татнефть») АО «Омский каучук» (входит в АО «ГК «Титан»).

Обоснованность и достоверность научных положений и результатов работы

Научные положения и результаты работы характеризуются достоверностью и обоснованностью, что обеспечивается согласованием результатов моделирования с экспериментальными данными, применением апробированных и современных методов исследования, последовательной декомпозицией сложной задачи на логически обоснованные этапы, преемственностью по отношению к результатам предыдущих исследований в данной области.

Публикации и апробация результатов

По теме исследования диссертантом опубликованы 2 статьи в рецензируемых научных журналах, входящих во 2-й и 3-й квартили баз Scopus и Web of Science, и 6 тезисов докладов в сборниках материалов международных и всероссийских научных конференций.

По работе следует сделать **ряд замечаний**:

- 1) В главе 3 рассмотрена достаточно сложная многостадийная схема полимеризации. Как показывает опыт, в таких сложных схемах значимыми для конечного результата могут оказаться всего несколько стадий. Косвенно об этом свидетельствуют данные табл. 3 автореферата, в которой для многих констант доверительный интервал порядка или больше значения самой константы. Пробовал ли автор выделить наиболее значимые для процесса стадии, тем самым, упростив кинетическую схему ?
- 2) Относительно решения системы неравенств (9):
 - а) Решение любой системы неравенств – это области, а не точки!

б) Отброшенные варианты решений не существуют в принципе или не удовлетворяют данной форме зависимости $\mu(q)$ – возрастающая, выпуклая вниз?

3) Относительно представления и описания экспериментальных данных $\mu(q)$ на рис. 1: какая разница между тремя столбцами? Если это повторы одного и того же эксперимента, то надо представлять их на одном графике и описывать одной кривой.

4) Относительно анализа условий турбулентности (глава 4)

а) Уравнение для N записано для непрерывного распределения частиц $N(V)$ или предполагает, что все частицы имеют объём V ?

б) Влияние параметров исследовали с помощью функции $Sens(Y)$, которую называли “коэффициентом чувствительности” и вычисляли исходя из максимальных и минимальных значений входных и выходных параметров. Однако общепринятый смысл коэффициента чувствительности – нормированная производная по входному параметру, поэтому он вычисляется при малом относительном изменении входного параметра (обычно $\pm 5-10\%$). В данной работе функция $Sens(Y)$ показывает глобальное влияние параметров.

с) Утверждение “степень влияния входных параметров гидродинамической модели на среднее время пребывания частиц каталитической системы в трубчатом турбулентном аппарате τ в этом ряду чередуется хаотично” некорректно, поскольку по 6 точкам невозможно судить о хаотичности любого явления. Возможные варианты интерпретации: связь между величинами не обнаружена; связь, судя по данным результатам, слабая или отсутствует.

Сделанные замечания не затрагивают существа диссертации и не влияют на ее общую положительную оценку.

Заключение

Диссертация Исмагилова Рустема Тальгатовича является самостоятельно выполненной, законченной научно-квалификационной работой, в которой решена актуальная научная задача теоретического описания влияния турбулентности реакционной смеси на этапе ее формирования на активность каталитической системы $TiCl_4 + Al(изо-C_4H_9)_3$ в сополимеризации бутадиена и изопрена и молекулярную массу получаемого сополимера.

Содержание диссертации соответствует пунктам 2, 3, 4 и 6 паспорта специальности 1.4.14. Кинетика и катализ. Выводы работы являются обоснованными и достоверными. Автореферат и опубликованные работы в полной мере отражают содержание диссертации. В оформлении диссертации и автореферата соблюдены требования ГОСТ Р 7.0.11-2011.

По своей актуальности, научной новизне, теоретической и практической значимости диссертационная работа полностью соответствует

требованиям пункта 9 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24 сентября 2013 года, к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук, а ее автор – Исмагилов Рустем Тальгатович – заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.14. Кинетика и катализ.

Отзыв подготовили:

Берлин Александр Александрович, академик РАН, доктор химических наук по специальности 1.4.7. (02.00.06) Высокомолекулярные соединения, научный руководитель ФИЦ ХФ РАН

/ Ал.Ал. Берлин /



Новокшонова Людмила Александровна, доктор химических наук по специальности 1.4.7. (02.00.06) Высокомолекулярные соединения, главный научный сотрудник ФИЦ ХФ РАН

/ Л.А. Новокшонова /



Отзыв на диссертацию заслушан и обсужден на семинаре отдела полимеров и композиционных материалов Федерального государственного бюджетного учреждения науки Федерального исследовательского центра химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук (ФИЦ ХФ РАН) 13 ноября 2025 г (протокол № 12).

119991, г. Москва, ул. Косыгина, д. 4; Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук
Тел.: +7 (495) 939-72-49, +7(495)939-73-73;
e-mail: berlin@chph.ras.ru, lnov@chph.ras.ru

Подписи Ал.Ал. Берлина и Л.А. Новокшоновой заверяю.

Ученый секретарь ФИЦ ХФ РАН, к.ф.-м.н.



М.Г. Михалёва



Вход. № 05-2669
« 01 » 12 2025 г.
подпись 