

ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

на диссертацию Исмагилова Рустема Тальгатовича

«Кинетический анализ действия титановой каталитической системы, подготовленной в турбулентных потоках, в ионно-координационной сополимеризации бутадиена и изопрена» на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.14. Кинетика и катализ

1. Актуальность темы диссертационного исследования

Синтез стереорегулярных каучуков в процессе ионно-координационной (со)полимеризации диенов, катализируемой системами Циглера-Натта – это важный класс крупнотоннажных промышленных процессов. Каталитические системы, применяющиеся в процессах этого класса, зачастую являются гетерогенными. Экспериментальные исследования, выполненные ранее под руководством Захарова В.П., показали, что диспергирование частиц каталитических систем Циглера-Натта в турбулентных потоках позволяет существенно повысить их активность. Физико-химическая гидродинамика этого эффекта была теоретически описана в исследованиях Улитина Н.В. и Терещенко К.А. для процесса полимеризации бутадиена в присутствии каталитической системы $\text{TiCl}_4 + \text{Al}(\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_3$. Однако кинетический анализ действия этой каталитической системы, подготовленной в турбулентных потоках, в более сложном процессе – сополимеризации бутадиена и изопрена – до настоящего времени отсутствовал. Диссертационное исследование Исмагилова Р.Т. направлено на осуществление этого кинетического анализа. Выбор сополимеризации бутадиена и изопрена в качестве объекта исследования обоснован тем, что теоретическое описание этого процесса приложимо также к его предельным случаям – гомополимеризации бутадиена и гомополимеризации изопрена, и поэтому, во-первых, оно строится на большом массиве экспериментальных данных, что обеспечивает его высокую достоверность, а во-вторых, оно может быть использовано для решения прикладных задач в отношении сразу трех промышленных процессов синтеза стереорегулярных каучуков. Таким образом, поставленная в диссертации цель – кинетический анализ действия каталитической системы $\text{TiCl}_4 + \text{Al}(\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_3$, подготовленной в турбулентных потоках, в сополимеризации бутадиена и изопрена, – актуальна и полностью соответствует современным запросам науки и промышленного производства.

Структура и содержание диссертационной работы.

Структура и содержание диссертации логически последовательны и обеспечивают достижение поставленной цели. Диссертационная работа изложена на 183 страницах, содержит 35 рисунков и 14 таблиц, состоит из введения, четырех глав, заключения и списка литературы (133 наименований).

Во введении обоснована актуальность темы, связанной с интенсификацией синтеза стереорегулярных каучуков, сформулированы цель, задачи, научная новизна и практическая значимость исследования.

В первой главе представлен аналитический обзор научной литературы, сформировавший теоретический фундамент работы. Проанализированы современные представления о механизмах ионно-координационной полимеризации, каталитических системах Циглера-Натта и экспериментально установленном влиянии турбулентных гидродинамических воздействий на их активность. Как общую положительную характеристику литобзора следует указать, что из 133 процитированных источника 61 (почти половина!) приходится на работы последних 5 лет. На основе критического анализа литературы была четко идентифицирована проблема и сформулирована цель диссертации.

Во второй главе решена задача кинетического анализа формирования активных центров каталитической системы $\text{TiCl}_4 + \text{Al}(\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_3$. На примере этой каталитической системы впервые установлена и кинетически обоснована диагностическая связь между формой зависимости концентрации активных центров гетерогенных каталитических систем Циглера-Натта от состава реакционной смеси сополимеризации и механизмом их формирования.

В третьей главе построена и верифицирована кинетическая модель сополимеризации бутадиена и изопрена в присутствии каталитической системы $\text{TiCl}_4 + \text{Al}(\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_3$, учитывающая ее полицентровость и динамику изменения относительной активности активных центров различных типов. Для решения обратной кинетической задачи разработан и успешно применен оригинальный метод четырехэтапной декомпозиции, позволивший достоверно идентифицировать 32 значения констант скоростей реакций рассматриваемого процесса.

В четвертой главе представлены результаты анализа влияния условий турбулизации реакционной смеси на этапе ее формирования на активность каталитической системы $\text{TiCl}_4 + \text{Al}(\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_3$, кинетику сополимеризации бутадиена и изопрена и молекулярно-массовые характеристики сополимера. Для осуществления этого анализа кинетические модели формирования активных центров каталитической системы $\text{TiCl}_4 + \text{Al}(\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_3$ и сополимеризации бутадиена и изопрена были приведены в соответствие с гидродинамической моделью диспергирования частиц рассматриваемой каталитической системы, разработанной ранее в исследованиях Улитина Н.В. и Терещенко К.А. В результате проведенного анализа оценена корреляция между количественными характеристиками турбулентности реакционной смеси на этапе ее формирования (средней и максимальной кинетической энергией турбулентности и времени ее воздействия) и активностью каталитической системы. Оценено также, как эти количественные характеристики влияют на выход сополимера и его молекулярно-массовые характеристики. В завершении четвертой главы даны практические рекомендации по подбору условий турбулизации реакционной смеси для

наиболее эффективного целенаправленного управления скоростью сополимеризации и молекулярно-массовыми характеристиками сополимера.

2. Новизна диссертационного исследования и полученных результатов

Научная новизна диссертации формулируется в виде трех ключевых положений, вынесенных на защиту.

Во-первых, на примере каталитической системы $\text{TiCl}_4 + \text{Al}(\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_3$ автором впервые кинетически интерпретирована связь между формой зависимости концентрации активных центров гетерогенных каталитических систем Циглера-Натта от состава реакционной смеси сополимеризации и механизмом формирования активных центров. Установлены критерии, позволяющие по виду соответствующей экспериментальной зависимости различать одностадийный, двухстадийный и, возможно, более сложные механизмы образования активных центров на поверхности гетерогенных каталитических систем Циглера-Натта. Данный результат имеет важное значение для выявления механизмов катализа.

Во-вторых, разработан новый метод решения обратной кинетической задачи для сложных процессов ионно-координационной сополимеризации в присутствии полицентровых каталитических систем. Предложенная автором четырехэтапная декомпозиция задачи позволяет существенно упростить процедуру поиска констант скоростей большого числа элементарных реакций, избегая проблем неоднозначности и вычислительной сложности, присущих классической процедуре этого поиска – прямой численной минимизации расхождения между расчетными и экспериментальными данными. Этот новый методологический подход к решению обратной кинетической задачи является оригинальным и может быть применен для кинетического моделирования целого класса химических процессов – ионно-координационной сополимеризации в присутствии полицентровых катализаторов Циглера-Натта.

В-третьих, в работе впервые теоретически интерпретирована связь между количественными характеристиками турбулентности реакционной смеси на этапе формирования каталитической системы $\text{TiCl}_4 + \text{Al}(\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_3$, ее каталитической активностью, кинетикой сополимеризации бутадиена и изопрена и молекулярно-массовыми характеристиками сополимера. Показано, что решающим фактором повышения активности гетерогенной каталитической системы является не время воздействия, а интенсивность турбулентности, что имеет прямое практическое значение для проектирования трубчатых турбулентных аппаратов и их эксплуатации в процессах синтеза стереорегулярных каучуков.

3. Степень обоснованности и достоверности научных положений и рекомендаций, сформулированных в диссертации

Достоверность полученных результатов и сделанных выводов обеспечивается несколькими независимыми факторами: использованием

апробированных и признанных в научном сообществе программных пакетов и математических методов, применением подходов к кинетическому анализу влияния турбулентности на действие каталитической системы $\text{TiCl}_4 + \text{Al}(\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_3$, апробированных ранее на более простом объекте исследования – гомополимеризации бутадиена, согласованием результатов моделирования с экспериментальными данными. Проведенное исследование базируется на надежном методологическом фундаменте, сочетающем современные методы компьютерного моделирования (гидродинамическое моделирование в программном пакете ANSYS Fluent) и продвинутые подходы к кинетическому анализу (метод производящих функций, полуаналитические методы решения обратных кинетических задач). Выдвинутые положения прошли апробацию на нескольких всероссийских и международных конференциях, что также свидетельствует в их пользу. Таким образом, научные положения, выводы и рекомендации, сформулированные в диссертации, представляются обоснованными и достоверными.

4. Значимость для науки и практики выводов и рекомендаций диссертанта.

Теоретическая значимость работы заключается в развитии представлений о механизмах формирования активных центров гетерогенных каталитических систем Циглера-Натта и кинетике сополимеризации диенов в их присутствии в условиях применения турбулентных воздействий на стадии подготовки реакционной смеси. Разработанные автором критерии диагностики механизмов и метод декомпозиции обратной кинетической задачи претендуют на высокую степень общности и могут быть применены в исследованиях других полимеризационных процессов, протекающих на гетерогенных каталитических системах.

Практическая значимость диссертации обусловлена тем, что полученные результаты формируют теоретическую основу для оптимизации режимов работы и конструкции трубчатых турбулентных аппаратов, используемых в процессах синтеза каучуков. Установленная корреляция между интенсивностью турбулентности и активностью каталитической системы $\text{TiCl}_4 + \text{Al}(\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_3$ позволяет дать конкретные рекомендации по интенсификации процессов синтеза стереорегулярных каучуков, направленные на увеличение скорости процесса и управление молекулярно-массовыми характеристиками (со)полимера.

Общая характеристика диссертационной работы

Диссертация представляет собой исследование, отличающееся целостностью и логической последовательностью изложения. С точки зрения общей характеристики работы ее безусловным достоинством является то, что при всем обилии математического контента, каждая из трех глав обсуждения (три сформулированных задачи для решения поставленной цели и 3 главы – 2, 3 и 4) результатов начинается с четкой постановки физико-химической задачи, а в конце каждой главы дается четкая интерпретация математического

решения с точки зрения физико-химического смысла. Переоценить это достоинство работы невозможно. Текст хорошо структурирован, наглядно подтверждаются основные положения и выводы работы. Научная новизна сформулирована четко и соответствует паспорту специальности. По материалам диссертации опубликовано 2 статьи в рецензируемых научных журналах из баз Scopus и Web of Science и 6 тезисов докладов в сборниках материалов конференций. Автореферат адекватно отражает содержание диссертации.

Замечания по работе. Наверное, это уникальный случай, когда значимые замечания к результатам исследования, авторы сформулировали сами. Особенно наглядно это сделано в главе 3, где указаны 3 недостатка разработанной кинетической модели, а также в заключении по работе это сформулировано в последнем тезисе. К этому добавить нечего.

Тем не менее, 2 вопроса по существу задать можно.

1. Действенность разработанной модели показана и доказана для каталитической системы $\text{TiCl}_4 + \text{Al}(\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_3$, полицентровость которой уже определена и представлена 4-мя типами активных центров полимеризации. Значит-ли это, что для применения разработанной кинетической модели необходимо априорное определение полицентровости каталитической системы, например, методом решения обратной задачи ММР или использованием процедуры деконволюции экспериментальных кривых ММР.

2. Все решения приведены для готового исходного набора активных центров (соответствует методике приготовления каталитической системы «отдельно» от мономера). Допускает-ли модель решение для систем, где каталитическая система формируется «in situ», т.е. предполагает формирование активных центров во времени.

Замечания по оформлению работы состоят в отступлении от требуемых правил обозначения рисунков и таблиц. Однако эти замечания не влияют на общее положительное впечатление от работы. Они не затрагивают принципиальной сути положений, выводов и новизны диссертации.

Диссертация Исмагилова Р.Т. «Кинетический анализ действия титановой каталитической системы, подготовленной в турбулентных потоках, в ионно-координационной сополимеризации бутадиена и изопрена» представляет собой завершенную научно-исследовательскую работу, соответствует пп. 2,3,4 и 6 паспорта специальности «Кинетика и катализ».

Построенная в ней комплексная модель сополимеризации диенов, объединяющая гидродинамическую модель диспергирования частиц гетерогенной каталитической системы Циглера-Натта и кинетическую модель полицентровой сополимеризации, на примере сополимеризации бутадиена и изопрена на катализаторе $\text{TiCl}_4 + \text{Al}(\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_3$, развивает представления о процессах формирования активных центров гетерогенных каталитических систем в процессах (со)полимеризации, в том числе при интенсивных гидродинамических воздействиях (турбулентности) на стадии формирования катализаторов, может быть адаптирована к другим объектам и тем самым имеет важное значение для развития теоретических представлений о катализе

полимеризационных процессов в условиях внешних физических воздействий и для интенсификации технологий синтеза стереорегулярных каучуков.

Диссертация полностью соответствует требованиям п. 9-11, 13 и 14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842 от 24 сентября (в действующей редакции),

Считаю, что автор диссертации, Исмагилов Рустем Тальгатович, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.14. Кинетика и катализ.

Официальный оппонент:

доктор химических наук (1.4.7. (02.00.06) Высокомолекулярные соединения), профессор по специальности 1.4.7. (02.00.06) Высокомолекулярные соединения, главный научный сотрудник лаборатории полимерной химии Уфимского института химии – обособленного структурного подразделения Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук 450054, г. Уфа, пр. Октября, д. 71; тел./факс (347)235-60-22; e-mail: presidium@ufaras.ru. presid@anrb.ru

8 (962)526-39-67; e-mail: kolesovservic@rambler.ru; kolesov@anrb.ru



Колесов Сергей Викторович
«24» ноября 2025 г

Я, Колесов Сергей Викторович, даю согласие на включение своих персональных данных в документы, связанные с защитой Исмагилова Рустема Тальгатовича, и их дальнейшую обработку.



Колесов Сергей Викторович

Подпись Колесова С.В. заверяю

Ученый секретарь Уфимского Института химии – обособленного структурного подразделения Федерального государственного бюджетного научного учреждения Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук,

К.Х.Н.



Выдрина Валентина Афанасьевна

Вход. № 05-8640
« 01 » 12 2025 г.
подпись 