

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу

Исмагилова Рустама Тальгатовича

«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.

Важнейшим направлением развития современной химической технологии и катализа является разработка новых и модификация существующих каталитических систем для синтеза перспективных полимерных материалов, в частности, стереорегулярных каучуков: дивинилового (бутадиенового), изопренового и дивинил-изопренового каучуков. Закономерности их синтеза в значительной степени определяются свойствами применяемых каталитических систем Циглера-Натта. В этой связи формирование турбулентных потоков для диспергирования частиц гетерогенных каталитических систем Циглера-Натта с целью повышения их активности в процессах синтеза стереорегулярных полидиенов представляет собой актуальное развивающееся научное направление.

В рамках этого научного направления представленная диссертационная работа посвящена решению **актуальной** задачи – кинетическому анализу действия каталитической системы $\text{TiCl}_4 + \text{Al}(\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_3$, подготовленной в турбулентных потоках, в процессе сополимеризации бутадиена и изопрена (процессе синтеза дивинил-изопренового каучука). Проведенное исследование закладывает теоретический фундамент для управления кинетикой синтеза и молекулярно-массовыми характеристиками дивинил-изопренового каучука за счет целенаправленного изменения условий турбулизации реакционной смеси на этапе ее формирования, что имеет как фундаментальную, так и прикладную значимость.

Анализ содержания диссертации

Диссертация изложена на 183 страницах и состоит из введения, четырех глав, заключения и списка литературы из 133 наименований.

Во введении представлены актуальность исследования, сформулированы цель и задачи исследования, научная новизна, теоретическая и практическая значимость результатов работы, методология и методы исследования, выносимые на защиту положения, вклад автора, апробация работы.

В первой главе проведен анализ литературы, систематизирующий современные знания в области строения активных центров катализаторов Циглера-Натта, кинетики процессов синтеза стереорегулярных полидиенов. Особое внимание уделено анализу влияния гидродинамического воздействия турбулентности на гетерогенные каталитические системы Циглера-Натта в синтезе стереорегулярных полидиенов и имеющимся литературным данным по моделированию этого воздействия. На основе проведенного обзора аргументировано выбраны объект, цель и задачи исследования.

Вторая глава посвящена теоретическому описанию закономерностей формирования активных центров каталитической системы $\text{TiCl}_4 + \text{Al}(\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_3$. С применением методов моделирования кинетики полимеризации показано, что активные центры каталитической системы $\text{TiCl}_4 + \text{Al}(\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_3$ формируются в две стадии: на первой стадии протекает адсорбция молекул мономеров на активных центрах, затем идет формирование связи между атомом титана активного центра и атомом углерода молекулы мономера, и обе стадии вносят вклад в скорость реакции.

Третья глава посвящена теоретическому описанию кинетических закономерностей сополимеризации бутадиена и изопрена в присутствии каталитической системы $\text{TiCl}_4 + \text{Al}(\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_3$. Уравнения кинетической модели записаны с применением метода производящих функций на основе классической кинетической схемы полицентровой ионно-координационной

сополимеризации, включающей в себя реакции роста и передачи цепи на молекулы мономеров и сокатализатора, а также реакции деактивации активных центров. Предложен эффективный подход для определения или оценки неизвестных значений констант скоростей этих реакций. Вместо классического подхода, в котором все значения констант скоростей реакций рассчитываются одновременно в результате численной минимизации расхождения между расчетными и экспериментальными данными, автор получил аналитические выражения для оценки значений каждой константы скорости реакции на основе анализа отдельных участков экспериментальных кинетических кривых. Такой подход, несмотря на сложность решаемой обратной кинетической задачи, позволил эффективно найти значения 32-х констант скоростей элементарных реакций в рассматриваемой кинетической схеме процесса сополимеризации бутадиена и изопрена в присутствии каталитической системы $\text{TiCl}_4 + \text{Al}(\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_3$. Верификация кинетической модели показала высокую точность описания экспериментальных данных. Погрешности значений по предсказанным в результате моделирования выходу и молекулярным массам сополимеров оказались меньше соответствующих экспериментальных погрешностей, что подтвердило адекватность выбранной модели.

В четвертой главе в результате интеграции кинетической модели формирования активных центров каталитической системы $\text{TiCl}_4 + \text{Al}(\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_3$ в турбулентных потоках и кинетической модели сополимеризации бутадиена и изопрена показано, что решающим фактором повышения активности каталитической системы $\text{TiCl}_4 + \text{Al}(\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_3$ является интенсивность турбулентности. При этом длительность подготовки реакционной смеси в турбулентных потоках вносит менее значительный вклад в активность каталитической системы. Определено влияние конструкции трубчатого турбулентного аппарата (линейных размеров и угла раскрытия диффузора) и скорости подачи реакционной смеси на скорость реакции. На основе цикла вычислительных экспериментов предложены принципы управления кинетикой сополимеризации и молекулярными массами получающихся сополимеров.

В заключении сформулированы основные выводы, логически вытекающие из содержания работы, и перспективы развития исследования. Выводы диссертации соответствуют поставленным задачам.

Достоверность научных положений и результатов работы подтверждается применением современных, апробированных программных пакетов, а также согласованием результатов моделирования с экспериментальными данными.

Основные результаты диссертации были представлены и получили положительную оценку на нескольких всероссийских и международных научных конференциях. По материалам диссертации опубликовано 2 статьи в журналах, индексируемых в базах Web of Science и Scopus, и 6 тезисов докладов в сборниках материалов международных и всероссийских научных конференций.

В качестве наиболее значимых результатов, обладающих **научной новизной**, можно выделить следующие результаты.

1. На примере каталитической системы $\text{TiCl}_4 + \text{Al}(\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_3$ установлена и интерпретирована связь между формой зависимости концентраций активных центров гетерогенных каталитических систем Циглера-Натта от состава реакционной смеси и механизмом их формирования при проведении сополимеризации бутадиена и изопрена (в процессе синтеза дивинил-изопренового каучука). Это позволяет по относительно простым экспериментальным данным делать выводы о фундаментальных механизмах работы катализатора.

2. Предложен новый метод решения обратной кинетической задачи для процессов ионно-координационной сополимеризации в присутствии полицентровых каталитических систем, основанный на ее декомпозиции на 4 этапа. Данный метод существенно упрощает сложную задачу определения констант скоростей элементарных реакций, протекающих в процессе сополимеризации.

3. Установлено, что активность каталитической системы $\text{TiCl}_4 + \text{Al}(\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_3$ в сополимеризации бутадиена и изопрена определяется кинетической энергией турбулентности реакционной смеси на этапе формирования активных центров в трубчатом турбулентном аппарате диффузор-

конфузорной конструкции и слабо зависит от времени воздействия турбулентности на реакционную систему. Этот вывод имеет важное практическое значение для оптимизации конструкции и режимов работы трубчатых турбулентных аппаратов, применяющихся в синтезе стереорегулярных полидиенов.

Теоретическая и практическая значимость. Теоретическая значимость работы заключается в развитии представлений о процессах формирования активных центров гетерогенных каталитических систем Циглера-Натта при воздействии турбулентности и о кинетике сополимеризации диенов в присутствии данных каталитических систем. Практическая значимость состоит в формировании теоретической основы для интенсификации промышленного процесса синтеза дивинил-изопренового каучука за счет оптимизации работы трубчатого турбулентного аппарата на стадии подготовки реакционной смеси.

Автореферат диссертации и публикации полностью **соответствуют** и отражают содержание диссертации.

Диссертация логично изложена, по своей цели, задачам, содержанию, методам исследования и научной новизне соответствует паспорту специальности 1.4.14. Кинетика и катализ п. 2, а именно «Изучение элементарных стадий и кинетических закономерностей протекания гомогенных, гетерогенных и ферментативных каталитических превращений»; п. 3, а именно «Поиск и разработка новых катализаторов и каталитических композиций, усовершенствование существующих катализаторов для проведения новых химических реакций, ускорения известных реакций и повышения их селективности»; п. 4, а именно «Исследование каталитических превращений в условиях физических воздействий (электрокатализ, фотокатализ, катализ под действием СВЧ-излучения, кавитации, звукового поля, механохимии и проч.)»; п. 6, а именно «Математическое моделирование и оптимизация каталитических процессов и реакторов».

По диссертации имеются следующие вопросы и замечания:

На стр. 61 сделано предположение, что значения $r_1 = r_2 = 1$, что означает, что при сополимеризации бутадиена и изопрена сомономеры распределены

статистически. Есть ли подтверждения методом ЯМР этому предположению? Сделан вывод, что молекулы бутадиена формируют более стабильную связь Ti-C, по сравнению с молекулами изопрена. Что означает более стабильная связь и на чем основан этот вывод? Как это отражается на сополимеризующей способности сомономеров?

На рис. 2.1 приведен рост концентрации активных центров в сополимеризации бутадиена и изопрена в зависимости от мольной доли бутадиена в реакционной смеси. Сохраняется ли в этом случае статистический характер распределения сомономеров в полимерных цепях?

На рис. 3.1 на начальных этапах (малых временах) наблюдаются отклонения экспериментальных зависимостей относительной активности центров в сополимеризации бутадиена и изопрена в зависимости от мольной доли бутадиена (q) в реакционной смеси. Особенно это выражено для $q = 0$ и $q = 0.6$. С чем это связано?

С чем связаны существенные отличия между временными зависимостями молекулярных масс M_n и M_w в зависимости от мольной доли бутадиена (q) в реакционной смеси на рис. 3.3 на стр. 131?

Для оценки эффективности турбулизации в формировании активных центров проверялась ли нулевая точка (отсутствие турбулентности)?

Имеются небольшие технические замечания:

Стр. 32 для описания молекулярно-массовых характеристик полимеров с коэффициентом полидисперсности (M_w/M_n) меньше 2 обычно используют термин «живущая» полимеризация (вместо термина «безобрывная», которую использовал диссертант).

На рисунке 4.13, стр. 157 цвет точек на рисунке, по-видимому, не соответствует цветам в подписи к рисунку.

Заключение

Отмеченные замечания не снижают научной и практической ценности диссертационной работы. Диссертация Исмагилова Рустема Тальгатовича является законченной научно-квалификационной работой, в которой на основании выполненных исследований решена научная задача кинетического анализа действия каталитической системы $TiCl_4 + Al(изо-C_4H_9)_3$, подготовленной в турбулентных потоках, в процессе сополимеризации

бутадиена и изопрена, что позволило установить закономерности управления процессом синтеза бутадиен-изопренового каучука в присутствии данной каталитической системы. Считаю, что диссертационная работа Исмагилова Р.Т. по актуальности, объему работы, научной новизне, теоретической и практической значимости отвечает требованиям п. 9 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842 (в действующей редакции), а ее автор, Исмагилов Рустем Тальгатович, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.14. Кинетика и катализ.

Мацько Михаил Александрович,
Главный научный сотрудник Отдела
технологии каталитических
процессов Федерального
государственного бюджетного
учреждения науки «Федеральный
исследовательский центр «Институт
катализа им. Г.К. Борескова
Сибирского отделения Российской
академии наук», доктор химических
наук по специальности 1.4.14.

Кинетика и катализ

630090, Проспект Академика
Лаврентьева, 5, Новосибирск
e-mail: matsko@catalysis.ru
тел.: 8 (913) 923-64-96



/ М.А. Мацько /

подпись

Подпись М.А. Мацько заверяю
Ученый секретарь ИК СО РАН, к.х.н.



/ Ю.В. Дубинин /

подпись

Дата 25.11.2025

Вход. № 05-8641
« 01 » 12 2025 г.
подпись 