

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА 24.1.222.01,
СОЗДАННОГО НА БАЗЕ Федерального государственного бюджетного учреждения
науки «Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г. К.
Борескова Сибирского отделения Российской академии наук», ведомственная
принадлежность Минобрнауки России, ПО ДИССЕРТАЦИИ НА СОИСКАНИЕ
УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ КАНДИДАТА НАУК

аттестационное дело № _____

решение диссертационного совета от 25 июня 2025 г. № 10

О присуждении Гуань Пэну, гражданину КНР, ученой степени кандидата химических наук.

Диссертация «Исследование влияния состава и структуры новых нанесенных титан- и ванадиймагниевого катализаторов полимеризации этилена на каталитические свойства» по специальности 1.4.14 Кинетика и катализ принята к защите 18 апреля 2025 г. (протокол заседания № 7) диссертационным советом 24.1.222.01, созданным на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук», ведомственная принадлежность Минобрнауки России, 630090, г. Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, 5, приказ о создании диссертационного совета № 714/нк от 02.11.2012.

Соискатель Гуань Пэн, 15 июня 1992 года рождения, в 2020 году окончил с отличием магистратуру Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Новосибирский национальный исследовательский государственный университет». В 2025 году окончил очную аспирантуру Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Новосибирский национальный исследовательский государственный университет» по направлению подготовки 04.06.01 – «Химические науки». Не трудоустроен.

Диссертация выполнена в отделе технологии каталитических процессов Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Федеральный

исследовательский центр «Институт катализа им. Г. К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук», ведомственная принадлежность Минобрнауки России.

Научный руководитель - Микенас Татьяна Борисовна, доктор химических наук, ведущий научный сотрудник отдела технологии каталитических процессов Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г. К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук».

Официальные оппоненты:

1. Ивченко Павел Васильевич, доктор химических наук, ведущий научный сотрудник кафедры органической химии Химического факультета Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова;

2. Файнгольд Евгений Ефимович, кандидат химических наук, ведущий научный сотрудник лаборатории катализа полимеризационных процессов Федерального исследовательского центра проблем химической физики и медицинской химии РАН

дали положительные отзывы на диссертацию.

Ведущая организация Федеральное государственное бюджетное научное учреждение Уфимский федеральный исследовательский центр Российской академии наук (УФИЦ РАН), г. Уфа, в своем положительном отзыве, подписанном Халиловым Леонардом Мухибовичем, доктором химических наук, профессором, заведующим лабораторией структурной химии Института нефтехимии и катализа УФИЦ РАН, указала, что диссертационная работа Гуань Пэна, посвященная «установлению взаимосвязей между составом и структурой нанесенных катализаторов и их каталитическими свойствами для установления возможности регулирования молекулярной структуры полимерных продуктов, получаемых на этих катализаторах, является важной и актуальной задачей. <...> В ходе исследования установлены взаимосвязи структура-свойство для нанесенных ТМК и ВМК. Так, выявлено влияние степени окисления и координационного окружения титана на способность к встраиванию сомомера в реакции сополимеризации этилена с α -

олефинами, а также на композиционную однородность получаемых сополимеров. Установлено влияние содержания ванадия в ВМК и условий полимеризации на каталитическую активность, а также на физико-химические характеристики и структуру полиэтилена и сополимеров этилена с α -олефинами. Выявлены кинетические параметры реакции переноса полимерной цепи с водородом на различных типах активных центров ВМК. Установлен характер распределения разветвлений в сополимерах, полученных на ВМК, по фракциям с различной молекулярной массой. Полученные в работе результаты могут быть использованы для создания гетерогенных каталитических систем для получения трубных и пленочных марок полиэтилена по однореакторной схеме вместо двухреакторной схемы, используемой для получения бимодального полиэтилена на традиционных циглеровских катализаторах. <...> Материал, представленный в диссертации и автореферате, не содержит принципиальных недостатков, отличается логичностью изложения, содержательностью, удобством восприятия и, таким образом, производит благоприятное впечатление. <...> По теме диссертации опубликованы 3 статьи в рецензируемых российских и зарубежных научных журналах, индексируемых в международных базах WOS и Scopus и рекомендованных ВАК. Опубликовано тезисы докладов на 5 российских и международных конференциях. Автореферат и опубликованные работы полностью отражают суть диссертации. <...> Рассматриваемая работа по актуальности темы, научной новизне, практической значимости полученных результатов, объему и уровню проведенных исследований полностью соответствует требованиям пп.9-14 «Положений о порядке присуждения учёных степеней», утвержденным Постановлением Правительства РФ № 842 от 24.09.2013 г. (в действующей редакции), предъявляемым ВАК к диссертациям на соискание учёной степени кандидата химических наук, а её автор, Гуань Пэн, заслуживает присуждения учёной степени кандидата химических наук по специальности 1.4.14 - кинетика и катализ».

Соискатель имеет 8 опубликованных работ, в том числе по теме диссертации опубликовано 8 работ, из них в рецензируемых научных изданиях опубликованы 3 работы, также опубликовано 5 тезисов докладов конференций. В диссертации

отсутствуют недостоверные сведения об опубликованных соискателем работах. Общий объем соискателя составляет приблизительно 5 печатных листов. Авторский вклад в опубликованных работах составляет 55 %.

Наиболее значимые работы по теме диссертации:

1. Mikenas T. B., Zhao Z., **Guan P.**, Matsko M. A., Zakharov V. A. Ethylene polymerization over supported vanadium-magnesium catalysts with different vanadium content: the effect of hydrogen on molecular weight characteristics of the produced bimodal polyethylene // *Catalysts*. – 2022. – Vol. 12. – № 9. – P. 985.

2. Mikenas T. B., Zakharov V. A., **Guan P.**, Matsko M. A. Copolymerization of ethylene with alpha-olefins over supported titanium–magnesium catalysts containing titanium compounds in different oxidation and coordination states // *Applied Sciences*. – 2023. – Vol. 13. – № 8. – P. 5030.

3. Zhao Z., Mikenas T. B., **Guan P.**, Matsko M. A., Zakharov V.A., Wu W. Copolymerization of ethylene with 1-hexene over highly active supported Ziegler–Natta catalysts with vanadium active component but different vanadium contents // *Iranian Polymer Journal*. – 2024. DOI: 10.1007/s13726-024-01401-x.

На диссертацию и автореферат поступили отзывы:

1. Из НТЦ ООО «Газпром нефтехим Салават» от начальника лаборатории физико-химических исследований полимеров, кандидата химических наук Кирюхина Александра Михайловича, содержит следующие замечания:

1) Какими соображениями обусловлен выбор ТИБА в качестве сокатализатора для исследованных ТМК и ВМК? Нет данных о распределении размеров частиц катализаторов.

2) По разделу 3.1: учитывая, что в реализованных в полиолефиновой отрасли промышленных процессах получения ПЭВП в качестве сополимера этилена в основном еще используется бутен-1, было бы интересно узнать, как полученные в данном исследовании результаты сополимеризации гексена-1 и этилена, а также пропилена на выбранных ТМК (по M_w , M_w/M_n , кинетическим данным) можно перенести на синтез сополимера этилена и бутена-1.

3) Раздел 3.2: есть ли информация по степени окисления V в катализаторах

VC-1 и VC-2?

4) В табл. 4 на стр. 15 и в самом тексте реферата не расшифрована величина P_n 10^{-3} .

2. Из АО «Пластполимер» от заведующего отделом разработки технологии полиолефинов, доктора химических наук Баулина Александра Алексеевича, содержит следующие замечания:

1) На стр. 12 на рисунке 3 (а) неправильно указана размерность активности «низкопроцентной» модификации ВМК – в кг ПЭ (г кат·ч)-1. На самом деле, учитывая абсолютные значения этой величины – порядка 2000 кг ПЭ (г кат·ч)-1, за 0,5 ч суспензионной гомополимеризации этилена при парциальном давлении этилена 10 ат в отсутствие водорода, - это, вероятно, активность, приведенная не к 1 г катализатора, а 1 г ванадия в составе катализатор.

2) В тексте автореферата отсутствует какое-либо заключение об оптимальном содержании ванадия в рекомендуемом для практического использования разработанном нанесенном ВМК. Использование в качестве «модельных» двух его модификаций с различающимся в 40 раз содержанием ванадия позволило автору получить важные научные результаты о каталитических свойствах АЦ этого катализатора, особенно его «низкопроцентной» модификации, но не свидетельствует однозначно о ее практической пригодности (активность в вышеуказанных условиях суспензионной полимеризации этилена и при парциальном давлении водорода всего 0,5 ат не превышает 0,3 кг ПЭ с 1 г катализатора за 1 час (см. рис. 3 (а) с учетом высказанного нами выше замечания о «правильной» размерности указанной на нем активности катализатора). В то же время, указанная на стр. 16 автореферата «достигаемая высокая активность (20 кг/г кат·ч)» при сополимеризации этилена с гексеном-1 на ВМК является действительно очень высокой и практически значимой. Актуально знать, при каком содержании ванадия в катализаторе реализуется такая его активность?

3. Из ООО «СИБУР Центр синтеза полиолефинов» от исполнительного директора ООО «СИБУР Центр синтеза полиолефинов», доктора химических наук Салахова Ильдара Ильгизовича, содержит следующие замечания:

1) Очень интересные результаты получились на изолированных центрах Ti^{2+} с точки зрения синтеза сополимеров эластомерного типа. Удалось ли сополимеры с высоким альфа-олефинов содержанием проанализировать на плотность, чтобы понять относятся ли они к полиолефиновым пластимерам или эластомерам?

2) Возможно ли на ТМК с изолированными центрами Ti^{2+} масштабировать до синтеза полиолефиновых эластомеров?

3) О каких одно/двух реакторах или технологиях идет речь в работе? Не раскрыты данные.

Все отзывы положительные.

Выбор ведущей организации обосновывается её лидирующей позицией в исследованиях различных областей химии, включая такие разделы, как гетерогенный катализ, катализаторы полимеризации олефинов, исследование кинетики и механизмов протекания реакций и физико-химические методы исследования полимеров. Выбор в качестве оппонента д.х.н. Ивченко Павла Васильевича обосновывается его высокой квалификацией в области металлоорганических соединений, в том числе, металлоценовых и нетрадиционных катализаторов Циглера-Натта. Выбор в качестве оппонента кандидата химических наук Файнгольда Евгения Ефимовича обосновывается его высокой квалификацией в области синтеза катализаторов полимеризации олефинов и исследования различных типов полиэтиленовых полимеров, в том числе сополимеров этилена с α -олефинами.

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:

установлено, что ТМК, содержащие в качестве активного компонента соединения Ti^{2+} состава $[\eta-C_6H_5-TiAl_2Cl_8]$, закреплённые на носителе $\delta-MgCl_2$, обладают повышенной сополимеризующей способностью при сополимеризации этилена с α -олефинами, а также позволяют получать сополимеры с более однородным распределением разветвлений во фракциях сополимера с различной молекулярной массой;

установлено наличие в ванадий-магниевых катализаторах двух групп активных центров, отличающихся реакционной способностью в реакции переноса полимерной

цепи с водородом, что приводит к образованию полиэтилена с широким бимодальным ММР;

найденно, что активные центры ВМК, производящие высокомолекулярный полиэтилен, обладают повышенной сополимеризующей способностью при сополимеризации этилена с гексеном-1. Это приводит к повышенному содержанию разветвлений в сополимерах, получаемых на новых модификациях высокоактивных ВМК.

Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что:

установлено, что неоднородность двух групп активных центров в нанесённых ВМК в реакции переноса цепи с водородом и реакции присоединения α -олефина к растущей полимерной цепи определяет возможность получения сополимеров с бимодальным ММР и оптимальным распределением разветвлений в образующихся сополимерах.

Значение полученных соискателем результатов исследования для практики подтверждается тем, что:

полученные в работе результаты свидетельствуют о перспективности использования новых модификаций высокоактивных ВМК для получения трубных и плёночных марок полиэтилена по более простой одnoreакторной схеме полимеризации вместо двухреакторной схемы, используемой в настоящее время при получении этих марок ПЭ на традиционном ТМК.

Оценка достоверности результатов исследования выявила:

результаты получены с применением оборудования, имеющего высокий уровень точности измеряемых параметров, воспроизводимостью и согласованностью данных, полученных различными физико-химическими методами исследования. Результаты работы проходили экспертизу в рецензируемых научных журналах и неоднократно обсуждались на всероссийских и международных научных конференциях.

идея проведенного исследования базируется на обзоре и тщательном анализе литературы: систематизации и обобщении данных по использованию нанесенных катализаторов Циглера-Натта на основе титана и ванадия в реакциях полимеризации

этилена и сополимеризации этилена с α -олефинами;

корректно использованы результаты, полученные ранее другими авторами, которые процитированы в данной работе;

установлена согласованность полученных автором экспериментальных данных с результатами, представленными в литературе.

Личный вклад соискателя состоит в: участии в постановке задач и разработке плана научно-исследовательской работы;

непосредственном проведении кинетических исследований катализаторов в полимеризации этилена и сополимеризации этилена с α -олефинами, а также анализе характеристик получаемых полимеров различными методами, в том числе, методами гель-проникающей хроматографии (ГПХ), инфракрасной спектроскопии, фракционирования полимеров на фракции с узким молекулярно-массовым распределением (PolymerChar PREP mc²), дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) и ядерного магнитного резонанса (¹³C{¹H} ЯМР);

интерпретации и обсуждении полученных экспериментальных данных;

подготовке статей для публикации и представлении результатов диссертационной работы на международных и российских конференциях.

В диссертации Гуань Пэна содержится решение задач:

(1) по выявлению влияния состава активного компонента ТМК (степени окисления (Ti^{n+}) и координационного окружения титана) и ВМК (содержания ванадия) на активность катализаторов в полимеризации этилена с различной концентрацией водорода – переносчика полимерной цепи, а также на молекулярно-массовые характеристики и структуру получаемых гомополимеров этилена, а также сополимеров этилена с α -олефинами;

(2) по выявлению кинетических параметров реакции переноса полимерной цепи с водородом на различных типах активных центров ВМК, отличающихся способностью к регулированию молекулярной массы полимера водородом и приводящих к получению ПЭ с широким ММР;

(3) по установлению характера распределением разветвлений в сополимерах, полученных на ТМК и ВМК, по фракциям с различной молекулярной массой.

В ходе защиты диссертации были высказаны следующие критические замечания и вопросы:

от д.х.н. Козлова Дениса Владимировича поступил ряд вопросов:

Сам ли соискатель синтезировал катализаторы? И второй вопрос. Вы сами делали кинетические испытания? Полимеризацию проводили сами? Третий вопрос. Какими методами вы проводили аналитическую работу? Какие способы вы использовали? Какими приборами вы пользовались? Четвертый вопрос. Молекулярно-массовое распределение вы каким способом определяете?

от д.х.н. Адонина Николая Юрьевича:

Как вы видите свою работу на фоне работ ваших коллег? Вы сделали какую-то работу, было ли что-то сделано до вас? Как вы видите, какой вклад в развитие химии титан-магниевого и ванадий-магниевого катализаторов внесла ваша работа? Какой новый, по результатам вашей работы, может быть, катализатор разработали или какой-то полимер получили?

Соискатель Гуань Пэн согласился с замечаниями, дал ответы на заданные в ходе заседания вопросы и привел собственную аргументацию:

По поводу вопросов д.х.н. Козлова Д.В. пояснил, что из-за коронавируса у него не было возможности самому синтезировать катализаторы (*на время начала аспирантуры он вынужден был находиться на карантине в Китае*). В этом ему помогли коллеги из лаборатории. Полученные образцы тестировались на установке полимеризации в режимах, которые определял соискатель. В дальнейшем он проводил анализ и переработку полученных результатов полимеризации (кинетических данных), а также сам лично проводил анализ полученных полимеров на приборах ИК, ДСК, фракционирования, определения вязкости и ГПХ (гель-проницающей хроматографии). На последнем приборе определялось молекулярно-массовое-распределение. После этого проводил обработку и анализ полученных данных.

По поводу вопросов д.х.н. Адонина Н.Ю. пояснил, что во время учебы в магистратуре он участвовал в синтезах новых модификаций носителя и катализаторов, но потом (*после поступления в аспирантуру*) из-за коронавируса он

не смог в этом участвовать (*образцы, используемые для исследований, были приготовлены сотрудниками лаборатории*). Конкретная работа заключалась в синтезе полимеров на этих новых катализаторах и в изучении влияния состава катализаторов и условий полимеризации на их свойства (анализ и обработка результатов по характеристикам полимеров).

На заседании 25 июня 2025 г. диссертационный совет принял решение присудить Гуань Пэну учёную степень кандидата химических наук по специальности 1.4.14 «Кинетика и катализ» за решение задачи по выявлению оптимальных составов титан- и ванадиймагниевого катализатора для получения сополимеров с требуемым характером распределения сомономеров в составе полимера, обеспечивающим улучшенные свойства для переработки и получения трубных и плёночных марок полимеров.

Полученные результаты имеют как фундаментальное, так и прикладное значение. Диссертация Гуань Пэна полностью соответствует требованиям к диссертациям на соискание ученой степени кандидата химических наук, изложенным в пункте 9 «Положения о присуждении ученых степеней».

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 20 человек, из них 9 докторов наук по специальности рассматриваемой диссертации 1.4.14 «Кинетика и катализ», участвовавших в заседании, из 21 человека, входящих в состав совета, проголосовали «за» - 20, «против» - 0, недействительных бюллетеней – 0.

Заместитель председателя
диссертационного совета
д.х.н.

Адонин Николай Юрьевич

Ученый секретарь
диссертационного совета
к.х.н.

Казаков Максим Олегович

25.06.2025