



Министерство науки и высшего образования  
Российской Федерации

Федеральное государственное  
бюджетное учреждение науки  
**ФЕДЕРАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ  
ЦЕНТР ХИМИЧЕСКОЙ ФИЗИКИ**  
им. Н.Н. Семенова  
Российской академии наук  
(ФИЦ ХФ РАН)

119991 г. Москва, ул. Косыгина, д. 4  
Телефон: (499)137-29-51; Факс: (495) 651-21-91  
E-mail: [icp@chph.ras.ru](mailto:icp@chph.ras.ru)

*27.03.2025 № 68-09/259*

На № \_\_\_\_\_

«УТВЕРЖДАЮ»  
И.о. директора ФИЦ ХФ РАН, д.ф.-м.н.  
*А.В. Чертович*  
13» марта 2025 г.



## ОТЗЫВ

ведущей организации на диссертацию Бондаренко Веры Павловны на тему  
**«Механизм каталитического действия титаноцендихлорида в  
радикально-координационной полимеризации метилметакрилата»,**  
представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук  
по специальности 1.4.14. Кинетика и катализ

### Актуальность темы

Радикальная полимеризация является наиболее распространенным методом синтеза полимеров на основе большинства мономеров разного типа. Разработка методов модификации молекулярных характеристик и свойств получаемых полимеров непосредственно в процессе их синтеза является практически важной и актуальной задачей.

Одним из таких процессов является радикально-координационная полимеризация. Этот процесс протекает, когда радикальная полимеризация идет с участием катализатора координационной полимеризации – металлоцена. Согласно существующим в настоящее время теоретическим представлениям, взаимодействие радикально растущих цепей и металлоценов приводит к образованию безобрывных координационных активных центров, что объясняет наблюдаемые в данном процессе эффекты, такие как рост синдиотактичности полимеров и возникновение у этих полимеров макроиницирующей способности. Оба этих эффекта проявляются при синтезе полиметилметакрилата и могут использоваться для улучшения эксплуатационных характеристик изделий из него. Рассмотренное в диссертации практическое применение радикально-координационной полимеризации метилметакрилата – получение и отверждение акрилового клея. Полиметилметакрилатный макроинициатор за счет своей высокой молекулярной массы и безобрывного роста цепи на нем должен придавать клею повышенную вязкость, а получаемому полиметилметакрилату высокую молекулярную массу и модуль упругости. В результате замена

низкомолекулярного инициатора отверждения клея на высокомолекулярный макроинициатор должна снизить ползучесть клеевого соединения и скорость вытекания клея из него. Разработка технологии получения и отверждения такого клея требует создания принципов управления скоростью его отверждения. Для этого кинетика радикально-координационной полимеризации должна быть теоретически описана. В настоящее время существуют кинетические модели радикально-координационной полимеризации метилметакрилата с участием только одного, наиболее простого по строению металлоцена – ферроцена. Механизмы каталитического действия галогенсодержащих металлоценов пока что еще количественно не соотнесены с экспериментальными данными и являются только гипотетическими. Задача кинетического обоснования и анализа этих механизмов является **актуальной**, поскольку ее решение формирует теоретический фундамент для выбора типа металлоцена при разработке оптимальной рецептуры акрилового клея.

Данная диссертация посвящена решению этой задачи для галогенсодержащего металлоцена – титаноцендихлорида. Среди обоснованных методами квантовой химии механизмов каталитического действия галогенсодержащих металлоценов (титаноцендихлорида и цирконоцендихлорида) в радикально-координационной полимеризации более простой механизм реализует титаноцендихлорид. Он выбран в работе в качестве объекта исследования. Данный выбор продиктован желанием диссертанта постепенно усложнять объекты исследования по отношению к более ранним исследованиям каталитического действия ферроцена, что является целесообразным с точки зрения соблюдения преимущественности кинетических исследований радикально-координационной полимеризации.

### **Структура и содержание диссертации**

Диссертация имеет стандартную структуру и состоит из введения, трех глав, заключения и списка литературы. Работа изложена на 182 страницах, содержит 25 рисунков, 10 таблиц, 217 наименований в списке литературы.

**Во введении** обоснована актуальность кинетического обоснования и анализа механизма каталитического действия титаноцендихлорида в радикально-координационной полимеризации метилметакрилата и практическая ценность этого процесса для модернизации технологии отверждения акрилового клея, кратко описана степень разработанности темы, сформулирован объект исследования и обоснован его выбор, сформулированы цели и задачи диссертации, указаны ее новизна, теоретическая и практическая значимость, описан методологический аппарат исследования (подход к построению кинетической модели, методы решения обратной кинетической задачи, оценки точности модели и значимости отдельных реакций), сформулированы положения, выносимые на защиту (кинетически обоснованный механизм каталитического действия титаноцендихлорида, кинетические закономерности радикально-координационной полимеризации метилметакрилата, методология

идентификации параметров кинетической модели и кинетические закономерности полимеризации с участием полиметилметакрилатного макроинициатора), приведены сведения о достоверности результатов, личном вкладе автора, обосновано соответствие исследования выбранной специальности, приведена информация об апробации работы на научных конференциях, приведены сведения о структуре и объеме работы. Введение диссертации представляет собой хорошо структурированный текст, последовательно раскрывающий концепцию исследования, его методологические основы и основные научные результаты.

**Первая глава** диссертации представляет собой **обзор литературы**, формирующий теоретический фундамент для кинетического моделирования радикально-координационной полимеризации метилметакрилата и обоснования механизма каталитического действия титаноцендихлорида. В этом обзоре представлены основные вехи развития концепций химической кинетики, подходы к кинетическому моделированию и обоснованию механизмов химических процессов, развитые в рамках математической химической кинетики, рассмотрено более 50-ти кинетических моделей радикальной полимеризации, созданных за последние 10 лет, проанализированы методы моделирования, примененные при создании этих моделей, рассмотрены рецептуры акриловых клеев, содержащих металлоорганические соединения в своем составе и механизмы отверждения этих клеев, рассмотрено современное состояние исследований в области радикально-координационной полимеризации. В завершении главы 1 поставлены цель и задачи диссертации, обоснован объект исследования.

**Во второй главе** диссертации представлены результаты теоретического кинетического исследования, в рамках которого обосновывается механизм каталитического действия титаноцендихлорида в радикально-координационной полимеризации метилметакрилата, выявляются ключевые кинетические закономерности этой полимеризации и определяются возможности редукции механизма и параметров модели. Кинетическая модель радикально-координационной полимеризации метилметакрилата с участием титаноцендихлорида построена на основе реакций свободнорадикальной полимеризации метилметакрилата и детального механизма каталитического действия титаноцендихлорида, сформулированного в более ранних исследованиях, исходя из результатов квантово-химических расчетов. Ключевым этапом исследований, представленных во второй главе, является решение обратной кинетической задачи (задачи определения параметров температурных аррениусовских зависимостей констант скоростей реакций на основе экспериментальных данных). При ее решении функционал расхождения между экспериментальными и расчетными данными минимизировался по методу прямого поиска нулевого порядка, названного по имени авторов методом Хука-Дживса. Этот метод хорошо себя зарекомендовал при решении обратных кинетических задач в исследованиях большого количества научных групп. Для идентификации параметров температурных

аррениусовских зависимостей констант скоростей реакций использовались временные зависимости конверсии метилметакрилата и конверсионные зависимости среднечисленной и среднемассовой молекулярных масс полиметилметакрилата. Эти данные были получены надежными методами (конверсия метилметакрилата определялась дилатометрически, а молекулярные массы полимера – методом гель-проникающей хроматографии) и предоставлены лабораторией полимерной химии Уфимского института химии Уфимского федерального исследовательского центра РАН. Использование надежных экспериментальных методов исследования кинетики полимеризации в сочетании с проверенными методами ее расчета, а также использование комплексного подхода для обоснования механизма каталитического действия титаноцендихлорида, учитывающего результаты квантово-химических расчетов, не оставляет сомнений в **достоверности результатов** диссертации. Расчет средней абсолютной ошибки описания экспериментальных данных в процентах показал, что кинетическая модель описала имеющиеся экспериментальные данные в пределах экспериментальной погрешности. Таким образом, используемый для построения кинетической модели механизм каталитического действия титаноцендихлорида **впервые** нашел свое кинетическое обоснование. Важнейшей составляющей второй главы является кинетический анализ предложенного механизма каталитического действия титаноцендихлорида. Бондаренко В.П. разрабатывает и применяет оригинальную методологию оценки значимости отдельных реакций, основанную на двух взаимодополняющих подходах. Первый подход заключается в анализе интервалов неопределенности предэкспоненциальных множителей температурных зависимостей констант скоростей реакций. Под интервалом неопределенности параметра понимается максимально широкий диапазон его значений, обеспечивающих удовлетворительный уровень точности кинетической модели. Этот подход основывается на предположении, что, чем уже интервал неопределенности, тем сильнее изменение соответствующей константы скорости реакции влияет на точность модели и, следовательно, тем значимее данная реакция. На основе этого анализа все реакции были разделены на 4 группы, от значимых до абсолютно незначимых. Вторым подходом основан на прямом сравнении скоростей реакций между собой. В результате этого подхода было установлено, концентрации каких промежуточных соединений подчиняются квазистационарному или квазиравновесному приближениям и в каких временных масштабах эти приближения работают. Такой анализ позволил глубже понять кинетику процесса и выявить его ключевые реакции. В частности, **впервые** было показано, что большинство радикально растущих цепей образуются не в результате самопроизвольного распада пероксида бензоила, а в результате его взаимодействия с титаноцендихлоридом. В результате проведенного анализа механизм каталитического действия титаноцендихлорида был подвергнут редукции – из него были исключены все незначимые реакции. Кроме того, установленные факты существования в

данном процессе длительных квазистационарностей и квазиравновесий концентраций промежуточных соединений позволили предположить, что константы скоростей даже значимых реакций механизма не могут быть однозначно идентифицированы в результате решения обратной кинетической задачи, поскольку, например, при квазиравновесии концентрации соединений определяются не значением констант скоростей прямой и обратной реакций, а их отношением – константой равновесия. Поэтому логичным итогом исследований, представленных в завершении второй главы, является оценка неединственности решения задачи подбора констант скоростей механизма каталитического действия титаноцендихлорида. Неединственность решения этой задачи была доказана путем анализа алгебраических формул, полученных аналитическим решением уравнений кинетической модели. В результате **впервые** было показано, что скорость радикально-координационной полимеризации метилметакрилата с участием титаноцендихлорида определяется не отдельными константами скоростей реакций, а их алгебраическими комбинациями – приближенными нелинейными параметрическими функциями. Адекватность выведенных приближенных формул подтверждена вычислением коэффициентов детерминации между результатами расчета по приближенным формулам и по уравнениям исходной кинетической модели.

**В третьей главе** представлены результаты теоретического описания кинетических закономерностей радикально-координационной полимеризации метилметакрилата с участием полиметилметакрилатного макроинициатора. Проведен анализ влияния условий синтеза макроинициатора и температуры полимеризации на ее скорость. Результаты этой главы завершают данное исследование, связывая фундаментальные механизмы катализа с практическими аспектами управления свойствами полимера (в данном случае макроиницирующей способностью полиметилметакрилата). На основе проведенных расчетов **впервые** показано, что макроиницирующая способность полиметилметакрилата возрастает при увеличении температуры его синтеза от 313 до 353 К и увеличении отношения начальной концентрации титаноцендихлорида к начальной концентрации инициатора (пероксида бензоила) от 0.1 до 10 (при начальной концентрации пероксида бензоила 1 ммоль/л). Результаты проведенных вычислительных экспериментов позволяют подобрать условия синтеза полиметилметакрилатного макроинициатора, обеспечивающие максимальное содержание в нем координационных активных центров, и, следовательно, максимальную скорость отверждения акрилового клея на основе этого макроинициатора, что обуславливает **практическую значимость работы**.

**Заключение диссертации** содержит выводы, которые отвечают поставленным задачам, и перспективы развития темы исследований.

### **Новизна исследования**

В настоящей диссертации впервые осуществлен детальный кинетический анализ каталитического действия титаноцендихлорида в радикально-координационной полимеризации метилметакрилата. По результатам этого анализа механизм каталитического действия титаноцендихлорида, предположенный ранее из квантово-химических расчетов, получил кинетическое подтверждение. Характерно, что этот исходный механизм содержит больше реакций, чем это требуется для точного кинетического моделирования радикально-координационной полимеризации. Реакция прямого присоединения радикально растущих цепей к циклопентадиенильному кольцу титаноцендихлорида присутствует в исходном механизме, но ее скорость мала и не оказывает влияния на кинетику процесса, что впервые было показано в данной диссертации по результатам расчетов интервалов неопределенности параметров температурных зависимостей констант скоростей реакций и сравнения скоростей всех реакций процесса между собой.

Детальный кинетический анализ также позволил впервые количественно ответить на вопрос о роли реакций обратимой деактивации цепи в радикально-координационной полимеризации. Установлено, что в течение длительного периода полимеризации между прямыми и обратными реакциями обратимой деактивации цепи устанавливается квазиравновесие и эти реакции являются значимыми. Их значимость связана с тем, что их скорости влияют на концентрации радикальных и координационных активных центров. Однако, как впервые количественно точно было установлено, в радикально-координационной полимеризации метилметакрилата характеристическое время обрыва цепи несопоставимо меньше времени полимеризации и поэтому реакции обратимой деактивации цепи не являются значимыми для прямого контроля молекулярных масс полиметилметакрилата.

Новым и оригинальным является также и метод, который использовался для оценки возможности точной идентификации параметров кинетической модели. Ключевым понятием нового метода является приближенная нелинейная параметрическая функция – алгебраическая комбинация констант скоростей. Решение обратной кинетической задачи достигается, когда определенному значению равна приближенная нелинейная параметрическая функция, а не значения констант скоростей, входящие в нее. Применение этого метода позволило показать, что одному и тому же значению скорости радикально-координационной полимеризации соответствует множество различных наборов констант скоростей реакций процесса.

Наконец, при применении разработанной кинетической модели для установления закономерностей радикально координационной полимеризации метилметакрилата с участием полиметилметакрилатного макроинициатора впервые была установлена связь «условия синтеза макроинициатора → концентрация координационных активных центров → скорость полимеризации», имеющая практическую значимость для разработки

рецептур акриловых клеев с полиметилметакрилатным макроинициатором в своем составе.

**Значимость результатов для развития кинетики и катализа химических процессов** заключается:

1) в формировании фундаментальных теоретических представлений о механизме и кинетике каталитического действия титаноцендихлорида в процессе радикально-координационной полимеризации метилметакрилата, включая установление кинетически значимых путей превращения титаноцендихлорида;

2) в развитии методологии решения обратной кинетической задачи и кинетического анализа сложных химических превращений, что включает разработку подходов к оценке значимости отдельных реакций и идентификацию приближенных нелинейных параметрических функций.

**Рекомендации по использованию результатов и выводов диссертации**

Результаты и выводы диссертации представляют интерес для организаций, занимающихся экспериментальными и теоретическими исследованиями кинетики процессов радикальной и каталитической полимеризации. К ним относятся Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова РАН, Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии РАН, Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН, Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения РАН», Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Санкт-Петербургский государственный университет, Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева, Уфимский университет науки и технологий, Казанский национальный исследовательский технологический университет.

Результаты диссертации значимы для производства, поскольку позволяют установить условия синтеза полиметилметакрилатного макроинициатора, обеспечивающие максимальное содержание в нем координационных активных центров и, следовательно, максимальную скорость отверждения акрилового клея на основе этого макроинициатора, что служит теоретической основой для разработки акриловых клеевых композиций со сниженной ползучестью клеевого соединения и уменьшенной скоростью вытекания клея. В связи с этим результаты исследований представляют интерес для следующих промышленных организаций: ПАО «Сибур холдинг», ПАО «Лукойл», ПАО «Газпром».

**Обоснованность и достоверность научных положений и результатов работы**

Научные положения и результаты, представленные в диссертационной работе, характеризуются достаточной степенью обоснованности и достоверности. Это обеспечивается комплексным подходом к исследованию, включающим в себя: использование современных методов исследования для получения экспериментальных и расчетных результатов (дилатометрии, гелепроникающей хроматографии, метода производящих функций, метода Хука-Дживса), обоснованный выбор объекта и предмета исследования, сопоставление расчетных результатов с экспериментальными данными, предварительное квантово-химическое подтверждение исследуемого механизма каталитического действия титаноцентдихлорида, оценку значимости параметров кинетической модели, полученных в результате решения обратной кинетической задачи, и оценку неединственности этого решения.

#### **Публикации и апробация результатов**

Результаты диссертации опубликованы в 2 статьях: статье в журнале *Polymer Science, Series D* (журнал входит в 4-ый квартиль базы Scopus), статье журнале Вестник Технологического университета (входит в категорию K2 журналов перечня ВАК). Результаты диссертации апробированы на конференциях всероссийского и международного уровня (опубликовано 5 тезисов докладов в сборниках материалов конференций).

По работе следует сделать ряд замечаний:

- 1) Автору, в результате сокращения кинетической схемы, удалось выявить упрощенные аналитические зависимости, описывающие протекание процесса. При этом аргументами упрощенных уравнений кинетики являются комбинации констант скоростей, называемых автором инвариантами кинетической схемы. Ясно, что одно и то же значение такого инварианта может быть получено различными вариациями констант скоростей разных стадий кинетической схемы. Остается непонятным вопрос, каким образом автор ограничивает набор теоретически возможных констант скоростей, в частности, при проведении машинного эксперимента, и как это ограничение коррелирует с реальными физическими ограничениями, накладываемыми на эти константы.
- 2) К сожалению, не рассмотрен вопрос об устойчивости найденных параметров и инвариантов кинетической схемы. Каким образом они изменятся при изменении условий проведения синтеза – температуры, концентрации компонентов и т. п. ? Насколько они чувствительны к точности, с которой получены экспериментальные данные?
- 3) При формулировании кинетической модели учитывается зависимость от конверсии констант скорости обрыва цепи и взаимодействия растущей цепи с аддуктами. В то же самое время, для больших конверсий может перестать быть постоянной и константа скорости роста цепи. Оценивалось ли, как



может повлиять учет диффузионных ограничений для константы скорости роста цепи на результаты моделирования?

4) Чем обусловлено достаточно серьезное расхождение между результатом моделирования и экспериментальными данными на рисунке 2.1 а (кривая 1) – для высоких конверсий и на рис. 2.2 (кривая 1) – для низких конверсий мономера?

5) Разделение реакций полимеризации метилметакрилата с участием титаноцендихлорида на значимые, слабозначимые, нелимитирующие и абсолютно незначимые основано на определении ширины интервалов неопределенности параметров реакций, а эти интервалы получены путем сравнения невязки модели и экспериментальных данных с известной (и довольно существенной) ошибкой эксперимента. Как эта методика соотносится с известным в литературе подходом, основанным на вычислении коэффициентов чувствительности системы к параметрам?

6) Для редукции детальной модели использовался метод выделения квазистационарных и квазиравновесных переменных. Для этого проводилось сравнение скоростей отдельных стадий друг с другом и со скоростью изменения концентрации их общего интермедиата. Как данная методика исследования квазистационарности/квазиравновесия соотносится с подходом, основанным на теореме Тихонова: разделении переменных быстрые и медленные, т.е. на подсистемы, принадлежащие разным временным масштабам, путем обезразмеривания всех переменных и выделения малых параметров в правых или левых частях кинетических уравнений? Эквивалентны ли эти подходы?

7) По поводу литературного обзора. Было бы правильным, вместо статистических данных по количеству публикаций, сосредоточиться на работах, посвященных именно полимеризации ММА, анализу предлагаемых в них кинетических схем, их недостатков для объяснения процесса, рассматриваемого автором.

8) Любое теоретическое исследование кинетики полимеризации, как правило, должно давать какие-то выводы с точки зрения оптимизации процесса, свойств результирующего полимера или материала. Какие рекомендации дает работа, в частности, для оптимизации свойств упоминаемых в ней клеевых композиций?

Сделанные замечания не затрагивают существа диссертации и не влияют на ее общую положительную оценку.

### **Заключение**

Диссертация является самостоятельно выполненной, завершенной научно-квалификационной работой, в которой содержится решение научной задачи обоснования и анализа механизма каталитического действия титаноцендихлорида в радикально-координационной полимеризации метилметакрилата, имеющей значение для развития научной области

гомогенных каталитических процессов полимеризации и соответствующей пунктам 2, 3 и 6 паспорта специальности 1.4.14. Кинетика и катализ. Выводы диссертации соответствуют положениям, выносимым на защиту, и являются полностью обоснованными и достоверными. Содержание диссертации полностью отражено в автореферате диссертации и опубликованных работах. Диссертация и автореферат оформлены с соблюдением всех требований ГОСТ Р 7.0.11-2011.

По своей актуальности, научной новизне, теоретической и практической значимости диссертационная работа полностью соответствует требованиям пункта 9 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24 сентября 2013 года, к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук, а ее автор – Бондаренко Вера Павловна – заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.14. Кинетика и катализ.

Отзыв подготовил:

Новокшопова Людмила Александровна, доктор химических наук по специальности 02.00.06 – Высокомолекулярные соединения, главный научный сотрудник ФИЦ ХФ РАН.

 Л.А. Новокшопова /

Диссертационная работа В.П. Бондаренко и отзыв на диссертацию заслушаны и обсуждены на семинаре отдела полимеров и композиционных материалов Федерального государственного бюджетного учреждения науки Федерального исследовательского центра химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук (ФИЦ ХФ РАН) 13 марта 2025 г. 119991, г. Москва, ул. Косыгина, д. 4; Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук  
Тел.: +7(495)939-73-73; e-mail: [lnov@chph.ras.ru](mailto:lnov@chph.ras.ru)

Подпись Л.А. Новокшоновой заверяю.  
Ученый секретарь ФИЦ ХФ РАН, к.ф.-м.н.



М.Г. Михалева



Вход. № 05-8366  
« 31 » 03 2025 г.

подпись

