

ОТЗЫВ

официального оппонента д.х.н. Мингалеева Вадима Закировича 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

Диссертация Ульяновой Д.М. состоит из введения, литературного обзора (глава 1), экспериментальной части (глава 2), результатов и их обсуждения (глава 3), заключения, списка литературы (116 наименований) и приложений. Работа изложена на 201 странице, содержит 43 рисунка, 50 таблиц, 19 схем и 2 приложения.

Актуальность темы исследования

Диссертация Ульяновой Д. М. посвящена изучению катионной полимеризации сопряженных диеновых углеводородов (бутадиена, изопрена и 1,3-пентадиена) под действием алюминийорганических соединений (АОС). Сопряженные диеновые углеводороды широко используются в промышленности для получения высокомолекулярных эластомеров, термоэластопластов, жидких каучуков и других полимеров. Работа Ульяновой Д.М. посвящена разработке методов получения новых полимерных материалов – твердых термопластичных полимеров с высокими температурами стеклования и размягчения. Ближайшим аналогом таких полимеров являются алифатические углеводородные смолы, производство которых в нашей стране отсутствует и значительное количество импортируется из-за рубежа. В этой связи разработка нового подхода для получения твердых термопластичных полимеров с использованием доступных диеновых мономеров является **актуальным и своевременным.**

Цель диссертационной работы

Цель работы заключалась в установлении общих закономерностей и характерных особенностей процессов катионной полимеризации бутадиена, изопрена и 1,3-пентадиена под действием АОС в сочетании с алифатическими алкилгалогенидами (АГ), а также определении оптимальных условий, обеспечивающих получение растворимых твердых термопластичных полидиенов с высокими температурами стеклования и размягчения.

Научная новизна

В работе впервые показано, 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 полностью растворимые полидиены с регулируемыми молекулярными и физико-химическими характеристиками. Установлено, что целенаправленное снижение в ходе процесса полимеризации ненасыщенности полидиенов 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 АОС. Разработан новый способ синтеза функциональных полидиенов с концевыми галогеналлильными звеньями.

Практическое значение

Полученные в работе результаты являются перспективным подходом к синтезу твердых термопластичных полимеров со свойствами, аналогичными алифатическим углеводородным смолам. Выпущена опытная партия твердого термопластичного полимера изопрена, которая была испытана в качестве тиксотропной добавки при производстве полимерной композиции для рулонных кровельных материалов на основе бутилкаучука. По результатам проведенных испытаний установлено, что полимерная композиция, приготовленная с использованием «катионного» полиизопрена, не уступает по физико-механическим свойствам контрольной композиции, полученной с применением алифатической импортной углеводородной смолы марки «Hikorez C-1100».

Содержание диссертационной работы

Первая глава «Литературный обзор» (стр. 11-60) представляет собой обзор публикаций по теме диссертации, в котором Ульянова Д.М. критически анализирует известные сведения по закономерностям катионной полимеризации сопряженных диенов под действием широкого круга иницирующих систем на основе различных кислот Льюиса. В данном разделе автором подробно рассмотрены закономерности процессов катионной полимеризации бутадиена, изопрена или 1,3-пентадиена под действием различных кислот Льюиса в сочетании с протонодонорными инициаторами (например, воды, карбоновых кислот, спиртов и др.), а также с алкилгалогенидами (например, трет-бутилхлорида в сочетании с TiCl_4 , ZnCl_2 или VOCl_3). В литературном обзоре был проведен критический анализ сведений о строении макромолекул полидиенов, синтезированных методом катионной полимеризации, в котором было убедительно показано, что известная

теория о механизме потери ненасыщенности «катионных» полидиенов в результате протекания предполагаемой реакции внутримолекулярной циклизации не подтверждается экспериментальными данными. В целом Ульянова Д.М. детально и полно проанализировала литературные данные, связанные с изучаемым процессом катионной полимеризации 1,3-диенов.

В заключении литературного обзора отмечена необходимость дополнительных исследований по поиску новых иницирующих систем, позволяющих обеспечить высокие скорости полимеризации и выходы полностью растворимых полимеров 1,3-диенов, а также по разработке новых эффективных методов регулирования молекулярных характеристик и ненасыщенности синтезированных полимеров.

Во второй главе диссертации «**Экспериментальной части**» (стр. 61-67) охарактеризованы использованные в работе исходные реагенты, а также методики исследований и анализов. В диссертационной работе автором были применены современные методы исследования полимеров, такие как гель-проникающая хроматография, ЯМР-спектроскопия высокого разрешения, дифференциально-сканирующая калориметрия, термомеханический анализ и другие. Следует отметить разработанные автором оригинальные методики определения конверсии мономеров с использованием данных по выходам полимеров и строению макромолекул полидиенов по данным ^{13}C ЯМР-спектроскопии.

Третья глава «**Результаты и их обсуждение**» (стр. 68-165) посвящена описанию полученных результатов и их обсуждению.

В частности, в разделе 3.1 описаны выявленные закономерности катионной полимеризации бутадиена под действием АОС в сочетании с АГ различного строения. Было установлено, что иницирующие системы, состоящие из АОС в сочетании с третичными АГ, позволяют с высокой скоростью и выходом полимера синтезировать полностью растворимые низкомолекулярные полимеры бутадиена, характеризующиеся высокими пленкообразующими свойствами. Иницирующие системы с участием вторичных АГ позволили впервые получить твердые термопластичные полибутадиены с высокими температурами стеклования и размягчения. Системы с первичными АГ в сочетании с АОС, как правило, не иницируют катионную полимеризацию бутадиена. Однако автор выявил исключение из этих правил. Иницирующая система AlEt_2Cl – изобутилхлорид иницирует полимеризацию бутадиена вследствие протекания изомеризации изобутильного катиона в *трет*-бутильный, который и является фактическим инициатором процесса полимеризации.

Впечатляющие результаты были получены автором при изучении строения макромолекул синтезированного полибутадиена с использованием методов одномерной (^1H , ^{13}C) ЯМР-спектроскопии, двумерной (HSQC и HMBC) гетероядерной ^1H – ^{13}C ЯМР-спектроскопии, а также ^{13}C ЯМР-спектроскопии с T_2 -фильтром. Для полученных полимеров бутадиена было идентифицировано строение ненасыщенной части основной полимерной цепи, а также строение начальных и концевых звеньев макромолекул.

В разделах 3.2 и 3.3 аналогичным образом были исследованы закономерности процессов катионной изопрена и 1,3-пентадиена под действием иницирующих систем, состоящих из АОС и АГ различного строения.

В разделе 3.4 автором проведен сравнительный анализ процессов полимеризации бутадиена, изопрена и 1,3-пентадиена, выявлены общие закономерности и специфические особенности для каждого 1,3-диена, а также для каждой из изученных иницирующих систем. На основании проведенного анализа были выявлены ряды активности изученных 1,3-диенов в процессе катионной полимеризации, а также реакционной способности двойных связей полидиенов вступать в реакцию передачи растущей цепи на полимер. Учитывая полученные экспериментальные данные, в данном разделе представлен предполагаемый механизм процесса катионной полимеризации бутадиена, включающий стадии иницирования, роста полимерной цепи, передачи растущей цепи на алкилгалогенид и двойную связь полимера.

В разделе 3.5 описаны практические аспекты работы. Показано, что синтезированные низкомолекулярные полимеры бутадиена являются перспективными пленкообразующими полимерами. Синтезированные твердые термопластичные полимеры изопрена были использованы для выпуска опытной партии полимерной композиции для рулонных кровельных материалов, которая по физико-химическим характеристикам не уступает контрольной композиции, приготовленной с использованием импортной смолы марки «Hikorez C-1100».

В заключении обобщены полученные результаты исследований и представлены выводы по проделанной работе, которые свидетельствуют о решении всех поставленных задач.

Диссертационная работа изложена грамотным научным языком, полученные экспериментальные данные логично структурированы и оформлены в соответствии с требованиями к диссертациям.

Автореферат диссертации представляет собой краткое изложение диссертации в объеме, достаточном для понимания сущности проведенных исследований.

Основные результаты диссертации полностью опубликованы в 8 статьях в рецензируемых научных изданиях, рекомендованных ВАК и входящих в международную базу данных Web of Science, и тезисах 12 докладов на российских и международных конференциях.

Замечания по диссертационной работе

В качестве замечаний по диссертационной работе Дарьи Михайловны следует отметить следующее.

1. Не ясно, по какой причине в работе не приводятся кривые молекулярно-массового распределения (ММР) полученных образцов полимеров? Вместо этого автор приводит исходные хроматограммы без оси ординат. Используя гель-проникающий хроматограф с вискозиметрическим детектором, повышающим надежность результатов, следовало бы приводить и анализировать кривые ММР, которые наглядно отражают баланс фракций и диапазон молекулярных масс синтезированных полимеров.

2. Вызывает сомнение точность контроля времени полимеризации 30 секунд и меньше (Таблицы 3.2, 3.4, 3.18). Используемая техника проведения полимеризации, описанная в экспериментальной части диссертационной работы, не может гарантировать точной фиксации такого короткого времени проведения процесса. Для достижения такого времени полимеризации используются техники типа «stopped flow».

3. При описании кинетических зависимостей (например, рис. 3.3, 3.5) автор оперирует термином «нестационарный характер полимеризации». Не ясно, какую стационарность в принципе можно было ожидать от процесса, который проводится при непостоянной концентрации мономера?

4. Рисунок 3.6 на стр. 83. Не ясно, о какой неактивной форме алюминийорганического соединения идет речь и каков механизм дезактивации активного центра? Определялась ли степень превращения используемых компонентов иницирующей системы в активный центр? А следовательно, имеется ли в момент ввода диэтилалюминийхлорида достаточная концентрация АГ, чтобы новая порция активных центров вызвала повышение выхода полимера?

5. Проводились ли исследования полимеризации 1,3-диенов на иницирующей системе, которая была бы сформирована отдельно от мономера, по аналогии с классическими катализаторами Циглера-Натта?

6. Не умоляя вклада ЯМР в установление механизмов полимеризации и структуры образующихся полимеров, для этого следовало бы уделить больше внимания методам, которые «напрямую чувствуют» топологическую структуру образующихся макромолекул.

Например, g-фактор по данным гель-проникающей хроматографии, механические модули по данным ДМА/ДТМА, более систематический и глубокий анализ данных метода ДСК.

Сделанные замечания не носят принципиального характера и не снижают достоинств данной работы.

Заключение

Считаю, что представленная работа Ульяновой Дарьи Михайловны «Особенности катионной полимеризации сопряженных диенов под действием алюминийорганических соединений» представляет собой завершенное научное исследование, результаты которого вносят существенный вклад в развитие теории и практики каталитической полимеризации сопряженных диенов. По своей актуальности, научной новизне, уровню выполнения, объему, научной и практической значимости результатов диссертационная работа отвечает п. 9 «Положения о присуждении ученых степеней (Постановление Правительства РФ №842 от 24.09.2013 г. в действующей редакции)», а её автор, Ульянова Дарья Михайловна заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.7. Высокомолекулярные соединения.

Официальный оппонент, доктор химических наук (специальность 02.00.06 – Высокомолекулярные соединения), заместитель директора по науке Уфимского института химии – обособленного структурного подразделения ФГБНУ Уфимского федерального исследовательского центра РАН



Мингалеев Вадим Закирович

«09» июня 2025 г.

Подпись Мингалеева В.З. заверяю



Шаяхметов И.Ф. Заместитель руководителя УФИЦ РАН по научно-организационной работе, к.б.н.

Адрес организации: Уфимский институт химии – обособленное структурное подразделение Федерального государственного бюджетного научного учреждения Уфимского федерального исследовательского центра РАН (УФИХ УФИЦ РАН).

450054, Российская Федерация, Республика Башкортостан, Уфа, Проспект Октября, 71.

E-mail: mingaleevvz@yandex.ru. Тел. +7(347) 235-55-60

Я согласен на обработку моих персональных данных

« 6 » ЛИСТОВ	Вх. № 0.11-65-43
	« 10 » 06 2025 г. ВолгГТУ

Отзывом односторонне
10.06.25г. [Signature]