



Федеральное государственное бюджетное учреждение
«Ордена Ленина и ордена Трудового Красного Знамени
научно-исследовательский институт синтетического каучука
имени академика С.В. Лебедева» (ФГБУ «НИИСК»)

УТВЕРЖДЕНО:

Врио директора ФГБУ «НИИСК»

В.А. Юров

«25» 05 2025 г.



ОТЗЫВ

ведущей организации Федеральное государственное бюджетное учреждение
«Ордена Ленина и ордена Трудового Красного Знамени научно-
исследовательский институт синтетического каучука имени академика С.В.
Лебедева» на диссертационную работу Ульяновой Дарьи Михайловны на тему
«Особенности катионной полимеризации сопряженных диенов под действием
алюминийорганических соединений», представленную на соискание ученой
степени кандидата химических наук по специальности
1.4.7 – Высокомолекулярные соединения

На отзыв представлена диссертация на 201 странице, содержащая помимо машинописного текста 43 рисунка, 50 таблиц, 19 схем, список литературы из 116 наименований, а также автореферат диссертации. Диссертационная работа Д.М. Ульяновой состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, результатов и их обсуждения, заключения с выводами, списка литературы и приложений.

1. Актуальность диссертационной работы

Сопряженные диеновые углеводороды (изопрен, бутадиен и др.) широко используются в промышленности для получения высокомолекулярных

эластомеров, термоэластопластов, жидких каучуков и других полимеров. При производстве полимеров сопряженных 1,3-диенов применяются методы радикальной, анионной или ионно-координационной полимеризации, исследованию которых посвящено значительное количество публикаций. Значительно меньшее внимание в литературе уделено изучению процессов катионной полимеризации 1,3-диенов. Во многом это связано с тем, что основной задачей исследователей, изучавших процессы полимеризации сопряженных диеновых углеводородов являлся поиск эффективных способов получения высокомолекулярных полимеров, способных заменить натуральный каучук.

Характерной особенностью поли-1,3-диенов, синтезированных методом катионной полимеризации, является их пониженная ненасыщенность, преимущественно 1,4-*транс*-структура и относительно низкая молекулярная масса. В основу диссертационной работы Д.М. Ульяновой положена гипотеза о том, что данные особенности строения «катионных» полидиенов могут быть успешно использованы для синтеза новых полимерных материалов, сочетающих высокие температуры стеклования и размягчения с относительно низкими молекулярными массами. Ближайшим аналогом таких материалов являются алифатические углеводородные смолы (АУС), которые производят в промышленности методом сополимеризации компонентов пиролизной фракции. Однако ограниченность исходного сырья и сложная технология производства обуславливает высокую стоимость АУС. Кроме того, в нашей стране производство АУС отсутствует, и значительное количество импортируется из-за рубежа.

В этой связи разработка нового подхода для получения твердых термопластичных полимеров с использованием реакции катионной полимеризации 1,3-диенов является актуальной задачей, особенно в свете импортозамещения.

2. Научная новизна диссертационной работы

В ходе диссертационных исследований впервые установлено, что катионные иницирующие системы, состоящие из алюминийорганического соединения АОС (AlEt_3 , AlEt_2Cl или AlEtCl_2) в сочетании с алкилгалогенидами (АГ) различного строения, позволяют с высокой скоростью и выходом полимера синтезировать растворимые полидиены с регулируемыми молекулярными и физико-химическими характеристиками.

Показано, что целенаправленное снижение в ходе процесса полимеризации ненасыщенности полибутадиена или полиизопрена до уровня 40-45 мол.% и полипентадиена до уровня 59-63 мол.% от теоретической обеспечивает получение твердых термопластичных полимеров с высокими температурами стеклования и размягчения.

Впервые обнаружена реакция иницирования процесса катионной полимеризации 1,3-диенов вторичными АГ (изопропилхлоридом или 2-хлорбутаном) в сочетании с AlEt_3 , AlEt_2Cl или AlEtCl_2 .

Впервые экспериментально доказано протекание реакции изомеризации изобутильного катиона в *трет*-бутильный в ходе полимеризации бутадиена на иницирующей системе AlEt_2Cl – изобутилхлорид.

Разработан способ синтеза функциональных полидиенов с концевыми галогеналлильными звеньями.

3. Практическая значимость работы и технических решений

Значимость для науки и производства полученных Д.М. Ульяновой результатов заключается в разработке нового подхода к синтезу новых полимерных материалов – термопластичных полидиенов с высокими температурами стеклования и размягчения с использованием реакции катионной полимеризации бутадиена, изопрена и пентадиена под действием иницирующих систем на основе АОС.

На опытных установках НТЦ ООО «Газпром нефтехим Салават» выпущена партия твердого термопластичного полиизопрена. Полученный полимер испытан в качестве компонента полимерной композиции для

рулонных кровельных материалов на основе бутилкаучука. По результатам проведенных испытаний в ООО «Производственное объединение «Герметекс» установлено, что полимерная композиция, приготовленная с использованием термопластичного полиизопрена, по основным физико-механическим показателям не уступает контрольной композиции, полученной с применением импортной алифатической углеводородной смолы «Hikorez C-1100», и характеризуется более высоким показателем «прочность связи с металлом при отрыве».

При изучении пленкообразующих свойств полидиенов было установлено, что синтезированный в настоящей работе полимер бутадиена с использованием каталитической системы $AlEt_2Cl$ -ТБХ характеризуется наиболее высокой скоростью высыхания пленки покрытия (24 ч) в сравнении с полибутадиеном, полученном на известной катионной иницирующей системе $TiCl_4$ -ТБХ (60 ч), а также в сравнении с «анионным» полибутадиеном марки «Бутарез-25» (60 ч). Это определяет перспективность использования синтезированных полимеров бутадиена в качестве компонентов лакокрасочных материалов.

4. Степень обоснованности научных положений и выводов

Выводы, научные положения и результаты, представленные в диссертации, основаны на экспериментальных данных, полученных с применением современных методов исследования: гель-проникающей хроматографии, одномерной и двумерной ЯМР-спектроскопии, газожидкостной хроматографии, дифференциальной сканирующей калориметрии.

5. Полнота изложения материалов диссертации в работах, опубликованных автором

Результаты проведенных исследований достаточно полно отражены в публикациях автора – в научных журналах, рекомендованных ВАК РФ для опубликования материалов диссертаций и материалах конференций различного уровня, в том числе и международных. Автореферат и публикации достаточно полно и объективно отражают основное содержание диссертации и выводы.

6. Краткий анализ диссертационной работы

Во введении убедительно обосновывается актуальность выбранного направления исследований, формулируются цели и задачи, и дается краткий обзор содержания глав диссертации.

В главе 1, представляющей собой литературный обзор, дана общая характеристика процессов катионной полимеризации сопряженных 1,3-диенов. В начале главы автор проводит сравнительный анализ литературных данных середины и конца XX века, посвященных изучению процесса катионной полимеризации бутадиена, изопрена и пентадиена, и приходит к заключению, что на раннем временном этапе исследований не были сформированы корректные представления о механизме процесса полимеризации 1,3-диенов и строения полимерной цепи «катионных» полидиенов. В этой связи отсутствовали эффективные методы контроля скорости процессов полимеризации 1,3-диенов и регулирования молекулярных характеристик полидиенов.

Далее Д.М. Ульяновой проанализированы публикации, в которых рассмотрены современные представления о закономерностях и механизме процессов катионной полимеризации 1,3-диенов под действием каталитических систем на основе кислот Льюиса в сочетании с протонодорными инициаторами – карбоновыми кислотами и алкилгалогенидами различного строения. Также автор приводит литературные данные по полимеризации 1,3-диенов под действием систем на основе относительно «слабых» кислот Льюиса. Рассмотрение данного раздела позволило автору сделать вывод, что не смотря на возможность синтезировать полностью растворимые полимеры с контролируемыми молекулярными характеристиками методом катионной полимеризации с использованием иницирующих каталитических систем на основе кислот Льюиса в сочетании с алкилгалогенидами различного строения, скорость полимеризации 1,3-диенов остается очень невысокой, что является существенным недостатком использования вышеупомянутых катализаторов.

В заключительной части литературного обзора рассмотрены современные представления о строении макромолекул полидиенов, синтезированных методом катионной полимеризации.

Подводя итоги рассмотрения Главы 1, можно уверенно утверждать, что в литературном обзоре автор продемонстрировал достаточный уровень знаний в области катионной полимеризации 1,3-диенов. Критический анализ информации, опубликованной в периодических изданиях, отечественных и зарубежных литературных источниках, позволил диссертанту выбрать актуальную тему для исследований и четко сформулировать основные задачи работы.

Вторая глава посвящена характеристике использованного сырья, описанию методик проведения экспериментов по катионной полимеризации бутадиена, изопрена и пентадиена. Достаточно полно в данной главе представлены методы определения молекулярных характеристик (ГПХ) и ненасыщенности и строения полимерной цепи (ЯМР-спектроскопия) поли-1,3-диенов. Автор ответственно подошел к выбору условий эксперимента. Использование самых современных приборов и методик определяет достоверность результатов и выводов диссертационной работы. Направления исследований четко соответствуют цели диссертационной работы.

В третьей главе, логично разделенной на 4 части, представлены результаты и обсуждение исследований процесса катионной полимеризации бутадиена, изопрена и пентадиена с использованием каталитических иницилирующих систем на основе алюминийорганических соединений (AlEt_3 , AlEt_2Cl или AlEtCl_2) в сочетании с алкилгалогенидами различного строения.

В первых трех разделах диссертант скрупулезно изучил и представил основные закономерности процесса катионной полимеризации 1,3-диенов на молекулярные характеристики, структуру и термомеханические свойства образующихся полимеров, а именно: влияние природы алюминийорганического соединения и алкилгалогенида и их соотношения в

составе инициирующей каталитической системы; влияние температуры процесса катионной полимеризации 1,3-диенов и их концентрации в шихте.

Отдельного внимания заслуживают исследования Д.М. Ульяновой, посвященные изучению строения макромолекул полимерной цепи синтезированных в ходе работы полибутадиенов, полиизопренов и полипентадиенов с применением методов ЯМР-спектроскопии: ^1H и ^{13}C ЯМР-спектров; ^1H , ^{13}C HSQC и HMBC 2D ЯМР-спектров; DEPT-135° ^{13}C ЯМР-спектров; ^1H и ^{13}C ЯМР-спектров с T_2 -фильтром. Автор продемонстрировал прекрасные знания и навыки при интерпретации ЯМР-спектров, что позволило установить строение начальных и концевых звеньев макромолекул полимеров бутадиена, изопрена и пентадиена, полученных с использованием каталитических инициирующих систем на основе алюминийорганических соединений в сочетании с алкилгалогенидами различного строения.

В четвертом разделе главы 3 диссертации Д.М. Ульянова описывает общие черты и выявляет специфические особенности процессов катионной полимеризации бутадиена, изопрена и пентадиена под действием инициирующих систем на основе алюминийорганических соединений в сочетании с алкилгалогенидами различного строения. В данном разделе автор приводит предполагаемые механизмы стадий катионной полимеризации: инициирования, роста полимерной цепи, передачи растущей цепи на алкилгалогенид и двойную связь полидиена с образованием разветвленных макромолекул и обрыва цепи, основываясь на полученных в ходе выполнения диссертационной работы результатах.

Вышеизложенное свидетельствует о высокой научной и практической значимости представленной диссертационной работы.

Принципиальных замечаний по диссертационной работе нет. Вместе с тем, считаем необходимым отметить следующее:

1) В диссертации отсутствует раздел со списком обозначений и сокращений. Хотя данный раздел не является обязательным требованием ВАК при

оформлении кандидатских диссертаций, считаем, что в данной работе он был бы уместен в связи с большим числом сокращений терминов и слов по тексту.

2) В качестве растворителя при исследовании катионной полимеризации 1,3-диенов автором выбран хлористый метилен. Были ли проведены исследования с использованием других растворителей, например ароматических – толуола? И если такие исследования проводились, то как это сказалось на молекулярных параметрах, строении и выходах образующихся полидиенов?

3) Производились ли расчеты энергии активации процессов катионной полимеризации 1,3-диенов в интервале изучаемых температур от минус 78°C до 20°C?

Однако, сделанные замечания не умаляют хорошего впечатления от работы и не снижают ее положительной оценки.

7. Рекомендации по использованию результатов и выводов, приведенных в диссертации

Результаты диссертационной работы Д.М. Ульяновой рекомендуется использовать на предприятии ООО «Производственное объединение «Герметекс» (г. Сызрань) и в других организациях аналогичного профиля, где используются импортные алифатические смолы с целью замены на отечественные материалы.

Заключение

Диссертационная работа Д.М. Ульяновой «Особенности катионной полимеризации сопряженных диенов под действием алюминийорганических соединений» является хорошо спланированным, квалифицированно выполненным и завершенным научным исследованием в рамках решения поставленных перед диссертантом задач. Диссертационная работа содержит научно-обоснованные выводы, которые базируются на большом экспериментальном материале. Достоверность выводов подтверждается согласованными результатами, полученными с использованием различных методов исследования.

Диссертация и автореферат логично скомпонованы, изложены и написаны грамотным литературным языком. Отмеченные в диссертации недостатки не влияют на общую положительную оценку диссертации и не являются существенными.

Основные результаты диссертации опубликованы в статьях в журналах, рекомендуемых ВАК, тезисах докладов российских и международных конференций. Автореферат и публикации достаточно полно и объективно отражают содержание диссертации.

Диссертационная работа в полной мере отвечает требованиям п. 9 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденном Постановлением Правительства РФ № 842 от 24 сентября 2013 г., предъявляемым к кандидатским диссертациям, а ее автор Ульянова Дарья Михайловна заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.7 – Высокомолекулярные соединения.

Диссертация и отзыв обсуждались на расширенном межлабораторном семинаре в Федеральном государственном бюджетном учреждении «Ордена Ленина и ордена Трудового Красного Знамени научно-исследовательский институт синтетического каучука имени академика С.В. Лебедева» (Протокол №15 от «22» мая 2025 г.). Отзыв на диссертацию утвержден на заседании Ученого совета ФГБУ «НИИСК» (Протокол заседания №3 от «29» мая 2025 г.).

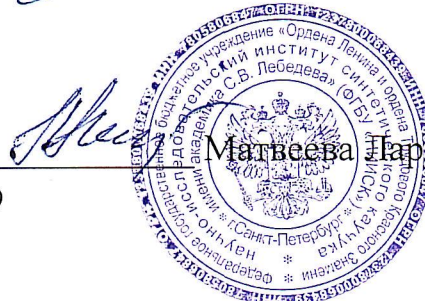
Старший научный сотрудник
лаборатории № 6 ФГБУ «НИИСК»,
кандидат химических наук по специальности
02.00.06 – Высокомолекулярные соединения
Почтовый адрес: 198035, Санкт-Петербург,
ул. Гапсальская, дом 1
тел. 8(812)372-64-90
E-mail: e.levkovskaya@fgupniisk.ru

« 09 » ЛИСТОВ	Вх. № 0.11-65-38 « 09 » 06 2025 г. ВолгГТУ
------------------	--

С отзывом ознакомлена
10.06.2025. *Def*

 Левковская Екатерина Игоревна

Подпись Е.И. Левковской заверяю,
Ученый секретарь ФГБУ «НИИСК»,
доктор технических наук, профессор



Матвеева Париса Юрьевна