

ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

на диссертационную работу Ульяновой Дарьи Михайловны на тему: «Особенности катионной полимеризации сопряжённых диенов под действием алюминийорганических соединений», представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.7. Высокомолекулярные соединения

Катионная полимеризация 1,3-диенов является способом получения олигомерных полидиенов, характерной чертой которых является их относительно низкая молекулярная масса, пониженная ненасыщенность и преимущественно 1,4-*транс*-структура полимерной цепи. Материалы с такими характеристиками представляют собой алифатические углеводородные смолы (АУС). Отечественное промышленное производство АУС, которое в настоящее время осуществляется методом сополимеризации компонентов пиролизной фракции отсутствует из-за ограниченности исходного сырья и сложности в осуществлении технологии. Существенным недостатком известных иницирующих систем, состоящих из таких кислот Льюиса как тетрахлорид титана и оксихлорид ванадия в сочетании с алкилгалогенидами, является их невысокая активность в процессах катионной полимеризации 1,3-диенов при обычных температурных условиях и отсутствие возможности контролирования физико-химических характеристик полидиенов. В этой связи **актуальными** и своевременными являются продолжение и развитие работ в области исследования процессов катионной полимеризации 1,3-диенов в присутствии иницирующих систем, состоящих из кислот Льюиса и алкилгалогенидов различного строения. Успех в этом направлении может быть обеспечен поиском новых высокоэффективных иницирующих систем, обуславливающих высокую скорость полимеризации в широком температурном интервале процесса, а также позволяющих эффективно регулировать не только молекулярно-массовые, но и физико-химические характеристики получаемых полидиенов. Настоящая работа посвящена исследованию процессов катионной полимеризации бутадиена, изопрена и пентадиена под действием алюминийорганических соединений, таких как триэтилалюминий, диэтилалюминийхлорид, и этилалюминийдихлорид, в сочетании с алифатическими алкилгалогенидами различного строения.

Содержание и структура диссертации построены традиционно и отвечают современным требованиям. В работе присутствуют следующие главы: введение, литературный обзор, экспериментальная часть, обсуждение результатов, основные результаты и выводы, а также список литературных источников.

В первой главе «Литературный обзор» автором на основе анализа 116 оригинальных публикаций (научной и патентной литературы) проведен анализ и обобщение литературных данных в области полимеризации сопряжённых диенов под действием алюминийорганических соединений.

Показано, что в последние десятилетия наметился значительный прогресс в разработке новых эффективных методов синтеза полностью растворимых полидиенов, контроля молекулярно-массовых характеристик и ненасыщенности полимеров, а также понимания сложного механизма процесса катионной полимеризации.

Подчёркнута важность промышленного производства полностью растворимых «катионных» полидиенов и проанализированы существующие на сегодняшний день подходы к их синтезу. Показано, что введение в состав диеновых мономеров некоторого

количества олефиновых углеводородов предполагает сложную в практическом отношении необходимость применения олефинов с определенным строением углеводородной цепи и положением двойной связи, а также строгого контроля соотношения 1,3-диенов и олефинов в исходной мономерной смеси. При использовании же относительно «слабых» кислот Льюиса для приготовления инициаторов катионной полимеризации диеновых мономеров наблюдаются низкие скорости полимеризации, сочетающиеся со сложностью в регулировании молекулярно-массовых характеристик полидиенов.

Выбор иницирующих систем на основе различных кислот Льюиса в сочетании с алкилгалогенидами различного строения в качестве объекта исследований обусловлен высокими скоростями полимеризации и выходом полностью растворимых полимеров бутадиена, изопрена, пентадиена и других 1,3 диенов. При этом возникает возможность эффективного регулирования молекулярно-массовых характеристик и ненасыщенности растворимых полидиенов за счет температуры синтеза и направленного изменения соотношения алкилгалогенидов к кислоте Льюиса. На основе обзора литературы были сформулированы цели и задачи работы.

Вторая глава «Экспериментальная часть». Содержание этой главы включает объекты исследования и способы их синтеза, характеристику используемых при этом материалов, методики исследования.

Третья глава «Результаты и обсуждение». С использованием в качестве мономеров бутадиена, изопрена и пиперилена исследованы основные закономерности синтеза низкомолекулярных полидиенов по катионному механизму. В качестве инициаторов катионной полимеризации были использованы комплексы, полученные на основе этилалюминийхлоридов/ триэтилалюминия и третичных алкилгалогенидов. Варьирование в широких пределах температуры синтеза (от минус 78 до 20°C), соотношения компонентов иницирующей системы позволили найти условия, при которых катионная полимеризация диеновых мономеров протекает с высокой скоростью и высоким выходом полимера. Получены растворимые полидиены, характеризующихся преимущественно 1,4-*транс*-структурой и пониженной ненасыщенностью. Было установлено, что начальными звеньями макромолекул полидиенов ожидаемо являются углеводородные фрагменты третичных алкилгалогенидов, а концевые звенья представляют собой хлор- или бромаллильные группы, образующиеся в результате реакции передачи растущей цепи на алкилгалогениды. Было также установлено, что реакция иницирования катионной полимеризации диеновых мономеров может также быть осуществлена и при использовании вторичных алкилгалогенидов в сочетании с этилалюминийхлоридами/триэтилалюминием. Полимеризации диеновых мономеров при этом протекает с высокой скоростью при температурах 20°C. Проведённая обширная экспериментальная работа позволила установить ряд активности диеновых мономеров в условиях катионной полимеризации, осуществляемой с использованием этилалюминийхлоридов/ триэтилалюминия в качестве кислоты Льюиса и вторичных алкилгалогенидов в качестве сокатализаторов. Оказалось, что в одинаковых условиях среди изученных диеновых мономеров наиболее активным оказался пиперилен, далее следуют соответственно бутадиен и изопрен. Установленный экспериментальным путём механизм иницирования катионной полимеризации бутадиена под действием системы на основе диэтилалюминий хлорида и изобутилхлорида включает стадию изомеризации изобутильного катиона в *трет*-бутильный. В результате фактическим инициатором процесса полимеризации является карбокатион, являющийся

составной частью *трет*-бутила. Изучено также влияние времени полимеризации диеновых мономеров по катионному механизму на молекулярно-массовые характеристики получаемых в итоге низкомолекулярных полидиенов. С ростом продолжительности катионной полимеризации диеновых мономеров наблюдается значительное увеличение значений средневесовой молекулярной массы и значений молекулярно-массового распределения при одновременном снижении их ненасыщенности. Последнее обстоятельство согласно проведенным экспериментальным исследованиям обуславливается реакцией передачи растущей цепи на двойную связь полидиена с образованием разветвленных макромолекул. При этом, по реакционной способности двойных связей вступать в реакцию передачи растущей цепи на двойную связь полимера полидиены располагаются в следующий ряд: полиизопрен > полибутадиен > полипентадиен. Однако, целенаправленное снижение в ходе процесса полимеризации ненасыщенности полибутадиена или полиизопрена до уровня 40-45 мол.% и полипентадиена до уровня 59-63 мол.% приводит к получению растворимых твердых термопластичных полимеров с высокими температурами стеклования и размягчения.

Достоверность полученных результатов обеспечена глубоким анализом полученных данных и обширным набором использованных физико-химических методов анализа. Используемые методы синтеза полимеров и их исследования подтверждают надежность полученных результатов, их научной интерпретации, выводов и рекомендаций для практического использования.

При проведении исследований Д.М. Ульянова использовала современные физико-химические методы анализа: Для исследования свойств полимерных материалов применяли современные физико-химические методы, включающие гель-проникающую хроматографию, ЯМР-спектроскопию, дифференциально сканирующую калориметрию и термомеханический анализ.

Анализ объема и содержания рецензируемой работы позволяет сделать вывод, что весь комплекс полученных результатов является важным, имеет фундаментальный характер и обеспечивает **научную новизну** работы: Установлено, что катионные иницирующие системы, состоящие из АОС (AlEt_3 , AlEt_2Cl или AlEtCl_2) в сочетании с 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 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; обнаружена реакция иницирования процесса катионной полимеризации 1,3 диенов вторичными АГ в сочетании с AlEt_3 , AlEt_2Cl или AlEtCl_2 ; экспериментально доказано протекание реакции изомеризации изобутильного катиона в *трет*-бутильный в ходе процесса полимеризации бутадиена на иницирующей системе AlEt_2Cl -изобутилхлорид; разработан способ синтеза функциональных полидиенов с концевыми галогеналлильными звеньями.

Практическая ценность работы и приоритетность полученных результатов подтверждена публикациями в виде статей в ведущих отечественных и иностранных журналах. Разработан перспективный подход 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, что вносит вклад в химию высокомолекулярных соединений. Полученные результаты имеют важное практическое значение для синтеза твердых термопластичных полимеров на основе сопряженных диенов, что позволяет рекомендовать их в качестве тиксотропной добавки к герметизирующим композициям на основе бутилкаучука. Синтезированные в настоящей работе низкомолекулярные полидиены являются перспективными компонентами лакокрасочных материалов.

Основные результаты диссертационной работы опубликованы в 8 статьях в рецензируемых научных изданиях, рекомендованных ВАК, в том числе индексируемых WoS и Scopus; 12 тезисах докладов, представленных на российских и международных научных конференциях.

Автореферат и научные публикации достаточно полно отражают содержание диссертации.

Содержание диссертации **соответствует паспорту специальности 1.4.7.** Высокомолекулярные соединения, химические науки по п 2. Синтез олигомеров, в том числе специальных мономеров, связь их строения и реакционной способности. Катализ и механизмы реакций полимеризации, сополимеризации и поликонденсации с применением радикальных, ионных и ионно-координационных инициаторов, их кинетика и динамика. Разработка новых и усовершенствование существующих методов синтеза полимеров и полимерных форм.

При прочтении диссертации возникли следующие **замечания и дискуссионные вопросы:**

1. Вызывают вопросы экспериментальные данные, характеризующие выход полибутадиена, который рассчитывается гравиметрически относительно загруженного бутадиена согласно методике, приведённой в разделе 2.2.1. Так, в таблице 3.4 встречаются значения выхода полимера, достигающие 118,7 мас.%. Превышение выхода полимера относительно количества загруженного мономера должно было быть проанализированным с использованием расчёта материального баланса.

2. На рисунке 3.3, на котором представлены зависимости выхода полимера от времени полимеризации бутадиена на изучаемых каталитических системах наблюдается выход на плато практически через 60 секунд. Однако согласно данным, приведённым в таблице 3.1 процесс продолжается и в последующие 120 минут, в течение которых происходит заметное повышение конверсии мономера.

3. В таблице 3.2 приведены молекулярно-массовые характеристики полибутадиена, где среднемассовая ММ может достигать 286200 и 338700 г/моль. То есть это уже высокомолекулярный полибутадиен. В тексте написано, что во всех случаях синтезированные полимеры бутадиена представляют собой прозрачные вязкие жидкости. Следовало в тексте дать пояснение, например, объяснить наблюдаемый результат чрезвычайно высоким молекулярно-массовым распределением.

4. В тексте диссертации встречаются также неудачные определения. Так, молекулярно-массовые характеристики представлены молекулярными, что является не вполне корректным при описании полимеров. На странице 22 не корректно написано, что в реакционную массу вводятся кислота Льюиса и инициатор полимеризации.

Высказанные замечания не являются принципиальными и не влияют на общую **положительную оценку** диссертации.

По актуальности темы, научной новизне, достоверности полученных экспериментальных результатов, обоснованности выводов и практической ценности диссертационная работа Ульяновой Дарьи Михайловны на тему «Особенности катионной полимеризации сопряжённых диенов под действием алюминийорганических соединений» представляет законченную научно-квалификационную работу, соответствующую требованиям, предъявляемым к диссертационным работам на соискание ученой степени кандидата наук, п. 9 Положения о порядке присуждения ученых степеней, утвержденного постановлением Правительства РФ от 24.сентября 2013 г. № 842 в действующей редакции, а ее автор Ульянова Дарья Михайловна заслуживает присуждения учёной степени кандидата химических наук по специальности 1.4.7. Высокомолекулярные соединения, за решение задачи, которая заключается в установлении общих закономерностей и характерных особенностей процессов катионной полимеризации бутадиена, изопрена и пентадиена под действием алюминийорганических соединений в сочетании с алифатическими алкилгалогенидами различного строения и определения оптимальных условий, обеспечивающих получение полностью растворимых твердых термопластичных полидиенов с высокими температурами стеклования и размягчения.

Доктор химических наук, (специальность 02.00.06 – Высокомолекулярные соединения), профессор, профессор кафедры технологии синтетического каучука федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Казанский национальный исследовательский технологический университет», Давлетбаева Ильсия Муллаяновна

Почтовый адрес: 420015, Республика Татарстан, г. Казань, федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Казанский национальный исследовательский технологический университет» (ФГБОУ ВО «КНИТУ»), ул. К.Маркса, 68. тел. +7 9274164230, e-mail: davletbaeva09@mail.ru.

Я, Давлетбаева Ильсия Муллаяновна, даю согласие на обработку моих персональных данных, связанную с защитой диссертации и оформлением аттестационного дела Д.М. Ульяновой.

«02» июня 2025 г.

Давлетбаева Ильсия Муллаяновна

« 05 » ЛИСТОВ	Вх. № 0.11-65-39 « 10 » 06 2025 г. ВолгГТУ
------------------	--



С отзывом о накоплена 10.06.2025