

ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

на диссертацию Гуань Пэн

"Исследование влияния состава и структуры новых нанесенных титан- и ванадиймагние-
вых катализаторов полимеризации этилена на каталитические свойства",
представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук
по специальности 1.4.14 – Кинетика и катализ.

Полиолефины – наиболее массовый высокотехнологичный продукт современной нефтехимической промышленности, объем мирового производства полиэтиленов (ПЭ), полипропилена, сополимеров на основе этилена и пропилена превышает 200 миллионов тонн в год. Полиолефиновая индустрия в Российской Федерации развивается опережающими темпами, вводятся в строй новые крупнотоннажные производства, основанные на использовании передовых технологий и катализаторов полимеризации.

В актуальных энергосберегающих полиолефиновых технологиях применяются катализаторы координационной полимеризации. Характеристики полиолефинов во многом определяются именно свойствами катализаторов. Применительно к ПЭ, именно катализатор (наряду с режимом и условиями процесса) определяет такие фундаментальные характеристики макромолекул, как молекулярная масса (M_n , M_w , M_v) и полидисперсность (D_M), микроструктура (относительное содержание и распределение короткоцепочечных разветвлений) и архитектура (наличие или отсутствие длинноцепочечных разветвлений). Физико-механические и реологические свойства ПЭ являются "производными" этих фундаментальных характеристик, определяющие области и перспективы практического применения ПЭ и их номенклатуру. Улучшение физико-механических характеристик ПЭ, повышение эффективности его формирования, расширение спектра приложений ПЭ – объективные "драйверы" прогресса в области разработки и внедрения новых типов катализаторов и технологий производства полиолефинов.

Диссертация Гуань Пэн направлена на разработку и дальнейшее совершенствование двух типов катализаторов (со)полимеризации этилена – титан-магние-
вых катализаторов (ТМК) и ванадий-магние-
вых катализаторов (ВМК) Циглера-Натта. Работа имеет ярко выраженный междисциплинарный характер на стыке науки о катализе, химии высокомолекулярных соединений и материаловедения, она направлена анализ микроструктуры ПЭ и кинетики (со)полимеризации этилена с целью выявления фундаментальных закономерностей каталитического процесса применительно к ТМК и ВМК, получение экспериментальной информации о природе и химическом поведении активных частиц в процессах роста и обрыва цепи, что обуславливает *актуальность* работы.

Научная новизна работы определяется выполненным Гуань Пэн исследованием новых типов ТМК, содержащих в качестве активного компонента активные Ti(II) и Ti(III) центры, полученные нанесением на $MgCl_2$ комплексов с установленной структурой и ассоциатов $TiCl_3$, изучением влияния содержания V на каталитическое поведение ВМК с выявлением двух типов активных центров с различной реакционной способностью по отношению к этилену, сомономеру и молекулярному водороду.

Практическая значимость работы обусловлена выявленной для "высокомолекулярных" V центров способностью к повышенному внедрению сомономеров, что – в перспективе – открывает путь к полиолефиновым композициям с кардинально улучшенными физико-механическими характеристиками (бимодальные трубные марки ПЭ).

Диссертация Гуань Пэн состоит из введения (в котором в том числе изложены основные положения, выносимые на защиту), трех глав, выводов, отчета об апробации работы, списка цитируемой литературы (225 ссылок) и приложений. Материал диссертации (без учета приложений) изложен на 109 страницах, содержит 13 таблиц и 16 рисунков.

В начале отзыва я бы хотел остановиться на содержательной части диссертации.

Первая глава диссертации представляет собой литературный обзор, в котором рассмотрены основные типы ЦНК, катализаторы производства массовых марок ПЭ, специфика ТМК и ВМК. Библиография обзора включает 207 ссылок.

Вторая глава диссертации представляет собой экспериментальную часть, в которой описаны используемые материалы и оборудование, методика приготовления ТМК нанесением комплексов Ti на $MgCl_2$ типа "ИК СО РАН" (из хлорбензола, ТЭС и $PhSiCl_3$) и ВМК (высокодисперсный $MgCl_2$ на основе реактива Гриньяра и $PhCCl_3$), методика (со)полимеризации и методы анализа катализаторов и ПЭ.

Безусловно, наибольший интерес представляет глава 3, в которой изложены результаты исследования по синтезу катализаторов и их использованию в (со)полимеризации этилена. На первый взгляд, объем экспериментальных исследований невелик, однако полученные данные вполне достоверны и, что более важно, позволяют выявить некоторые перспективные тренды для дальнейшего развития тематики. "Лучше меньше, да лучше" – вполне применимо к данной работе.

Таким образом, в диссертации Гуань Пэн отражена значительная по объему и достаточно трудоемкая с точки зрения эксперимента работа. Исследования выполнены на высоком экспериментальном уровне и имеют объективную ценность для дальнейшей разработки координационных катализаторов полимеризации, текст диссертации и автореферата написан кратко, легко читается, число опечаток и терминологически неудачных выражений невелико.

Вместе с тем, к работе имеется ряд замечаний.

1. После ознакомления с обзором литературы у читателя может сформироваться ошибочное мнение о том, что вся современная индустрия ПЭ основана на использовании ЦНК. Безусловно, если измерять в мегатоннах в год, именно ЦНК обеспечивают более половины рынка ПЭ. Вместе с тем, производство некоторых массовых марок ПЭ невозможно без оксидно-хромовых катализаторов, а технологии многих высокомаржинальных ПЭ требуют применения одноцентровых катализаторов. Было бы интересно (и уместно) сравнить характеристики "бимодальных" ВМК и двухкомпонентных одноцентровых катализаторов (Univation) или многокомпонентных систем (Borealis, Phillips), чтобы подчеркнуть актуальность и практическую важность разрабатываемых систем.

2. В экспериментальной части приведена технологическая схема установки полимеризации. Непосредственного отношения к технологии ПЭ данная работа не имеет, методики (со)полимеризации сугубо лабораторные, схема неуместна.

3. В начале обсуждения результатов для комплекса Ti(III) приведена молекулярная формула, соответствующая комплексу Ti(II). Стехиометрия образования и состав комплекса Ti(III) неясны. Дальнейшее обсуждение получения катализатора ясности относительно лигандного окружения Ti(III) не добавляет.

4. В экспериментах по (со)полимеризации на ТМК выявлен выраженный положительный сомономерный эффект. Объяснение наблюдаемого эффекта на с. 56 представляет собой сокращенное цитирование/перевод литературных источников и ничего не объясняет.

Очевидно, замечания носят частный характер и не затрагивают существа работы.

По материалам диссертации опубликовано 3 статьи в отечественных и международных рецензируемых журналах (все работы опубликованы в журналах, индексируемых в базе данных Web of Science), результаты работы доложены на 5 научных конференциях. Публикации достаточно полно отражают основное содержание диссертации.

С содержанием диссертации следует ознакомить Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН (г. Москва), Институт проблем химической физики РАН (Г. Черноголовка Московской обл.), Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН (г. Москва), Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева (г. Москва), Московский Государственный университет им. М.В. Ломоносова, химический факультет и факультет наук о материалах (г. Москва), Российский государственный университет нефти и газа имени И.М. Губкина (г. Москва), Казанский Государственный университет (г. Казань), Институт металлорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН (г. Нижний Новгород), Санкт-Петербургский Государственный Университет (г. Санкт-Петербург), исследовательские центры российских нефтехимических компаний.

Достоверность полученных результатов сомнения не вызывает, основные результаты диссертации изложены автором в опубликованных печатных сообщениях, выводы диссертации обоснованы. Автореферат полно отражает основное содержание работы. На основании всего вышеизложенного можно утверждать, что по актуальности, новизне полученных результатов и выводов, их достоверности и доказательности, данная диссертационная работа полностью соответствует требованиям пунктов 9-14 Положения "О присуждении ученых степеней", утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24 сентября 2013 (с изменениями, внесенными постановлением Правительства РФ № 335 от 21 апреля 2016 года), предъявляемым к диссертационным работам на соискание ученой степени кандидата наук, и ее автор, Гуань Пэн, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.14 – Кинетика и катализ.

Официальный оппонент:

доктор химических наук
по специальности 02.00.08 – химия элементоорганических соединений,
ведущий научный сотрудник кафедры органической химии
Химического факультета
МГУ имени М.В.Ломоносова
Ивченко Павел Васильевич

Подпись Ивченко П.В. удостоверяю
и.о. декана химического факультета
МГУ имени М. В. Ломоносова.
профессор
Карлов Сергей Сергеевич

Почтовый адрес: 119991, Российская Федерация,
г. Москва, ул. Ленинские горы, д. 1, стр. 3

Наименование организации:

ФБГОУ ВО "Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова",
Химический факультет

Телефон: +

Адреса электронной почты: i1

" 09 " июня 2025 г.