

«Утверждаю»
Руководитель ФГБНУ Уфимского федерального
исследовательского центра РАН,
д-р биол. наук Мартыненко В.Б.

ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

на диссертационную работу Гуань Пэна «Исследование влияния состава и структуры новых нанесенных титан- и ванадиймагниевого катализаторов полимеризации этилена на каталитические свойства» на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.14. Кинетика и катализ.

Актуальность работы. Открытие катализаторов полимеризации олефинов Циглера-Натта в 50-х годах прошлого века является одним из значимых достижений в области химии, оказавшее огромное влияние на производство полимеров. Гетерогенные катализаторы Циглера-Натта относятся к числу важнейших промышленных катализаторов, используемых в реакциях полимеризации для получения полиэтилена и изотактического полипропилена. В состав каталитической системы входят, как правило, хлориды титана, нанесенные на $MgCl_2$, и алюминийорганические сокатализаторы (АОС). Катализаторы проявляют хорошую активность, высокую стереоселективность и позволяют получать полимеры и сополимеры с большим спектром физических и физико-химических свойств. Несмотря на экономическую значимость полиолефинов, объем производства которых растет с каждым годом, структура и механизм действия активных центров катализаторов Циглера-Натта остается открытым вопросом. Такие параметры, как тип переходного металла, степень его окисления, лигандное окружение, способы получения гетерогенного носителя, природа АОС, условия реакции и т.д. оказывают значительное влияние на протекание процесса полимеризации.

В связи с этим установление взаимосвязей между составом и структурой нанесенных катализаторов и их каталитическими свойствами для установления возможностей регулирования молекулярной структуры

полимерных продуктов, получаемых на этих катализаторах, является важной и актуальной задачей.

Научная новизна. В работе изучено влияние состава новых вариантов нанесённых титан-магниевых катализаторов (ТМК), отличающихся улучшенной морфологией для суспензионной полимеризации этилена (средний размер частиц 7–12 мкм, узкое распределение частиц по размеру ($\text{SPAN} < 1.0$), содержащих соединения Ti^{2+} , Ti^{3+} и ассоциированные соединения $(\text{TiCl}_3)_n$, в процессе сополимеризации этилена с α -олефинами. Показано, что ТМК, содержащие соединения Ti^{2+} состава $[\eta^6\text{-BenzeneTiAl}_2\text{Cl}_8]$ в качестве активного компонента, закреплённые на δ - MgCl_2 , обладают повышенной сополимеризующей способностью при сополимеризации этилена с α -олефинами (пропиленом, гексен-1); полученные продукты характеризуются более однородным распределением разветвлений во фракциях сополимера с различной молекулярной массой.

В результате исследования влияния содержания ванадия в ванадий-магниевых катализаторах (ВМК), имеющих улучшенную морфологию, на молекулярно-массовые характеристики получаемых полимеров и сополимеризующую способность этих катализаторов при сополимеризации этилена с α -олефинами выявлено наличие в этих катализаторах двух типов центров, отличающихся активностью в реакции переноса полимерной цепи с водородом, что приводит к образованию полиэтилена с широким бимодальным молекулярно-массовым распределением.

Показано, что активные центры изучаемых ВМК, продуцирующие высокомолекулярный полиэтилен, обладают повышенной сополимеризующей способностью при сополимеризации этилена с гексен-1, что приводит к повышенному содержанию разветвлений в сополимерах.

Теоретическая и практическая значимость. В ходе исследования установлены взаимосвязи структура-свойство для нанесённых ТМК и ВМК. Так, выявлено влияние степени окисления и координационного окружения титана на способность к встраиванию сомономеров 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 одnoreакторной схеме вместо двухреакторной схемы, используемой для получения бимодального полиэтилена на традиционных циглеровских катализаторах.

Обоснованность научных положений и рекомендаций, сформулированных в диссертации. Представленные в диссертации результаты, научные положения, обобщения и выводы являются достоверными и обоснованными. Это обеспечивалось применением комплекса современных физических и физико-химических методов исследования, в том числе атомноэмиссионной спектроскопии, сканирующей электронной микроскопии, низкотемпературной адсорбции азота, лазерной дифрактометрии, электронного парамагнитного резонанса, гель-проникающей хроматографии, инфракрасной спектроскопии, фракционирования полимеров, дифференциальной сканирующей калориметрии и ядерного магнитного резонанса.

Оценка содержания диссертации. Диссертационная работа представляет собой завершенное исследование, содержит 114 страниц машинописного текста и традиционно включает в себя введение, литературный обзор, экспериментальную часть, обсуждение результатов и выводы. Диссертация содержит 26 рисунков, 13 таблиц, список цитируемой литературы из 225 наименований и 2 приложения.

Во **введении** представлены общие положения диссертации: актуальность работы; цель и задачи исследования; научная новизна и

практическая значимость полученных результатов; положения, выносимые на защиту; апробация работы и научные публикации; вклад автора в выполненные исследования.

В первой главе представлен обзор отечественной и зарубежной литературы, в котором обобщены сведения об истории развития работ в области полимеризации этилена на основе катализаторов Циглера-Натта, промышленных процессах полимеризации этилена и состоянии рынка полиэтиленов, методах синтеза и структуры активных центров нанесенных катализаторов, кинетике полимеризации этилена и его сополимеризации с α -олефинами, а также о молекулярно-массовых характеристиках получаемых полимеров, особенности полимеризации α -олефинов в присутствии ванадийсодержащих каталитических системах.

Вторая глава содержит описание процедур проведения экспериментов, методов получения катализаторов и испытаний их каталитических свойств, а также характеристики полимеров и сополимеров.

В третьей главе представлены результаты собственных исследований, направленных на изучение сополимеризации этилена с альфа-олефинами на нанесенных титанмагниевого катализаторах, содержащих соединения титана в различных степенях окисления и различном лигандном окружении, полимеризации этилена на ванадиймагниевого катализаторах с различным содержанием ванадия, сополимеризации этилена с α -олефинами на высокоактивных ванадиймагниевого катализаторах с различным содержанием ванадия.

Заключение и выводы, сделанные на основании полученных результатов исследований, соответствуют научным положениям, целям и задачам диссертационной работы.

Материал, представленный в диссертации и автореферате, не содержит принципиальных недостатков, отличается логичностью изложения, содержательностью, удобством восприятия и, таким образом, производит благоприятное впечатление.

В адрес работы можно сделать следующие замечания:

1. Вызывают вопросы положения, выносимые на защиту. Во-первых, их формулировка выглядит как формулировка результатов работы. Во-вторых, упомянуты только данные, касающиеся ванадиймагниевого катализатора. Данные по каталитическому действию ТМК обсуждаться не будут?
2. В таблице 3.1 на с. 52 представлен состав используемых катализаторов. Комплекс титана в составе ТМК-2 (Ti^{3+}) по своему составу не отличается от ТМК-1 (Ti^{2+}), хотя отмечается, что происходит изменение степени окисления титана. Насколько корректно приводить ту же формулу для соединения титана в составе ТМК-2? На основании чего это сделано?
3. В продолжение этого вопроса: на с.62 отмечается, что катализаторы содержат «в качестве активного компонента мооядерные соединения $Ti(II)$ в виде структуры $TiCl_2 \cdot 2AlCl_3$ (катализатор ТМК-1) и мооядерные соединения $Ti(III)$ в виде структуры $TiCl_3 \cdot 2AlCl_3$ (катализатор ТМК-2)». Какова тогда действительная структура комплекса титана в составе катализаторов ТМК-1 и ТМК-2?
4. Почему при добавлении ТИБА к ТМК-2 не происходит восстановление Ti^{3+} , тогда как в системах ТМК-3 и ТМК-4 это наблюдается? Изучалось ли отдельно восстановление $[\eta^6\text{-Benzene}TiCl_2 \cdot 2AlCl_3]$ под действием ТИБА?
5. Вывод 2 представлен в общем виде. Он должен был бы содержать ответы на вопросы: в чем именно заключается новизна модификации ВМК и каким образом изменение состава катализатора и условий реакции влияет на характеристики получаемых полимеров.
6. Отмечается, что для изучения структуры и состава катализаторов был применен целый комплекс методов, включая сканирующую электронную микроскопию, низкотемпературную адсорбцию азота и т.д. Даже если эти данные уже были где-то представлены, для лучшего понимания материала имело бы смысл привести их хотя бы в экспериментальной части.
7. Каким конкретно экспериментам соответствуют данные по ММР полимеров, представленные на рис. 4, 6 и 7 в автореферате диссертации?
8. Имеются немногочисленные орфографические ошибки в тексте, например, на с.4, 12, 19 автореферата, на с. 7, 16, 38, 41, 42, 73, 85 диссертации.

Сделанные замечания ни в коей мере не снижают ценности выполненного на высоком уровне научного исследования. Автор проделал большую работу по получению катализаторов Циглера-Натта различного состава, а также исследованию их каталитических свойств в реакциях гомополимеризации и сополимеризации.

По теме диссертации опубликовано 3 статьи в рецензируемых российских и зарубежных научных журналах, индексируемых в международных базах данных WOS и Scopus и рекомендованных ВАК. Опубликовано тезисы докладов на 5 российских и международных конференциях. Автореферат и опубликованные работы полностью отражают суть диссертации.

Полученные результаты имеют высокую значимость в области развития высокоэффективных каталитических методов получения полимеров и сополимеров, что представляет несомненный интерес для промышленности и научных коллективов, работающих в области катализа и синтеза полимеров, таких как Институт нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева РАН, химические факультеты МГУ и СПбГУ, Институт неорганической химии им. А.В. Николаева, Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова, ИОХ им. Н.Д. Зелинского, ИНЭОС им. Н.А. Несмеянова, ИриХ им. Фаворского СО РАН, Институт нефтехимии и катализа УФИЦ РАН и других центрах.

Заключение. Работа соответствует паспорту специальности 1.4.14-кинетика и катализ в разделах исследований п.3 «Поиск и разработка новых катализаторов и каталитических композиций, усовершенствование существующих катализаторов для проведения новых химических реакций, ускорения известных реакций и повышения их селективности», п. 5 «Научные основы приготовления катализаторов. Строение и физикохимические свойства катализаторов. Разработка и усовершенствование промышленных катализаторов, методов их производства и оптимального использования в каталитических процессах» и п. 6 «Разработка новых и усовершенствование существующих каталитических процессов и технологий. Макрокинетика. Математическое

моделирование и оптимизация каталитических процессов и реакторов. Нестационарные химические превращения».

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.

Диссертационная работа Гуань Пэна обсуждена и одобрена на научном семинаре Института нефтехимии и катализа УФИЦ РАН (протокол №5 от 29 мая 2025 г.)

Заведующий лабораторией
структурной химии Института
нефтехимии и катализа УФИЦ РАН,
доктор химических наук, профессор

Халилов Л.М.

450054, Республика Башкортостан, г. Уфа,
Пр-кт Октября, д. 71,
Федеральное государственное бюджетное научное учреждение
Уфимский федеральный исследовательский
центр Российской академии наук,
Институт нефтехимии и катализа – обособленное структурное
подразделение Федерального государственного бюджетного научного
учреждения Уфимского федерального исследовательского центра
Российской академии наук,
Лаборатория структурной химии,
Телефон: -
e-mail: kh