

**Отзыв на автореферат диссертации Ульяновой Дарьи Михайловны
«Особенности катионной полимеризации сопряженных диенов под действием
алюминийорганических соединений», представленной на соискание ученой
степени кандидата химических наук по специальности 1.4.7 -
Высокомолекулярные соединения (химические науки)**

Работа Ульяновой Дарьи Михайловны связана с развитием исследований общих закономерностей и характерных особенностей процессов катионной полимеризации бутадиена, изопрена и 1,3-пентадиена под действием алюминийорганических соединений в сочетании с алифатическими алкилгалогенидами и определении оптимальных условий, обеспечивающих получение полностью растворимых твердых термопластичных полидиенов с высокими температурами стеклования и размягчения. Проблема получения перспективных вариантов таких материалов существует, что обуславливает необходимость интенсификации работ в этом направлении, а значит актуальность и своевременность данной работы, имеющей практическую направленность.

Начальная часть исследований связана с анализом и выбором оптимальных условий катионной полимеризации 1,3-диенов под действием иницирующих систем, состоящих из AlEt_3 , AlEt_2Cl или AlEtCl_2 в сочетании с третичными АГ в интервале температур от минус 78 до 20°C с образованием растворимых полидиенов, характеризующихся преимущественно 1,4-транс-структурой основной полимерной цепи и пониженной ненасыщенностью.

Наряду с этим в работе представлены данные, позволяющие предложить механизм иницирования катионной полимеризации бутадиена под действием системы AlEt_2Cl –изобутилхлорид, включающий стадию изомеризации изобутильного катиона в трет-бутильный, который и является фактическим инициатором процесса полимеризации. Автором показано, во всех изученных процессах с ростом продолжительности катионной полимеризации 1,3-диенов наблюдается значительное увеличение значений M_w и M_w/M_n полидиенов при одновременном снижении их ненасыщенности, что, вероятнее всего, связано с протеканием реакции передачи растущей цепи на двойную связь полидиена с образованием разветвленных макромолекул, а по реакционной способности двойных связей вступать в реакцию передачи растущей цепи на двойную связь полимера полидиены располагаются в определенный ряд. Установлены

закономерности получения растворимых твердых термопластичных полимеров с высокими температурами стеклования и размягчения.

К наиболее значимым результатам следует отнести следующие:

➤ Показано, что начальными звеньями макромолекул полидиенов являются углеводородные фрагменты инициаторов полимеризации (АГ), а концевые звенья представляют собой хлор- или бромаллильные группы, образующиеся в результате реакции передачи растущей цепи на АГ.

➤ Предложен механизм инициирования катионной полимеризации бутадиена под действием системы AlEt_2Cl –изобутилхлорид, включающий стадию изомеризации изобутильного катиона в трет-бутильный, который и является фактическим инициатором процесса полимеризации.

➤ Установлено, что изменение природы АГ и соотношения АГ к алюминийорганическому соединению в инициирующей системе является эффективным способом регулирования молекулярных параметров, ненасыщенности и физико-химических характеристик полидиенов.

➤ В работе представлены данные опытных испытаний твердого термопластичного полиизопрена в качестве заменителя импортной АУС «Nikorez C-1100» при получении полимерных герметиков на основе бутилкаучука.

Заслуживает внимания логичное, грамотное представление сути работы в автореферате, изложенные результаты и их обсуждение последовательны и обоснованы.

Замечания по автореферату:

- На странице 8 автор обсуждает молекулярно-массовые характеристики полибутадиена (M_w и M_w/M_n) на основании данных таблицы 1 и рисунка 1. В таблице 1 приводятся значения этих характеристик, а на рисунке – хроматографические данные. На мой взгляд, логичнее было бы на рисунке представить кривые молекулярно-массового распределения, более наглядно демонстрирующие изменения молекулярно-массовых характеристик.
- На страницах 14 и 19 в автореферате, соответственно, есть фразы «Что касается первичных АГ, то из литературы известно, что такие соединения в сочетании с кислотами Льюиса, как правило, не инициируют катионную полимеризацию 1,3-диенов» и «Из литературы известно, что взаимодействие AlEt_3 с избытком

ТБХ приводит к последовательному образованию AlEt_2Cl и AlEtCl_2 , а также продуктов алкилирования ТБХ, причем скорость реакции резко увеличивается с ростом температуры от минус 78 до 20°C» После фразы «из литературы известно» уместно было бы указать ссылки на эти данные.

В целом, по характеру, объему и качеству предоставленного материала, а также количеству опубликованных статей в рецензируемых научных изданиях. научной значимости и новизне диссертационная работа соответствует требованиям, установленным пп 9–14 Положения о порядке присуждения ученых степеней, утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24.09.2013, а её автор Ульянова Дарья Михайловна заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.7 – Высокомолекулярные соединения (химические науки).

Заведующий научно-исследовательской лабораторией нефтехимии
Научно-исследовательского института химии,
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования "Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского"
доктор химических наук (02.00.06 - высокомолекулярные соединения), доцент

Людмила Леонидовна Семеньева
24.05.2025г

Адрес организации: 603950. Г. Нижний Новгород, проспект Гагарина, 23,
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования "Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского"
тел. (831) 462-30-90
e-mail: unn@unn.ru

Подпись Л.Л. Семеньева удостоверяю
Начальник управления кадров



Татьяна Андреевна Лапоног

« 03 » ЛИСТОВ	Вх. № 0.11-605-36 « 06 » 06 2025г. ВолгГТУ
------------------	--

С отзывом ознакомлена
16.06.2025
Дир

ОТЗЫВ

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

Диссертация Ульяновой Д.М. посвящена перспективному на сегодняшний день научно-практическому направлению: разработке метода синтеза твердых термопластичных полимеров, которые могут найти широкое практическое применение в качестве компонентов клеев, герметиков и других полимерных композиций. Ближайшим аналогом таких полимеров являются алифатические углеводородные смолы (АУС), производство которых в нашей стране отсутствует. Учитывая вышеизложенное, настоящее исследование **актуально** и имеет стратегическую важность, поскольку способствует развитию собственных технологий и снижению зависимости от поставок импортных полимерных материалов.

Для достижения поставленной цели автор применил новый подход к получению АУС, заключающийся в проведении процессов катионной полимеризации различных сопряженных диенов под действием иницирующих систем на основе алюминийорганических соединений. В ходе работы было установлено, что предлагаемые системы позволяют получать «катионные» полидиены с высокой скоростью и выходами в широком интервале температур. В этом состоит безусловная **новизна** диссертационной работы Ульяновой Д.М. Результаты работы позволили установить общие закономерности и специфические особенности процессов полимеризации для каждого мономера. На основании полученных экспериментальных данных предложен механизм процессов катионной полимеризации, включающий стадии иницирования, роста цепи, передачи растущей цепи на алкилгалогенид и двойные связи полидиена.

По результатам проведенных исследований автор сделал обоснованный вывод, что контролируемое снижение ненасыщенности полидиенов в

процессе полимеризации позволяет получать полностью растворимые термопластичные полимеры с необходимыми свойствами: высокими температурами стеклования и размягчения.

Предложенный новый подход, основанный на катионной полимеризации бутадиена, изопрена и 1,3-пентадиена под действием алюминийорганических иницирующих систем, позволяет синтезировать полимеры с заданными молекулярными и физико-химическими характеристиками. Важно отметить, что автор получил положительные результаты при испытаниях опытной партии синтезированного твердого термопластичного полиизопрена в качестве тиксотропной добавки в герметизирующих композициях на основе бутылкаучука. Это подтверждает **практическую значимость** его диссертационной работы.

Оценивая работу в целом, можно констатировать, что тема исследования актуальна; использованные автором подходы и методы современны; выводы, приведенные в автореферате адекватны поставленным задачам. Результаты работы опубликованы с достаточной полнотой, в том числе и в ведущих международных изданиях, журналах рекомендованных ВАК, а также апробированы на многочисленных конференциях.

Наряду с указанными достоинствами, тем не менее, к работе имеются замечания следующего характера:

1. Автор должен пояснить, почему в ряде экспериментов выход полидиенов превышает 100 мас.%.
2. Следует отметить, что не для всех представленных в работе процессов полимеризации было изучено влияние температуры на характеристики полученных полимеров.

2. Следует отметить, что не для всех представленных в работе процессов полимеризации было изучено влияние температуры на характеристики полученных полимеров.

Несмотря на отмеченные недочеты, считаю, что представленная работа «Особенности катионной полимеризации сопряженных диенов под действием алюминийорганических соединений» представляет собой завершенное научное исследование, результаты которого вносят

существенный вклад в развитие теории и практики в области катионной полимеризации сопряженных диенов.

По своей актуальности, теоретической и практической значимости, новизне, объему материала, уровню его обобщения представленная работа полностью соответствует требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям 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.

Отзыв составил **Ахметов Ильдар Гумерович**, доктор химических наук по специальности 02.00.06 Высокомолекулярные соединения.

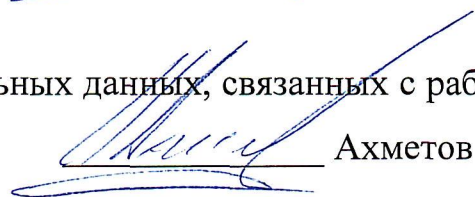
423578, г. Нижнекамск, пр. Строителей, 47, корпус «А», директор Нижнекамского химико-технологического института – филиала КНИТУ (НХТИ ФГБОУ ВО «КНИТУ»).

+7 (917) 22-42-394, E-mail: AkhmetovIG@kstu.ru

Директор НХТИ ФГБОУ ВО «КНИТУ»,
доктор химических наук


Ахметов И.Г.

Даю согласие на обработку моих персональных данных, связанных с работой диссертационного совета


Ахметов И.Г.

30 мая 2025г.

« 03 » ЛИСТОВ	Вх. № 0.11-65-42 « 09 » 06 2025г. ВолгГТУ
------------------	---

Подпись Ахметова Ильдара Гумеровича заверяю

Начальник отдела кадров
И. М. М. Срашова
20.05.2025



*С отзывом
ознакомлена
16.06.2025*

ОТЗЫВ

на автореферат диссертационной работы Ульяновой Дарьи Михайловны на тему «Особенности катионной полимеризации сопряженных диенов под действием алюминийорганических соединений», представленную на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 1.4.7. «Высокомолекулярные соединения»

Диссертационная работа Ульяновой Д.М. посвящена изучению общих закономерностей процессов катионной полимеризации бутадиена, изопрена и 1,3-пентадиена под действием алюминийорганических соединений (АОС) в сочетании с алифатическими алкилгалогенидами (АГ), а также определении оптимальных условий, обеспечивающих получение полностью растворимых твердых термопластичных полидиенов с высокими температурами стеклования и размягчения.

В более широком контексте, работа Ульяновой Д.М. направлена на то, чтобы из доступной в России мономерной базы, которую представляют диеновые мономеры, сделать новые практически важные материалы, ранее не выпускавшиеся в России. Диены, как известно, являются сырьем для получения эластомеров. Автором показано, что из того же сырья можно получить не только эластомеры, но и твердые термопластичные полимеры, растворимые в органических растворителях и имеющие высокие температуры стеклования и размягчения, востребованные лакокрасочной промышленностью. Причем разработанный в работе технический подход был реализован на практике в виде синтезированной пилотной партии нового полимерного продукта. В связи с этим актуальность тематики работы не вызывает сомнения.

В ходе выполнения работы было установлено, что причиной появления необычных и весьма полезных свойств у получаемого полимерного продукта - твердости и термопластичности - является

пониженная (от 60% до 40-45%) ненасыщенность цепи синтезированных полидиенов. Для установления причины этой особенности необходимо было изучить механизм всех элементарных реакций, протекающих в процессе полимеризации: инициирования, роста, обрыва и передачи цепи для разных иницирующих систем.

В результате было установлено что ключевой эффект- снижение ненасыщенности цепи- связан с протеканием реакции передачи цепи на двойную связь, приводящей к частичному разветвлению цепи.

Для изучения механизма инициирования в процессе катионной полимеризации в системе АОС- втор- бутилхлорид автором был изячно применен вариант метода ^{13}C ЯМР с т.н. T-фильтром, позволяющий резко повысить интенсивность сигналов атомов углерода концевых фрагментов цепи. В результате был сделан вывод о том, что инициированию предшествует процесс изомеризации с образованием трет-бутильного катиона, который и иницирует полимеризацию.

В качестве замечания можно отметить, что в автореферате не приведены данные по влиянию синтезированных полимеров реологическому поведению синтезированных полимеров, используемых в качестве добавок, на реологические свойства целевых композиций.

Оценивая диссертационную работу Ульяновой Д.М. в целом, можно сделать вывод о том, работа выполнена на высоком научном уровне. Содержание диссертации соответствует паспорту специальности 1.4.7. Высокомолекулярные соединения (химические науки), а именно: п.9. (в части: целенаправленная разработка полимерных материалов с новыми функциями и интеллектуальных структур с их применением, обладающих характеристиками, определяющими области их использования в заинтересованных отраслях науки и техники). Диссертационная работа

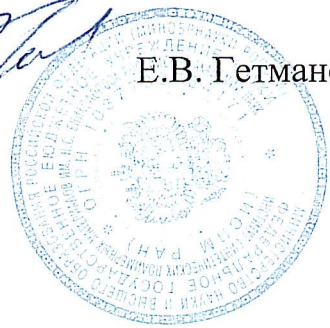
отвечает всем требованиям действующего положения ВАК «О порядке присуждения ученых степеней» (утверждено Постановлением Правительства Российской Федерации №842 от 24 сентября 2013 г. в действующей редакции), предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук, а ее автор Ульянова Дарья Михайловна безусловно заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.7. «высокомолекулярные соединения».

Заведующий лабораторией термостойких термопластов
Доктор химических наук (02.00.06-высокомолекулярные соединения)
Профессор,
Телефон: +7 (495) 332-58-23.
Адрес электронной почты: kuznetzov@ispm.ru

Кузнецов Александр Алексеевич

Федеральное государственное бюджетное
учреждение науки Институт синтетических полимерных
материалов им. Н.С. Ениколопова РАН (ИСПМ РАН)
Почтовый адрес: 117393, Москва, Профсоюзная улица, 70
Телефон: +7 (495) 332-58-27
Адрес электронной почты: getmanovaev@ispm.ru

Подпись к.х.н. Кузнецова А. А. заверяю,
Ученый секретарь ИСПМ РАН, к.х.н.


Е.В. Гетманова


« 23 » ЛИСТОВ	Вх. № 0.11-65-40 « 10 » 06 2025 г. ВолГТУ
------------------	---

С отзывом ознакомлена
16.06.25 

ОТЗЫВ

на автореферат диссертации Ульяновой Дарьи Михайловны на тему: «Особенности катионной полимеризации сопряженных диенов под действием алюминийорганических соединений», представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.7 – Высокомолекулярные соединения

Создание эффективных методов получения высокомолекулярных соединений, обладающих заданным комплексом свойств, представляет собой проблему, никогда не теряющую актуальности. Диссертационная работа Д. М. Ульяновой посвящена одному из путей решения указанной проблемы, поскольку в ней изучена катионная полимеризация промышленно доступных сопряженных диенов (бутадиена, изопрена и 1,3-пентадиена) в присутствии алюминийорганических соединений. Следует отметить, что в отличие от радикальной и анионной, катионная полимеризация 1,3-диенов на сегодняшний день исследована довольно слабо.

Продукты катионной полимеризации сопряженных C_5 -диенов обладают набором ценных свойств, таких как высокие температуры стеклования и размягчения при относительно низкой молекулярной массе. Это позволяет рассматривать некоторые из синтезированных полимеров (например, изопреновый) в качестве ценных компонентов полимерных композиций на основе бутилкаучука.

В работе Д. М. Ульяновой впервые систематически исследовано влияние строения алкилгалогенида и алюминийорганического соединения ($AlEt_3$, $AlEt_2Cl$, $AlEtCl_2$) на скорость образования, выход и физико-химические характеристики полимеров. Обнаружен ряд закономерностей и особенностей катионной полимеризации сопряженных C_5 -диенов, таких, как изомеризация изобутильного катиона в *трет*-бутильный при полимеризации бутадиена в присутствии системы $AlEt_2Cl$ -*i*-BuCl. Определены ключевые условия проведения процесса полимеризации, обеспечивающие высокий выход и требуемые свойства (термопластичность, высокие температуры стеклования и размягчения) полимерного продукта. Все это обуславливает большую ценность научных результатов, полученных в работе соискателя. Стоит особо отметить уверенное использование автором работы современных физико-химических методов исследования полимеров, например, специальных методик ЯМР-экспериментов, таких как использование T_2 -фильтра при регистрации спектров ЯМР ^{13}C . Это позволило провести тонкое исследование строения концевых групп полученных полимеров.

Результаты, полученные в диссертации соискателя, представляют значительный интерес для разработки промышленных процессов полимеризации сопряженных диенов.

В качестве замечания отмечу, что одной из задач диссертации являлось исследование кинетических закономерностей процессов полимеризации, однако в автореферате не приведены основные кинетические параметры, такие как порядок реакции (указано лишь, что реакция имеет порядок, отличный от первого), константы скорости, энергия активации. Возможно, эти параметры приведены в диссертации. Принципиальных возражений по существу исследования нет.

Таким образом, данное исследование раскрывает большой потенциал процессов катионной полимеризации сопряженных диенов как метода получения ценных материалов. Его автор, Дарья Михайловна Ульянова, безусловно, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.7 – Высокомолекулярные соединения.

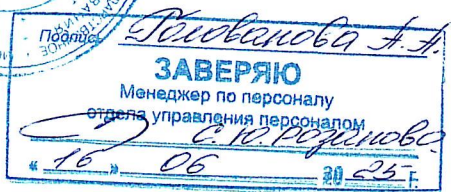
д.х.н. (специальность 02.00.03 – Органическая химия),
доцент, профессор кафедры химической технологии
и ресурсосбережения, начальник НИЛ-13 им.

С. П. Коршунова «Органический синтез и анализ»,
ФГБОУ ВО «Тольяттинский государственный
университет»

16 июня 2025 г.

445020, Россия, г.о. Тольятти, ул. Белорусская, 14, +7 (8482) 44-94-24, 44-94-44, e-mail: office@tltsu.ru

Голованов Александр
Александрович



« 07 »	Вх. № 17.11-65-63
ЛИСТОВ	« 19 » 06 2025 г.
	ВолгГТУ

С отзывом ознакомлена
23.06.2025

ОТЗЫВ

на автореферат диссертации Ульяновой Дарьи Михайловны

«Особенности катионной полимеризации сопряженных диенов под действием алюминийорганических соединений», представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.7 Высокомолекулярные соединения

Диссертационная работа Ульяновой Д.М. посвящена актуальной теме исследования процессов полимеризации сопряженных диенов, которые могут быть использованы при изготовлении полимерных композиционных материалов различного назначения.

В представленной к защите диссертационной работе указанное направление раскрывается в установлении общих закономерностей и характерных особенностей процессов катионной полимеризации бутадиена, изопрена и 1,3-пентадиена под действием алюминийорганических соединений в сочетании с алифатическими алкилгалогенидами, а также определении оптимальных условий синтеза, обеспечивающих получение продуктов с заданным комплексом свойств.

Использование современных методов исследования (гель-проникающей хроматографии, ^1H и ^{13}C ЯМР-спектроскопии, ДМА и др.) позволило достоверно определить молекулярные характеристики, микроструктуру и базовые свойства синтезируемых олигомеров и полимеров.

Установленные кинетические параметры процесса катионной полимеризации позволяют проводить синтез олигомеров и полимеров в широком температурном интервале, получая соединения с требуемыми молекулярно-массовыми параметрами.

Диссертационная работа является целостной, логически построенной и законченной. Одновременно, результаты работы являются основой для последующих работ научного и прикладного характера, связанных с техническим синтезом полимерных композиционных материалов общего и специального назначения, содержащих опытные олигомеры и полимеры.

Основные положения и результаты работы достаточно полно изложены в 8 статей в рецензируемых научных изданиях, рекомендованных ВАК и входящих в международные реферативные базы данных Web of Science, Scopus, а также неоднократно представлялись на конференциях различного уровня.

В качестве замечания отмечается следующее. В табл. 1 и табл. 5 автореферата указано время синтеза 0,5 мин (30 сек.). При этом не показан разброс полученных результатов из-за возможной большой погрешности, которая может наблюдаться при таком малом времени полимеризации.

Отмеченное замечание не снижает ценности работы диссертационной работы, её научной и практической значимости.

Диссертационная работа выполнена на высоком уровне, проведенные исследования актуальны с теоретической и практической точек зрения. По актуальности, новизне, уровню выполнения, объему, научной и практической ценности полученных результатов диссертационная работа полностью отвечает требованиям, предъявляемым к кандидатской диссертации (пункты 9-14 «Положение о присуждении ученых степеней», утвержденным постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24 сентября 2013 г.), а её автор, Ульянова Дарья Михайловна, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.7 Высокомолекулярные соединения.

Заведующий кафедрой химической технологии твердых ракетных топлив,
нефтепродуктов и полимерных композиций
ФГБОУ ВО «Сибирский государственный университет науки и технологий
имени академика М.Ф. Решетнева»,
доктор технических наук по специальности
2.6.11 Технология и переработка синтетических и
природных полимеров и композитов, доцент

17.06.2025

Ворончихин
Василий Дмитриевич

Я, Ворончихин Василий Дмитриевич, даю согласие на включение своих персональных данных в документы, связанные с защитой диссертации Голякевича Александра Александровича и их дальнейшую обработку.

Ворончихин
Василий Дмитриевич

17.06.2025

660037, г. Красноярск, пр. имени газеты «Красноярский рабочий», д. 31
ФГБОУ ВО «Сибирский государственный университет науки и технологий
имени академика М.Ф. Решетнева»,
Тел.: +7 (391) 222-74-72, +7 (391) 222-72-73
E-mail: vvd-77@mail.ru

« 02 » ЛИСТОВ	Вх. № 0.11-65-66 « 02 » 23.06 2025 ВолгГТУ
------------------	--

Подпись *Ворончихин*
УДОСТОВЕРЯЮ ЗАМЕСТИТЕЛЯ
НАЧАЛЬНИКА УПРАВЛЕНИЯ КАДРОВ
ПО РАБОТЕ С ПЕРСОНАЛОМ



С отзовом *судак*
24.06.2025 *Дир*

ОТЗЫВ

на автореферат диссертации Ульяновой Д.М. «Особенности катионной полимеризации сопряженных диенов под действием алюминий-органических соединений» на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.7. Высокомолекулярные соединения

Катионная полимеризация сопряженных диенов приводит к получению низкомолекулярных полимеров с пониженной ненасыщенностью, достаточно большим содержанием нерастворимой фракции и не позволяет получать из них синтетические каучуки. Однако, эта реакция может быть использована для синтеза не менее важных олигомеров, которые могут найти применение в промышленности в качестве пластификаторов резиновых смесей, компонентов пленкообразующих и герметизирующих композиций.

Диссертационная работа Ульяновой Д.М. посвящена исследованию иницирующих систем катионной полимеризации 1,3-диенов с целью получения из них растворимых твердых полимеров, сочетающих повышенные температуры стеклования с не высокой молекулярной массой.

Развитие работ по исследованию процессов катионной полимеризации имеют также большое теоретическое значение и раскрывает механизмы иницирования, роста, передачи и обрыва цепей при катионной полимеризации сопряженных диенов.

В диссертационной работе Ульяновой Д.М. изучены новые иницирующие системы катионной полимеризации 1,3-диенов, состоящие из алюминийсодержащих кислот Льюиса и алифатических алкилгалогенидов, которые, как показано в работе, обеспечивают высокую скорость полимеризации в широком температурном интервале и позволяют регулировать молекулярно-массовые характеристики и физико-химические свойства образующихся с высоким выходом растворимых полимерных соединений.

Для достижения поставленной цели Ульянова Д.М. подробно исследовала закономерности катионной полимеризации бутадиена, изопрена и пентадиена в зависимости от строения алюминийорганического инициатора в сочетании с различными алкилгалогенидами, а также структуру образующихся макромолекул.

Важным результатом проведенной работы является установленная возможность регулирования молекулярной массы и полидисперсности

полидиенов природой алкилгалогенида и соотношением алкилгалогенида и алюминийорганического инициатора, а также возможность понижения ненасыщенности полимеров с обеспечением получения растворимых твердых термопластичных полимеров с повышенными температурами стеклования и размягчения.

Интересными являются обнаруженные диссертантом изомеризация изобутильного катиона в *трет*-бутильный при иницировании полимеризации бутадиена системой AlEt_2Cl -изобутилхлорид и реакция передачи цепи на двойную связь полидиена, приводящая к снижению ненасыщенности за счет разветвления макромолекул.

Большое практическое значение имеет показанная автором перспективность полученных полимеров в качестве замены импортной алифатической углеводородной смолы.

В своей работе Ульянова Д.М. использовала современные методы исследований: высокочувствительные методы одномерной и двумерной ЯМР-спектроскопии, гель-проникающую хроматографию с рефрактометрическим и вискозиметрическим датчиками, методы ДСК и ТМА.

Таким образом, диссертационная работа Ульяновой Д.М. выполнена на высоком экспериментальном и научном уровне и представляет собой целенаправленное и законченное исследование. Полученные автором результаты опубликованы в российских и зарубежных журналах, обсуждены на международных и российских научных конференциях.

В качестве замечаний к автореферату следует отнести следующее:

1. При написании раздела «Основное содержание работы» в главе 1 желательно привести краткий вывод из анализа литературных данных.
2. В разделе 3.1 в таблице 1 приведены данные по иницированию бутадиена системой AlEt_2Cl -алкилгалогениды, но отсутствуют данные по температурам размягчения и стеклования.
3. В разделе 3.2 при изучении полимеризации изопрена отсутствуют данные о системе иницирования AlEt_2Cl -изобутилхлорид, на которой в предыдущем разделе 3.1 отмечена интересная реакция изомеризации катионов.
4. Также в разделе 3.2 отсутствуют данные о других алюминийорганических соединениях, за исключением AlEt_2Cl , а в разделе 3.3, наоборот,

отсутствуют данные о других алкилгалогенидах, за исключением изопропилхлорида.

5. В автореферате недостаточно данных о влиянии различных факторов на температурные переходы образующихся полидиенов.

Приведенные замечания не снижают ценности всей работы. В целом, выполненные исследования заслуживают высокой оценки. По своей актуальности, объему, теоретическому и прикладному значению диссертационная работа, судя по автореферату, соответствует требованиям п. 9 «Положения о присуждении ученых степеней (Постановление Правительства РФ № 842 от 24.09.2013 г. в действующей редакции)», предъявляемых к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук, а ее автор Ульянова Дарья Михайловна заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.7. Высокомолекулярные соединения.

Отзыв составил ведущий научный сотрудник-консультант АО «Научно-исследовательский институт химии и технологии полимеров имени академика В.А. Каргина с опытным заводом» (АО «НИИ полимеров») Аронович Довид Азриэлевич, кандидат химических наук (специальность «Органическая химия 02.00.03»), старший научный сотрудник (специальность «Органическая химия 02.00.03»).

Подпись Ароновича Д.А.

«Заверяю»

Ученый секретарь НТС АО «НИИ полимеров»



И.И. Козлова

25.05.2025г

Почтовый адрес организации: 606000 г. Дзержинск Нижегородской обл.
ш. Автозаводское, д. 101А, АО «НИИ полимеров»
Телефон 8(8313)24-25-00 E-mail: aronovich@nicp.ru

« 03 » ЛИСТОВ	Вх. № 0.11-65-34 « 03 » 06 2025г. ВолгГТУ
------------------	---

С отзывом ознакомлена
16.06.2025 Д.И.Р.

ОТЗЫВ

на автореферат диссертации Д.М. Ульяновой

« Особенности катионной полимеризации сопряженных диенов под действием алюминийорганических соединений » ,

представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.7 - «Высокомолекулярные соединения».

Актуальность работы

Исследование способов получения полимерных углеводородных материалов, сочетающих высокие температуры стеклования и размягчения с относительно низкими молекулярными массами является необходимым этапом разработки отечественной промышленной технологии синтеза аналогов алифатических углеводородных смол (АУС). Такая работа представляется актуальной, так как в нашей стране производство АУС отсутствует и этот материал в настоящее время импортируется из-за рубежа.

Степень обоснованности и достоверность полученных автором результатов , научных положений , выводов и рекомендаций , сформулированных в диссертации обеспечивается применением современных методов исследования структуры образующихся полимеров:

различных методик ЯМР спектроскопии на ядрах ^1H и ^{13}C , гель-проникающей хроматографии , дифференциально сканирующей калориметрии и др. Апробация результатов работы проводилась путем обсуждения на международных научно-технических конференциях, публикациях в отечественных и зарубежных журналах.

Научная новизна исследования состоит в детальном исследовании кинетики и стереоспецифичности полимеризации диенов на катионных иницирующих системах, состоящих из алюминийорганического соединения в сочетании с алифатическими алкилгалогенидами. Впервые экспериментально доказано протекание реакции изомеризации

Подпись Сятковского изобутильного катиона в *трет*-бутильный в ходе полимеризации бутадиена на иницирующей системе ДЭАХ – изобутилхлорид.

Теоретическая и практическая значимость работы

Создана научная база для разработки промышленной технологии получения термопластичных полидиенов с высокими температурами стеклования и размягчения для герметизирующих композиций на основе бутылкаучука..

Положительно характеризуя рецензируемую работу следует ,однако, сделать одно замечание :

- в автореферате отсутствует описание методов выделения и сушки полученных термопластичных полимеров, который использовался автором в работе,

Указанное замечание имеет непринципиальный характер и не ставит под сомнение положительный результат работы автора диссертации.

Заключение.

Диссертация Ульяновой Дарьи Михайловны – законченная научно-исследовательская работа, выполненная на актуальную тему, в которой содержится решение задачи создания научной базы для разработки технологии получения термопластичных полидиенов с высокими температурами стеклования и размягчения.

Диссертация отвечает требованиям п.9 «Положения о присуждении ученых степеней» (постановление Правительства Российской Федерации № 842 от 24 сентября 2013 г. в действующей редакции). Считаю, что Дарья Михайловна Ульянова заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.7. Высокомолекулярные соединения.

Отзыв составил Сятковский Александр Иорданович, кандидат химических наук по специальности 1.4.7. Высокомолекулярные соединения.

195197, г. Санкт-Петербург, Полостровский пр.32, АО «Пластполимер», директор по науке АО «Пластполимер»

+7(812) 740-73-11, E – mail : nauka@plastpolymer.com

Директор по науке АО «Пластполимер»

Кандидат химических наук

Сятковский А.И.

Даю согласие на обработку моих персональных данных, связанных с работой диссертационного совета

Сятковский А.И.

22 мая 2025г.

Подпись Сятковского Александра Иордановича заверяю

Управляющий делами АО «Пластполимер»



Бресткина Е.С.

22 мая 2025г.

« 02 »	Вх. № 0.11-65-33
ЛИСТОВ	« 02 » 06 2025 г.
	ВолгГТУ

С отзывом ознакомлена
16.06.2025 Дир

ОТЗЫВ

на диссертационную работу Ульяновой Дарьи Михайловны «**Особенности катионной полимеризации сопряженных диенов под действием алюминийорганических соединений**», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.7.

Высокомолекулярные соединения

Автореферат диссертации Ульяновой Д.М. представляет собой значимую научную работу, посвященную исследованию процессов катионной полимеризации сопряженных диенов с использованием алюминийорганических соединений (АОС) в сочетании с алкилгалогенидами (АГ).

Тема диссертации является высокоактуальной как с научной, так и с практической точки зрения. Разработка новых методов синтеза термопластичных полимеров на основе сопряженных диенов, таких как бутадиен, изопрен и пентадиен, имеет большое значение для химии высокомолекулярных соединений и производства полимерных материалов. Особую важность работа приобретает в контексте импортозамещения, поскольку предлагаемые решения позволяют создавать отечественные аналоги импортных материалов, таких как алифатические углеводородные смолы.

В работе прослеживается системный подход к исследованию, впервые установлены закономерности катионной полимеризации диенов под действием систем АОС–АГ, разработаны методы контроля молекулярных и физико-химических характеристик полимеров. Практическая ценность работы подтверждена успешными испытаниями синтезированного термопластичного полиизопрена в качестве компонента герметиков на основе бутилкаучука, что демонстрирует потенциал применения результатов в промышленности. Принципиальные замечания к автореферату работы отсутствуют. Рекомендуются продолжить исследования в направлении изучения разветвленности полимеров методом ГПХ и соотнесения полученных данных с показателем ненасыщенности.

Автореферат написан четким, научным языком, материал изложен логично и последовательно. Структура работы соответствует требованиям ВАК: выделены актуальность, цели, задачи, научная новизна, теоретическая и практическая значимость. Графический материал (таблицы, схемы, рисунки) представлен в достаточном объеме и способствует наглядному восприятию результатов. Оформление работы выполнено грамотно, с соблюдением всех нормативных требований.

Диссертационная работа Ульяновой Д.М. соответствует всем требованиям, предъявляемым ВАК. Проведенные исследования обладают высокой научной новизной, а полученные результаты имеют значительный практический потенциал. Автор продемонстрировал глубокие знания в области химии полимеров, умение планировать и проводить эксперименты, анализировать и обобщать данные.

По своей актуальности, научной новизне, уровню выполнения, объему, научной и практической значимости результатов **диссертация отвечает требованиям 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.

Шарифуллин Рафаэль Ривхатович кандидат технических наук (специальность 05.17.04 – Технология органических веществ), заместитель генерального директора по НИОКР, ООО «Тольяттикаучук».

Заместитель генерального
директора по НИОКР

Шарифуллин Рафаэль Ривхатович

21.05.2025 г.

Адрес организации: 445007, Самарская область, город Тольятти,
Новозаводская ул., д. 8.

Тел. 8(8482) 369-000 (доб.4686).

Email: SharifullinRR@tatneft.tatar.



« 71 » ЛИСТОВ	Вх. № 0.11-65-31 « 28 » 05 2025 г. ВолгГТУ
------------------	--

С отзывом ознакомлена
16.06.2025

ОТЗЫВ

на автореферат диссертационной работы
Ульяновой Дарьи Михайловны «Особенности катионной полимеризации
сопряженных диенов под действием алюмоорганических соединений»,
представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по
специальности 1.4.7. Высокомолекулярные соединения.

Диссертационная работа Ульяновой Дарьи Михайловны «Особенности катионной полимеризации сопряженных диенов под действием алюмоорганических соединений» посвящена изучению закономерностей катионной полимеризации 1,3-диенов (бутадиена, изопрена и 1,3-пентадиена) под действием систем на основе алюминийорганических соединений (АОС - триэтилалюминия (AlEt_3), диэтилалюминийхлорида (AlEt_2Cl) и этилалюминийдихлорида (AlEtCl_2)) в сочетании с различными алкилгалогенидами (АГ - третичного, вторичного и первичного строения). Исследованы состав, микроструктура, молекулярные характеристики и свойства продуктов полимеризации. На основе полученных экспериментальных результатов предложен механизм основных элементарных реакций полимеризации. Установлены оптимальные условия проведения синтеза для получения продуктов, которые потенциально обладают свойствами для практического применения. «Катионные» полидиены могут быть использованы для синтеза новых полимерных материалов. В связи с этим, работа является актуальной как с научной точки зрения, так и с практической. Практическая значимость работы обусловлена еще и тем, что она является научной базой для создания импортозамещающих продуктов.

Соискателем выполнен большой объем экспериментальной работы, что в итоге позволило решить основную задачу. Поставленная цель работы достигнута. Используемые при выполнении исследований методы соответствуют современному уровню развития науки и техники. Результаты работы широко обсуждены в ходе конференций, в достаточном объеме нашли отражение на страницах научной печати.

Представленный в автореферате материал четко структурирован и изложен грамотным научным языком. Содержание автореферата отвечает предъявляемым требованиям.

Замечания по автореферату:

1. Реакционная способность сложного процесса полимеризации характеризуется константой скорости элементарных реакций. Если определение константы отдельных элементарных стадий затруднено, для характеристики процесса прибегают к брутто-константам скорости. Как особенность катионной полимеризации диенов на исследуемых каталитических системах стоило бы привести константы скорости реакции.
2. В автореферате не описано, каким образом в ходе реакции выделяли

полимер из реакционной среды для исследования его параметров, особенно, когда конверсия не полная. Хотелось бы знать, как готовили полимер для таких исследований.

3. В таблице 1 представлены результаты полимеризации бутадиена. Среди характеристик реакции есть показатель «выход полимера» со значениями более 100%. Что это означает?

Указанные замечания не снижают ценности диссертационной работы.

На основании вышеизложенного считаю, что диссертационная работа «Особенности катионной полимеризации сопряженных диенов под действием алюмоорганических соединений» отвечает Постановлению Правительства РФ от 24.09.2013 № 842 (ред. от 30.07.2014) «О порядке присуждения учёных степеней (вместе с Положением о присуждении учёных степеней)», пункты 9-14, а автор представленной работы, Ульянова Дарья Михайловна, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.7. Высокомолекулярные соединения.

Насыров Ильдус Шайхитдинович



кандидат химических наук (специальность 02.00.04 – Физическая химия), акционерное общество «Стерлитамакский нефтехимический завод» (АО «СНХЗ»), управление, советник директора по производству изопрена и синтетических каучуков АО «СНХЗ». Адрес: 453103, Республика Башкортостан, г. Стерлитамак, ул. Техническая, зд. 106, телефон: +7(3473)-29-40-82, e-mail: nasyrov.ish@ruschem.ru

Личную подпись И.Ш. Насырова заверяю:

Начальник отдела кадров АО «СНХЗ»



Пономарев О.С.

18.05.2025

« 02 » ЛИСТОВ	Вх. № 0.14-65-35 « 05 » 06 2025 г. ВолиГТУ
------------------	--

С отзавом ознакомлена
16.06.2025 Duf

Отзыв
на автореферат диссертационной работы
Ульяновой Дарьи Михайловны
«Особенности катионной полимеризации сопряжённых диенов под
действием алюминийорганических соединений»,
представленной на соискание учёной степени
кандидата химических наук
по специальности 1.4.7. высокомолекулярные соединения

Сопряженные диеновые углеводороды широко используются в промышленности, а методы их получения хорошо изучены и оптимизированы. Для их производства в основном используются подходы радикальной, анионной или ионно-координационной полимеризации. Катионная полимеризация этих мономеров позволяет получать продукты низкой молекулярной массы с пониженной ненасыщенностью, и в виде преимущественно 1,4-транс-изомеров, которые могут выступить в роли заменителей алифатических углеводородных смол. Процесс катионной полимеризации полидиенов изучен значительно менее подробно, чем их радикальная и анионная полимеризация. Поэтому исследование катионной полимеризации этих мономеров является **актуальной задачей**.

Анализ автореферата на диссертационную работу показывает, что автором впервые установлены закономерности процессов катионной полимеризации бутадиена, изопрена и пентадиена в присутствии иницирующих систем на основе AlEt_3 , AlEt_2Cl или AlEtCl_2 в сочетании с третичными, вторичными и первичными алкилгалогенидами; показано 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.

Таким образом, результаты, полученные в работе Ульяновой Д.М., имеют существенную **практическую ценность** и отличаются **научной новизной**.

Личный вклад автора в представленную работу не вызывает сомнений, равно как и достоверность полученных результатов.

Основные результаты опубликованы в 20 печатных работах, в том числе в восьми статьях в рецензируемых и реферируемых журналах

индексируемых в международных базах данных и включенных в список ВАК.

Выводы, представленные в работе, достаточно аргументированы и обоснованы, что подтверждается применением современных методов исследования, таких как гель-проникающая хроматография, спектроскопия ядерного магнитного резонанса, дифференциальная сканирующая калориметрия, термомеханический анализ.

Работа выстроена логично и понятно изложена. В ходе ознакомления с авторефератом возникли следующие вопросы:

1. Какой порядок реакции по мономеру имеют кинетические кривые? Чем можно объяснить неподчинение скорости расходования мономера уравнению первого порядка?
2. Какая реакция, из представленных на схеме 1 является лимитирующей что обеспечивает появление индукционного периода в полимеризации и S-образной формы кинетических кривых?
3. Каков возможный механизм дезактивации активных центров, что приводит к нестационарному характеру, и резкому замедлению процесса полимеризации после конверсии мономера 50 – 55 мас. %?

Диссертация Ульяновой Дарьи Михайловны «Особенности катионной полимеризации сопряжённых диенов под действием алюминийорганических соединений» отвечает требованиям п. 9 «Положения о присуждении ученых степеней (постановление Правительства РФ № 842 от 24.09.2013 г. в действующей редакции)», а диссертант Ульянова Дарья Михайловна заслуживает присуждения учёной степени кандидата химических наук по специальности 1.4.7. – Высокомолекулярные соединения.

Старший научный сотрудник лаборатории Специальных полимеров государственного бюджетного учреждения науки Федерального исследовательского центра Проблем химической физики и медицинской химии Российской академии наук.

Кандидат химических наук по специальности 1.4.7. высокомолекулярные соединения _____

142432, Московская область, г. Черноголовка,

Проспект академика Семенова, д. 1

тел.: +7-49652-2-55-84

e-mail: atarasov@icp.ac.ru

Гарасов Александр Евгеньевич

09.06.2025г

СОБСТВЕННОРУЧНУЮ ПОДПИСЬ

СОТРУДНИКА

УДОСТОВЕРЯЮ

СОТРУДНИК

КАНЦЕЛЯРИИ

Ex. № 90.11-65-64	« 16 » 06 2025 г.
« 02 » ЛИСТОВ	ВолГУ

18.06.2025 Дарья

ОТЗЫВ

на автореферат диссертации **УЛЬЯНОВОЙ ДАРЬИ МИХАЙЛОВНЫ «ОСОБЕННОСТИ КАТИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ СОПРЯЖЕННЫХ ДИЕНОВ ПОД ДЕЙСТВИЕМ АЛЮМИНИЙ-ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ»**, представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.7. – «Высокомолекулярные соединения».

Диссертационная работа Ульяновой Д.М. - продолжение работ по изучению закономерностей протекания процессов катионной полимеризации сопряженных диенов $C_4 - C_5$ (бутадиен, изопрен, пентадиен), ведущихся в Институте экологии Волжского бассейна РАН. Как правило, основные исследования полимеризации этих мономеров ведутся путем анионным, радикальным и ионно-координационным методами. Литературные данные по использованию распространенных инициаторов на основе алюминийорганических соединений в катионной полимеризации сопряженных диенов носят ограниченный характер (в основном приводящих к наработке полимеров с низкой температурой стеклования и размягчения и содержащих нерастворимую фракцию - НФ), поэтому исследования Ульяновой Д.М. восполняют этот пробел. Задача получения новых полимеров – аналогов импортных алифатических углеводородных смол (АУС) для использования в различных отраслях – является весьма актуальной задачей.

При решении этой задачи необходимо выявить закономерности протекания катионной полимеризации этих сопряженных диенов при использовании относительно доступных алюминийорганических соединений (АОС). Сделанный автором выбор активаторов полимеризации – алкилгалогенидов - представляется весьма удачным. Для синтеза твердых термопластичных диенов с температурой размягчения выше $130^{\circ}C$ необходимо детально изучить кинетические закономерности полимеризации, молекулярно-массовые, физико-механические, реологические и др. характеристики продуктов реакции. Важно также определить структуру макромолекул полученных полидиенов, в т.ч. их начальные и концевые звенья. Эта информация чрезвычайно необходима для расширения области применения этих полимеров и наметить перспективы дальнейшего развития.

Полученный Ульяновой Д.М. обширный объем экспериментальных данных обладает несомненной научной новизной. В частности, было установлено, что снижение в ходе полимеризации ненасыщенности полибутадиенов и полиизопрена до 40-55% от теоретической позволяет

получать твердые термопласты с высокими температурами стеклования и размягчения. Также предложен способ получения функциональных полидиенов с концевыми галогеналлильными звеньями.

Исследования Ульяновой Д.М. имеют важное практическое значение. Нарботанная в ГПНС партия твердого термопластичного полиизопрена (с использованием инициатора на основе ДЭАХ) показала хорошие результаты при введении этого продукта в рулонные кровельные композиции. При этом данный термопласт явился полноценной заменой импортной АУС «Hikorez C-1100».

При выполнении работы Ульянова Д.М. проявила владение современными методами проведения катионной полимеризации, определения параметров ММР полидиенов методом ВЭХЖ, а также обработки полученных данных, достоверность которых не вызывает сомнения. Личный вклад автора в решении поставленных задач диссертации представляется весьма весомым.

При чтении автореферата возникают следующие замечания:

1. Было бы желательно в примечаниях к таблицам 1 - 6 указать, что определение нерастворимой фракции полимера (НФ) происходит в толуоле;
2. Для определенности необходимо указать используемое в опытах по ампульной полимеризации количество растворителя CH_2Cl_2 или хотя бы общий объём реакционной массы;
3. Раздел 3.3. стр.18: при обсуждении результатов табл. 6 утверждается «... в случае использования систем ... AlEt_2Cl –ИПХ имеют индукционные периоды, продолжительность которых составляет соответственно... 32 мин. (табл.6)». Однако из данных табл. 6 следует, что для этой системы индукционный период – не более 3 мин.

Материал, приведенный в автореферате, изложен четко, логично и последовательно.

Имеющиеся 8 публикаций в авторитетных международных и российских академических журналах достаточно полно раскрывают основные результаты работы, изложенные в автореферате.

Поэтому достоверность работы не вызывает сомнения.

Актуальность, новизна и практическая значимость работы несомненны.

Диссертационная работа «ОСОБЕННОСТИ КАТИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ СОПРЯЖЕННЫХ ДИЕНОВ ПОД ДЕЙСТВИЕМ АЛЮМИНИЙ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ», отвечает требованиям п.9 «Положения о присуждении ученых степеней (Постановление Правительства РФ №842 от 24.09.2013 г. в действующей редакции)». предъявляемым к кандидатским диссертациям, и ее автор Ульянова Д.М. заслуживает присуждения учёной степени кандидата химических наук по специальности 1.4.7. – «высокомолекулярные соединения».

К. х. н., специальность *А.Кирюх* – Александр Михайлович Кирюхин
02.00.04. – «физическая химия»,
начальник лаборатории физико-
химических исследований полимеров
453256, респ. Башкортостан, Салават-6,
ул. Молодогвардейцев, д.30, НТЦ
ООО «Газпром нефтехим Салават»,
Тел.+7(3476) 39-46-54, e-mail: 28kam@snos.ru

Подпись Кирюхина А.М. заверяю:

Начальник отдела кадров

ООО « Газпром Нефтехим Салават»



Л.В.Илюшина
02.06.2025г

« 03 » ЛИСТОВ	Вх.№ 0.11-65-44 « 09 » 06 2025г. ВолгГТУ
------------------	--

С отзывом ознакомлена
16.06.2025 *Дир*

ОТЗЫВ

на автореферат диссертации Ульяновой Дарьи Михайловны «**Особенности катионной полимеризации сопряженных диенов под действием алюминийорганических соединений**», представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности

1.4.7. Высокомолекулярные соединения

Диссертационная работа Ульяновой Дарьи Михайловны посвящена разработке нового подхода для получения твердых термопластичных полимеров с использованием реакции катионной полимеризации 1,3-диенов. Исследования в данном направлении являются **актуальными**, поскольку позволяют не только расширить фундаментальные представления о реакции катионной полимеризации 1,3-диенов, протекающей под действием алюминийорганических соединений в сочетании с алифатическими алкилгалогенидами, но и обеспечить возможность получения полностью растворимых твердых термопластичных полидиенов с высокими температурами стеклования и размягчения.

Практическая значимость диссертационной работы подтверждается выпуском опытной партии твердого термопластичного полиизопрена, которая успешно испытана в качестве заменителя импортной АУС «Hikorez C-1100» при получении полимерных герметиков на основе бутилкаучука.

Новизна полученных результатов состоит в том, что автором впервые обнаружена реакция инициирования процесса катионной полимеризации 1,3-диенов вторичными алкилгалогенидами в сочетании с различными алюминийорганическими соединениями. Экспериментально установлено, что в ходе процесса полимеризации бутадиена с использованием иницирующей системы AlEt_2Cl –изобутилхлорид протекает изомеризация изобутильного катиона в *трет*-бутильный.

Достоверность полученных результатов обеспечивается применением комплекса современных физико-химических методов исследования,

воспроизводимостью и согласованностью данных, полученных различными методами исследования.

В ходе ознакомления с авторефератом возникли следующий вопрос:

1. В автореферате автор пишет: «... первый порядок реакции по мономеру не наблюдается ни на одном участке кинетической кривой». С чем это связано? Были ли предприняты попытки определить порядок реакции по мономеру?

Диссертация Ульяновой Дарьи Михайловны «Особенности катионной полимеризации сопряжённых диенов под действием алюминийорганических соединений» отвечает требованиям п. 9 «Положения о присуждении ученых степеней (постановление Правительства РФ № 842 от 24.09.2013 г. в действующей редакции)», а диссертант Ульянова Дарья Михайловна заслуживает присуждения учёной степени кандидата химических наук по специальности 1.4.7. – Высокомолекулярные соединения.

Старший научный сотрудник, рук. группы полиуретанов отдела полимеров и композиционных материалов Федерального государственного бюджетного учреждения науки Федерального исследовательского центра Проблем химической физики и медицинской химии Российской академии наук.

Кандидат химических наук по специальности 1.4.7. – Высокомолекулярные соединения _____ Карпов Сергей Витальевич

142432, Московская область, г. Черноголовка,

Проспект академика Семенова, д. 1

тел.: +7-49652-2-51-18

e-mail: svkarpov@icp.ac.ru



Карпов Сергей Витальевич

06.06.25,

ПОДПИСЬ

СОТРУДНИКА

УДОСТОВЕРЯЮ

СОТРУДНИК

КАНЦЕЛЯРИИ

« 02 » ЛИСТОВ	Вх. № 0.11-65-65 « 11 » 06 2025 г. ВолГТУ
------------------	---

С ответом ознакомлен
16.06.2025

ОТЗЫВ

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

Диссертационная работа Ульяновой Д.М. посвящена изучению особенностей катионной полимеризации сопряженных диенов под действием алюминийорганических соединений.

В автореферате представлен значительный объем исследований катионной полимеризации сопряженных диенов, с упором на использование алюминийорганических соединений (АОС) в сочетании с различными алкилгалогенидами (АГ). Работа выглядит хорошо структурированной, подробно описывающей актуальность, цели, методы, новые результаты и практическое применение проводимого исследования. Она рассматривает актуальную проблему в полимерной химии, в частности, касающуюся разработки отечественных алифатических углеводородных смол (АУС).

Автор четко устанавливает промышленную значимость сопряженных диенов и существующих методов полимеризации. В работе подчеркивается недостаточно изученная область катионной полимеризации для этих мономеров и потенциал использования характерных особенностей «катионных» полидиенов (пониженная ненасыщенность, 1,4-транс-структура, низкая молекулярная масса) для создания новых полимерных материалов с высокими температурами стеклования и размягчения. Работа особенно актуальна в контексте импортозамещения АУС, которые в настоящее время импортируются в Россию.

Новизна научной работы заключается в успешном синтезе растворимых полидиенов с контролируемыми характеристиками с использованием систем АОС-АГ (AlEt_3 , AlEt_2Cl или AlEtCl_2) при высоких скоростях и выходе полимера. Установлен целевой уровень ненасыщенности (40-45 мол.% для полибутадиена/полиизопрена, 59-63 мол.% для полипентадиена) для получения твердых термопластичных полимеров с высокими температур стеклования и размягчения. Автором разработана методика синтеза функциональных полидиенов с концевыми галогеналлильными звеньями.

Работа вносит вклад в новый подход к синтезу термопластичных полидиенов, развивая область химии высокомолекулярных соединений. На практике он предлагает метод получения твердых термопластов из сопряженных диенов с доказанным применением в качестве тиксотропной добавки для герметиков на основе бутилкаучука.

Ключевым достижением является изготовление опытной партии термопластика на основе изопрена (5 кг) и его успешные испытания в качестве заменителя импортной алифатической углеводородной смолы «Nikorez C-1100» в кровельных материалах, показав более высокую адгезию к металлу.

Из приведенных в автореферате данных видно, что автором выполнен большой объем экспериментальной работы. Достоверность подтверждена использованием современных аналитических методов, включая ГПХ, различных методов одномерной и двумерной ЯМР-спектроскопии, ДСК и ТМА.

Объем проделанной работы, актуальность, научная новизна и практическая значимость результатов, позволяют заключить, что диссертационная работа Ульяновой Д.М. на тему «Особенности катионной полимеризации сопряженных диенов под действием алюминийорганических соединений» полностью соответствует требованиям, предъявляемым ВАК РФ к кандидатским диссертациям (п. 9-14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации №842 от 24.09.2013), а ее автор заслуживает присуждения искомой степени по специальности 1.4.7. Высокомолекулярные соединения.

Я, Стужук Александр Николаевич, даю согласие на использование и обработку моих персональных данных на нужды, связанные с работой диссертационного совета 24.2.282.01.

Кандидат химических наук (02.00.06 – высокомолекулярные соединения, 02.00.11 – коллоидная химия), начальник отдела химии АО «ЦНИТИ «Техномаш-ВОС»

К.х.н.
«05» июня 2025 г.

А.Н. Стужук

Подпись Стужука А.Н. заверяю

Начальник отдела кадров
АО «ЦНИТИ «Техномаш-ВОС»



А.М. Яковлева

« 02 »	Вх. № 0.11-65-46
ЛИСТОВ	« 10 » 06 2025 г.
	ВолгГТУ

С отзывом ознакомлена
16.06.2025 Дир

ОТЗЫВ

на автореферат диссертации Д.М.Ульяновой

"Особенности катионной полимеризации сопряженных диенов под действием алюминийорганических соединений", представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.7. "Высокомолекулярные соединения".

Диссертационная работа Д.М.Ульяновой выполнена в одной из «трудных» областей полимерной химии. Так, процессы катионной полимеризации изопрена и бутадиена изучены пока еще в недостаточной степени. Что же касается проблемы пентадиена, то этот вопрос продолжает оставаться злободневным для нефтехимии – там, где используется двухстадийный процесс получения изопрена. Содержание пентадиена как побочного продукта достигает 3 % и остро стоит вопрос его последующего использования. Эти факты убедительно говорят о практической актуальности представленной работы.

Знакомство с текстом автореферата позволяет уверенно заключить, что диссертационная работа Ульяновой представляет собой логически завершенное химическое исследование. Во-первых, всесторонне изучены механизмы работы использованных каталитических систем. Далее, тщательно исследована триада «условия синтеза – структура синтезированных образцов – свойства конечного продукта». И, наконец, сообщается об одном из возможных вариантах практической реализации полученных в ходе выполнения диссертации разработок – выпуске опытной партии и успешном испытании (в качестве заменителя импортного аналога) твердого термопластичного полиизопрена. Диссертант – традиционно, как и все другие воспитанники В.А. Розенцвита – квалифицированно использует широкий набор методов исследования (спектроскопия ЯМР, гель-проникающая хроматография, дифференциальная сканирующая калориметрия, термомеханический анализ) синтезированных в ходе выполнения работы образцов.

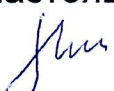
В качестве критических замечаний можно указать на следующее.

- Хроматографы (нижний абзац стр. 6 автореферата) снабжаются не «датчиками», а детекторами;
- Результаты измерений методами термического анализа принято приводить с указанием скорости изменения температуры;
- В спектрах ЯМР достаточно уверенно отнесены сигналы терминальных (начальных и конечных) звеньев изученных полимеров; это позволяет, учитывая невысокую молекулярную массу образцов, с хорошей точностью определить среднечисленную молекулярную массу. Было бы интересно сравнить эти значения со значениями, полученными методом ГПХ. Но, учитывая и без того большой объем экспери-

– Для продуктов полимеризации практически всех использованных диенов (бутадиена, изопрена и пентадиена) рассматривается влияние на величины температур стеклования и размягчения содержания ненасыщенной части образца. Но в таком диапазоне молекулярных масс (до 5-6 тыс. г/моль) на указанные величины сильно влияет также и молекулярная масса (собственно, поэтому лучше называть изученные образцы не полимерами, а олигомерами).

Но эти недочеты и огрехи никоим образом не умаляют вклада диссертанта в полимерную химию. Работу отличают обстоятельность экспериментального подхода и высокий теоретический уровень. Результаты, вошедшие в диссертационную работу Ульяновой, опубликованы в высокорейтинговых периодических изданиях и докладывались и обсуждались (прошли апробацию) на представительных научных конференциях.

По степени научной новизны, практической значимости и глубине разработки темы рассмотренная работа соответствует требованиям п. 9 «Положения о присуждении ученых степеней (Постановление Правительства РФ № 842 от 24.09.2013 г. в действующей редакции)». Диссертант – Ульянова Дарья Михайловна, несомненно, заслуживает присвоения ей ученой степени кандидата химических наук по специальности "Высокомолекулярные соединения".

Доцент кафедры нефтехимического синтеза НХТИ (филиал КНИТУ), кандидат физ.-мат. наук (специальность в момент защиты в 1992 г. 01.04.19 «Физика полимеров», в настоящее время – 1.4.7. «Высокомолекулярные соединения»)  Наиль Махиянов

Казанский национальный технологический университет, Нижнекамский химико-технологический институт, кафедра нефтехимического синтеза;

адрес: 423578, Татарстан, Нижнекамск, просп. Строителей, дом 47
телефон: (8)917-264-62-37, e-mail: nail-nk@rambler.ru

Личную подпись Н. Махиянова заверяю:

Начальник ОК и Д НХТИ ФГБОУ ВО КНИТУ
Ол. М. М. Срашова
05.06.2025.

