

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертацию Жаворонкова Дмитрия Александровича на тему «Физико-химические закономерности полимеризации изопрена непрерывным способом в присутствии каталитических систем, модифицированных в турбулентных потоках», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – Физическая химия

Актуальность избранной темы. Потребителями продукции резиновой промышленности являются практически все отрасли промышленного производства – производители автотранспортных средств, авиастроение, машиностроение, строительство, нефте- и газодобыча, производство потребительских товаров, медицинских изделий. В современной технике происходит существенное ужесточение требований к надежности, долговечности и расширению диапазона эксплуатационных параметров изделий. Управление качеством и структурой полимеров при использовании каталитических систем Циглера-Натта на основе триизобутилалюминия с тетрахлоридом титана и спиртового сольвата хлорида неодима с триизобутилалюминием, модифицированных в турбулентных потоках, осложняется отсутствием полномасштабных теоретических исследований, основанных на моделировании кинетики процесса полимеризации. Поэтому теоретическая база производства синтетического изопренового каучука в присутствии данных модифицированных каталитических систем требует усиления фундаментальных исследований в целях получения каучука с заданным комплексом физико-химических свойств.

Новизна исследований и полученных результатов. В диссертационной работе Жаворонкова Д.А. изучена кинетическая неоднородность титановых и неодимовых катализаторов до и после модифицирования поверхностной структуры путем гидродинамического воздействия в трубчатом турбулентном аппарате. Были получены функции распределения активных центров по кинетической неоднородности для каталитических систем на основе титана с различным компонентным составом: $TiCl_4$ -триизобутилалюминий, $TiCl_4$ -триизобутилалюминий-дифенилоксид, $TiCl_4$ -триизобутилалюминий-дифенилоксид-пиперилен. Обнаружено, что каталитические системы на основе титана имеют два типа активных центров: тип $A_{Ti} - \ln M = 11.6$, тип $B_{Ti} - \ln M = 13.4$. Обнаружены доказательства взаимного перехода между активными центрами различного типа $A_{Ti} \leftrightarrow B_{Ti}$ и необходимости учитывать данный переход при описании

кинетического механизма процесса с целью создания адекватной математической модели. Для каталитического комплекса $TiCl_4$ -триизобутилалюминий-дифенилоксид-пиперилен характерно функционирование активного центра одного типа – V_{Ti} . Расчеты показали, что его доля составляет 0.92 и это позволяет отнести его к практически моноцентровым. Для каталитических систем, полученных на основе неодима характерно снижение активности центров типа A_{Nd} за счет их перехода в центры типа B_{Nd} как в процессе полимеризации, так и при увеличении содержания изопропилового спирта (ИПС) в составе каталитического комплекса.

Показано, что условия формирования изопропанольного комплекса хлорида неодима, в частности, гидродинамический режим движения суспензии, определяют существенное влияние на его состав и функционирование различных типов центров полимеризации изопрена в каталитическом комплексе $NdCl_3 \cdot nИПС$ -триизобутилалюминий-пиперилен. Установлено, что одним из важнейших условий формирования высокоактивного моноцентрового катализатора на основе неодима, способного синтезировать цис-1,4-полиизопрен с узким ММР, является использование суспензии сольвата хлорида неодима с размерами частиц около 100 нм и содержанием изопропилового спирта до 3 моль/моль $NdCl_3$. Формирование каталитической системы на основе титана, содержащей более реакционноспособные центры роста макромолекул, при гидродинамическом воздействии на реакцию смесь в турбулентном аппарате подтверждается снижением расхода титанового катализатора, уменьшением остаточного содержания титана в каучуке, небольшим ростом характеристической вязкости.

Разработана математическая модель, позволяющая решать прямую задачу определения молекулярных характеристик процесса полимеризации изопрена в присутствии двух типов каталитических систем в условиях модификации компонентов в турбулентных потоках. В ходе решения прямой задачи проведен анализ молекулярных характеристик продукта полимеризации изопрена в каскаде реакторов в непрерывном режиме. Найдены зависимости конверсии, усредненных молекулярных характеристик, характеристической вязкости, полидисперсности от времени в разрезе каждого полимеризатора в каскаде реакторов.

Средствами математического моделирования для процесса полимеризации изопрена на каталитической системе $NdCl_3 \cdot n(\text{изопропиловый спирт})$ -триизобутилалюминий-пиперилен установлено, что триизобутилалюминий, присутствующий в составе каталитического комплекса, оказывает влияние на обрыв цепи.

Приведенные данные получены Жаворонковым Д.А. впервые, и они определяют новизну исследований и полученных результатов.

Степень обоснованности и достоверности полученных результатов.

Полученные Жаворонковым Д.А. результаты исследований с помощью математического моделирования согласуются с экспериментальными данными. Результаты диссертационной работы изложены в 5 статьях, 4 из которых опубликованы в журналах РАН. Англоязычные версии 4 статей входят в базы данных Web of Science и Scopus. Результаты исследований обсуждены на конференциях различного уровня. В связи с этим достоверность полученных Жаворонковым Д.А. результатов исследований не вызывает сомнений.

Теоретическая и практическая значимость. Жаворонковым Д.А. разработана математическая модель непрерывного процесса полимеризации изопрена в присутствии полицентровой каталитической системы Циглера-Натта в условиях модификации в турбулентных потоках. Математическая модель позволяет получать качественные и количественные характеристики процесса полимеризации изопрена. Установлены закономерности синтеза полимера при переходе от периодического к непрерывному режиму процесса. Использование малогабаритного трубчатого турбулентного аппарата для модификации титанового катализатора в производстве синтетического изопренового каучука приводит к снижению дозировки катализатора в расчете на мономер с 0.27 до 0.23 % мас. с одновременным увеличением выхода полимера с 59.3 до 68.5%. Гидродинамическое воздействие на катализатор, расходуемый в непрерывной схеме полимеризации изопрена, обеспечивает стабильные технологические показатели производства и качество полимера в условиях периодического способа приготовления различных партий каталитической системы. Основные результаты диссертационной работы Жаворонкова Д.А. внедрены в технологический процесс производства изопренового каучука на ОАО «Синтез-каучук» г. Стерлитамак.

Вопросы и замечания.

1) Достаточно ли 2-3 секунд гидродинамического воздействия для модификации поверхностной структуры титансодержащего катализатора? Изменится ли дисперсность катализатора при более длительном перемешивании? Сколько по времени перемешивался неодимсодержащий катализатор? Почему приготовление неодимсодержащего катализатора осуществлялось в атмосфере аргона, а титансодержащего – в инертной среде.

2) Почему в процессе полимеризации изопрена в присутствии неодимсодержащих катализаторов не происходит гибели активных центров?

3) В диссертации указано, что при использовании титансодержащего катализатора концентрация активных центров задавалась в количестве 2,2% от закладываемого объема катализатора, а в случае неодимсодержащего катализатора концентрация активных центров составляет 5% от закладываемого количества катализатора. Относительно объема или числа моль закладывалась концентрация активных центров? Если концентрация активных центров закладывалась относительно объема, то относительно какого объема – объема каталитической системы после смешения компонентов или объема, представляющего собой сумму объемов исходных компонентов? Как сильно изменяется объем каталитической системы в результате смешения компонентов?

4) Почему для решения системы дифференциальных уравнений применяли численный метод Адамса-Башфорта? В чем его преимущество перед другими методами?

Следует отметить, что рукопись написана хорошим литературным языком, содержит незначительное количество орфографических и синтаксических ошибок. Однако имеется ряд замечаний. В диссертационной работе Жаворонкова Д.А. ссылки приводятся непоследовательно. Литературный обзор начинается со ссылки 119 (стр. 8), далее идет ссылка 108 (стр. 8). В литературном обзоре не везде, где это требуется, приводятся ссылки. Например, исследования в этом направлении проводились французским химиком Г. Бушарда и английским химиком У. Тилденом (стр. 8); в работе принимали участие многие отечественные ученые, среди которых можно отметить Н.И. Кондратьева, М.И. Лютину, А.А. Короткова (стр. 8); в 1949 г. К. Циглер открыл способность этилена реагировать с литийалкилами (стр. 9); исследования показали, что наиболее эффективными катализаторами являются комплексы на основе хлорида титана (стр. 10). Ссылки 35,68,69 являются ссылками на одну и ту же статью, ссылки 34 и 66 дублируют друг друга.

Сделанные замечания носят дискуссионный характер и не затрагивают существа оппонируемой работы, которая представляет собой законченное квалификационное научное исследование, соответствующее требованиям, установленным «Положением о присуждении ученых степеней», утвержденным Постановлением Правительства РФ N 842 от 24.09.2013г. Содержание диссертации соответствует паспорту специальности 02.00.04 – физическая химия.

Автореферат по своему содержанию и выводам полностью отражает основное содержание диссертации. Результаты работы изложены в 5 статьях в российских

журналах, включенных в перечень ВАК Российской Федерации, а также в тезисах 6 докладов на конференциях различного уровня.

В соответствии с вышесказанным считаю, что Жаворонков Дмитрий Александрович, несомненно, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия.

24.03.2020

Официальный оппонент:

Научный сотрудник лаборатории сверхбыстрой калориметрии
Химического института им. А.М. Бутлерова
Казанского (Приволжского)
федерального университета,
кандидат химических наук



Корнилов Дмитрий Анатольевич

Корнилов Дмитрий Анатольевич, кандидат химических наук (шифр специальности 02.00.04 – физическая химия), Научный сотрудник лаборатории сверхбыстрой калориметрии Химического института им. А.М. Бутлерова Казанского (Приволжского) федерального университета.

Почтовый адрес: 420008, г. Казань, ул. Кремлевская, д. 18

Тел.: 8(843)2927949, +7(909)3138125

E-mail: DAKornilov@kpfu.ru

