

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу Бондаренко Веры Павловны «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 диссертации

Полиметилметакрилат, известный также как органическое стекло, широко применяется во многих отраслях промышленности благодаря хорошему сочетанию свойств – прозрачности, низкой плотности и биосовместимости. Традиционная технология синтеза полиметилметакрилата путем свободнорадикальной полимеризации метилметакрилата имеет ряд недостатков, негативно влияющих на качества полиметилметакрилата. К этим недостаткам относятся гель-эффект (неконтролируемое увеличение скорости полимеризации при высокой конверсии метилметакрилата), высокая экзотермичность полимеризации, неконтролируемый рост молекулярной массы полимера. Эти недостатки приводят к закипанию реакционной системы, уширению молекулярно-массового распределения полиметилметакрилата и снижению однородности его свойств. Все это в конечном итоге может приводить к получению полиметилметакрилата, непригодного для оптических применений. По этой причине исследования новых иницирующих систем для синтеза полиметилметакрилата, способных сделать этот синтез более контролируемым, являются актуальными. В диссертации Бондаренко В.П. исследуется подобная иницирующая система, содержащая катализатор ионно-координационной полимеризации – титаноцендихлорид. В процессе радикально инициированного синтеза полиметилметакрилата титаноцендихлорид присоединяется к концам растущих цепей, после чего механизм роста цепи на них меняется с радикального на координационный (поэтому данная полимеризация называется радикально-координационной). Координационные активные центры являются безобрывными, поэтому полученный полиметилметакрилат за счет их наличия в своем составе способен сам выступить макроинициатором полимеризации. Эта полимеризация лишена перечисленных выше недостатков, она идет медленнее, но более контролируемо. Однако открытым остается вопрос: как управлять скоростью полимеризации с участием макроинициатора? Если в свободнорадикальной полимеризации скорость зависит от концентрации инициатора, в данном процессе скорость зависит от концентрации координационных активных центров. Как спрогнозировать эту концентрацию? Ответ: с помощью кинетической модели, для создания которой нужно понимать механизм каталитического действия титаноцендихлорида на отдельные реакции полимеризации метилметакрилата. Таким образом, задача кинетического обоснования и анализа этого механизма каталитического действия является **актуальной**. Ее решению посвящено данное диссертационное исследование.

Достоверность и обоснованность научных положений, выводов и рекомендаций диссертационной работы

Результаты диссертационной работы Бондаренко В.П., научные положения и выводы являются достоверными и обоснованными. Достоверность и обоснованность полученных результатов обеспечена рядом причин. Во-первых, это связано с корректностью выбранной методологии построения кинетической модели. Для ее построения использована детальная кинетическая схема процесса, включающая только элементарные, а не сложные реакции.

Уравнения кинетической модели записаны с соблюдением постулатов химической кинетики (закона действующих масс). При выводе уравнений кинетической модели использовался метод, основанный на строгих математических преобразованиях (метод производящих функций). Во-вторых, результаты моделирования были сопоставлены с экспериментальными данными с использованием средней абсолютной ошибки в процентах (метрики MAPE), имеющей понятный физический смысл в отличие от других метрик качества моделей (например, среднеквадратичной ошибки MSE). В-третьих, для решения обратной кинетической задачи использовался набор экспериментальных данных, отражающих разные аспекты исследуемого процесса (скорость синтеза макроинициатора, значения его молекулярных масс, скорость полимеризации с его участием) в широком диапазоне температур 313-353 К. В-четвертых, расчетные результаты фактически получены с применением двух моделей: точной модели, представляющей собой систему дифференциальных уравнений, и приближенной модели, состоящей из алгебраических уравнений. Расчеты по двум моделям проводились независимо и привели к получению идентичных результатов в части прогноза скорости полимеризации, что свидетельствует об адекватности обеих моделей. В-пятых, выводы, следующие из результатов вычислительных экспериментов, согласуются с известными теоретическими положениями (например, с увеличением концентрации координационных активных центров и температуры полимеризации ее скорость увеличивается).

Результаты исследования обсуждались на всероссийских и международных конференциях. Основные результаты диссертации опубликованы в 7 работах, в числе которых 2 статьи в журналах, включенных в Перечень рецензируемых научных изданий, в которых должны быть опубликованы основные научные результаты диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук, 5 публикаций в сборниках материалов конференций.

Целью данной диссертационной работы является обоснование и анализ механизма каталитического действия титаноцендихлорида в радикально-координационной полимеризации метилметакрилата в рамках кинетического моделирования.

Достижение этой цели автором осуществляется поэтапно. В главе 2 и 3 он отражает результаты решения поставленных задач, обладающих научной новизной. Автором при выполнении работы были поставлены и решены следующие задачи:

- обоснование механизма каталитического действия титаноцендихлорида в радикально-координационной полимеризации метилметакрилата с помощью кинетической модели;
- проведение кинетического анализа механизма каталитического действия титаноцендихлорида в радикально-координационной полимеризации метилметакрилата, выделение наиболее значимых реакций этого механизма и его редукция на основе кинетического анализа;
- оценка неединственности решения задачи подбора констант скоростей реакций в механизме каталитического действия титаноцендихлорида в радикально-координационной полимеризации метилметакрилата, редукция кинетической модели до ее наиболее простого вида, необходимого для описания экспериментальных данных;
- установление кинетических закономерностей радикально-координационной полимеризации метилметакрилата с участием полиметилметакрилатного макроинициатора.

Названия пунктов глав 2 и 3 соответствуют поставленным задачам. Таким образом,

цель диссертационной работы и вытекающие из нее задачи сформулированы корректно, являются значимыми для теории и практики и реализуемыми для решения. Теоретической основой диссертационного исследования стали работы отечественных и зарубежных ученых в области кинетического моделирования, изложенные и проанализированные в главе 1 (литературном обзоре).

Научная новизна работы заключается в том, что имеющийся массив экспериментальных данных о кинетике радикально-координационной полимеризации метилметакрилата с участием титаноцендихлорида впервые был интерпретирован и объяснен с помощью кинетической модели, опирающейся на гипотетический механизм каталитического действия титаноцендихлорида в этой полимеризации. Тем самым этот гипотетический механизм получил свое кинетическое подтверждение.

Практическая сторона достигнутого результата заключается в том, что впервые был разработан надежный инструмент прогноза концентрации координационных активных центров в составе полиметилметакрилата, полученного с участием титаноцендихлорида. Впервые показано, что макроиницирующая способность этого полиметилметакрилата пропорциональна концентрации координационных активных центров, которая возрастает при увеличении температуры синтеза полиметилметакрилата от 313 до 353 К и увеличении отношения начальной концентрации титаноцендихлорида к начальной концентрации пероксида бензоила от 0.1 до 10 (при начальной концентрации пероксида бензоила 1 ммоль/л). Рассмотренный в диссертации процесс синтеза полиметилметакрилата с участием полиметилметакрилатного макроинициатора отличается более контролируемым характером по сравнению со свободнорадикальной полимеризацией метилметакрилата и имеет перспективы промышленного внедрения.

Теоретическая сторона достигнутого результата заключается в том, что существовавший ранее гипотетический механизм каталитического действия титаноцендихлорида впервые получил не только качественный, но и количественный анализ. Для модельных условий радикально-координационной полимеризации (при температуре 333 К и начальных концентрациях пероксида бензоила и титаноцендихлорида 1 ммоль/л) впервые были установлены значения скоростей всех реакций этого механизма, что обеспечило понимание его ключевых стадий. Впервые показано, что этот механизм содержит всего 3 кинетически значимых пути превращения титаноцендихлорида: каталитический цикл, в ходе которого распадается инициатор; образование неактивного комплекса титаноцендихлорида с метилметакрилатом; отщепление атома хлора от титаноцендихлорида радикально растущей цепью с последующим образованием координационных активных центров. Причем последний путь превращения состоит из последовательных обратимых реакций, в течение длительного периода полимеризации наблюдается квазиравновесие. Также впервые показано, что данная качественная картина (значимые пути превращения и существующие квазиравновесия в обратимых реакциях) и значение скорости полимеризации остаются неизменными при количественном изменении констант скоростей реакций вдоль определенных математических характеристик, выраженных в виде алгебраических комбинаций этих констант скоростей реакций и названных приближенными нелинейными параметрическими функциями. Достигнутые результаты способствуют развитию теоретических представлений о каталитическом действии металлоценов в радикально-координационной полимеризации.

Практическая и теоретическая ценность диссертационной работы заключается в том, что ее результаты формируют теоретическую основу для управления каталитическим действием титаноцендихлорида на процесс формирования координационных активных центров в составе полиметилметакрилата. Это благоприятствует созданию технологии получения полиметилметакрилатных макроинициаторов широкого спектра применения, способных потенциально заменить низкомолекулярные инициаторы при получении органического стекла, акрилового камня или отверждении акрилового клея. В диссертации также создана и апробирована методология кинетического анализа, отличающаяся оригинальным алгоритмом редукции исследуемого химического механизма. Ценность этой методологии состоит в том, что она универсальна и может применяться при кинетическом анализе других сложных химических процессов. Проведенное исследование органично вписывается в общую цепочку исследований радикально-координационной полимеризации, позволяя получить более целостное представление об этом типе полимеризации в целом.

Объем и содержание диссертационной работы

Диссертация представляет собой завершенный научный труд, в котором решены поставленные задачи, вытекающие из актуальности темы. Диссертационная работа включает в себя введение, три главы, заключение и список из 217 источников, содержит 25 рисунков и 10 таблиц. Объем диссертации – 182 страницы.

Автореферат достаточно полно отражает защищаемые научные положения диссертационной работы.

Замечания и вопросы по диссертационной работе.

Несмотря на общее положительное впечатление о данной работе, по содержанию диссертации имеются следующие вопросы и замечания.

1. В диссертации автор ссылается на более раннюю кинетическую модель радикально-координационной полимеризации метилметакрилата с участием ферроцена. Чем от нее отличается модель, разработанная в настоящей работе?

2. Разработанная кинетическая модель способна учитывать стереорегулярность получаемого полиметилметакрилата?

3. По результатам расчета обратной кинетической задачи в таблицах 2.5 и 2.6 диссертации в категорию значимых выделены три реакции. Эти реакции могут считаться лимитирующими?

4. При изучении вклада титаноцендихлорида в реакцию радикально-координационной полимеризации метилметакрилата расчеты проводили только для температуры 333 К и концентраций инициатора и катализатора 1 ммоль/л. В других условиях пути превращения предполагаются аналогичными?

5. Как определялась концентрация каталитически активных центров Ad_{201} ?

6. Какой физический смысл несет корректирующий множитель, который вводится автором для расчета приближенного значения концентрации титаноцендихлорида $[Mc]$?

7. Какой физический смысл несут алгебраические комбинации констант скоростей реакций?

8. Позволили ли полученные закономерности полимеризации метилметакрилата в присутствии полиметилметакрилатного макроинициатора разработать оптимальную рецептуру акрилового клея?

9. На стр. 133 диссертации выражение «накопление концентрации» некорректное.
10. На стр. 147 диссертации выражение «скоростей механизма» некорректное.
11. Желательно было бы в диссертацию включить отдельный раздел «Список сокращений» для улучшения восприятия материала.

Данные вопросы и замечания не затрагивают сути и выводов работы и не снижают ее высокий научный уровень и значение для практики.

Оценка диссертации в соответствии с требованиями п. 9 Положения о присуждении ученых степеней

Диссертация Бондаренко Веры Павловны является законченной научно-квалификационной работой, в которой на основании выполненных исследований решена научная задача обоснования механизма каталитического действия титаноцендихлорида в радикально-координационной полимеризации метилметакрилата, что позволило установить принципы управления кинетикой этого процесса для синтеза полиметилметакрилата с предсказуемой макроиницирующей способностью.

Оппонируемая диссертационная работа по критериям актуальности, научной новизны и практической значимости отвечает требованиям п. 9 «Положения присуждении ученых степеней», утвержденного Правительством Российской Федерации № 842 от 24 сентября 2013 г. (в действующей редакции), а ее автор, Бондаренко Вера Павловна, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.14. Кинетика и катализ.

Официальный оппонент,
ведущий научный сотрудник НИИ Материалы
для водородной энергетики и традиционной энергетики
с низким углеродным следом / сектор аккумулирования
водорода в жидком носителе Химического института им. А.М. Бутлерова,
федерального государственного автономного образовательного
учреждения высшего образования «Казанский
(Приволжский) федеральный университет»
(420008, г. Казань, ул. Кремлевская, д. 18),
доктор химических наук, доцент

Егорова Светлана Робертовна

Егорова Светлана Робертовна – доктор химических наук по специальности 1.4.14. (02.00.15) Кинетика и катализ, доцент по специальности 1.4.14. (02.00.15) Кинетика и катализ, тел.: 8-917-898-78-03, e-mail: Segorova@rambler.ru

Подпись Егоровой Светланы Робертовны заверяю.

Дата составления отзыва 24.03.2025 г.

Вход. № 05-8364
« 26 » 03 2025 г.
подпись

