

ОТЗЫВ

официального оппонента доктора химических наук, доцента Хайруллиной Вероники Радиевны на диссертационную работу 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 диссертации. Диссертационная работа Бондаренко В.П. посвящена исследованию кинетики радикально-координационной полимеризации метилметакрилата с участием титаноцендихлорида. Основное внимание уделено обоснованию механизма каталитического действия титаноцендихлорида в рассматриваемом процессе при помощи кинетической модели, выделению в этом механизме ключевых реакций, поиску прямой функциональной зависимости между скоростью полимеризации и значениями констант скоростей реакций полимеризации за счет приближенного решения уравнений кинетической модели. Ранее подобные теоретические исследования проводились только для радикально-координационной полимеризации с участием негалогенсодержащего металлоцена – ферроцена. Помимо решения фундаментальных задач, диссертационное исследование затрагивает и практический вопрос, касающийся разработки рецептуры акрилового клея. В качестве акрилового клея предлагается использовать систему, состоящую из метилметакрилата и полиметилметакрилатного макроинициатора, полученного радикально-координационной полимеризацией. Преимущество данной системы по сравнению с классическим акриловым клеем состоит в том, что в ней полиметилметакрилатный макроинициатор одновременно выполняет две роли – инициатора процесса и загустителя клея, что позволяет полностью исключить низкомолекулярный инициатор из состава клея. Таким образом, тема диссертации является актуальной, поскольку, с одной стороны, она нацелена на развитие теории радикально-координационной полимеризации – перспективного процесса синтеза полимеров-макроинициаторов, и, с другой стороны, нацелена на решение практической задачи улучшения технологии отверждения акрилового клея.

Структура и содержание диссертационной работы. Диссертационная работа изложена на 182 страницах, включает 10 таблиц и 25 рисунков, состоит из введения, трех глав, заключения и списка литературы (217 наименований).

Во введении диссертации изложены актуальность, цель, задачи, объект и предмет исследования, методы и методология решения поставленных задач, сформулирована новизна исследования, отмечены теоретическая и практическая значимость полученных результатов, сформулированы защищаемые положения работы, приведено обоснование достоверности результатов исследования, указан личный вклад автора, отмечено соответствие диссертации специальности, по которой она защищается, приведены сведения об апробации исследования, публикациях по теме диссертации и ее структуре.

Глава 1 – достаточно подробный и логично написанный литературный обзор, содержание которого хорошо структурировано. В пунктах 1.1 и 1.2 рассмотрены этапы развития химической кинетики и подходы к кинетическому моделированию. Этот пункт содержит теоретические концепции химической кинетики, которые используются для обоснования механизма каталитического действия

титаноцендихлорида. В пункте 1.3 рассмотрены кинетические модели радикальной полимеризации, анализ которых позволил обосновать методологию построения кинетической модели из данной работы. Пункт 1.4 обосновывает практическую сторону актуальности исследования. В нем рассмотрены рецептуры акриловых клеев и их свойства, роль металлоорганических соединений в процессе отверждения клеев. Также в нем дан краткий обзор исследований кинетики радикально-координационной полимеризаций, обосновывающий целесообразность применения металлоценов для получения акрилового клея.

Глава 2 отражает фундаментальную сторону данного исследования. В ней подробно представлен процесс построения кинетической модели радикально-координационной полимеризации метилметакрилата с участием титаноцендихлорида, в графическом и табличном виде представлены результаты решения обратной кинетической задачи, количественно оценено насколько точно гипотетический механизм каталитического действия титаноцендихлорида позволяет описать экспериментальные данные о кинетике радикально-координационной полимеризации. С применением кинетической модели проведен анализ значимости отдельных реакций механизма каталитического действия титаноцендихлорида. Продемонстрировано, что обратная кинетическая задача, если ее решать только на основе данных о кинетических кривых радикально-координационной полимеризации, имеет неединственное решение. Показано, что все решения обратной кинетической задачи могут быть описаны при помощи набора приближенных параметрических функций – алгебраических комбинаций констант скоростей реакций. Результаты главы формируют теоретическую основу для понимания механизма каталитического действия титаноцендихлорида и создают базу для дальнейшего анализа кинетических закономерностей радикально-координационной полимеризации.

Глава 3 отражает практическую сторону данного исследования. В ней представлен кинетический анализ влияния условий синтеза полиметилметакрилатного макроинициатора и условий полимеризации метилметакрилата с его участием на кинетику этой полимеризации.

Основные результаты диссертационной работы отражены в ее *заключении*.

Степень обоснованности и достоверности научных положений и выводов. Научные положения и выводы представляются вполне обоснованными. Анализ диссертации свидетельствует, что исследование выполнено на высоком научном уровне с использованием современных методов решения прямых и обратных задач химической кинетики. Результаты кинетического моделирования согласуются с экспериментальными данными, полученными с применением традиционных и надежных экспериментальных методов. В диссертации представлен большой объем расчетных результатов, позволяющий детально проанализировать кинетику рассматриваемого процесса и подтвердить все выводы диссертации. Выводы к диссертации изложены корректно, они являются научно обоснованными и объективно отражают ее содержание. Выводы соответствуют поставленным задачам и отражаются также в автореферате диссертации. Поставленные задачи диссертационного исследования решены в полном объеме.

Научная новизна работы. Впервые кинетическое обоснование получил механизм каталитического действия титаноцендихлорида в радикально-координационной полимеризации метилметакрилата, включающий следующие три

наиболее значимых реакции: 1) каталитический распад инициатора под действием титаноцендихлорида; 2) рост цепи в координационной сфере атома титана, который активируется после отщепления от титаноцендихлорида атомов хлора и присоединения к нему радикально растущей цепи; 3) образование неактивных комплексов между титаноцендихлоридом и метилметакрилатом. Установлено, что при эквимольном соотношении титаноцендихлорида и инициатора (пероксида бензоила) скорость каталитического распада инициатора существенно превышает скорость его самопроизвольного распада. Показано, что значения скорости радикально-координационной полимеризации, а также концентраций радикально растущих цепей и координационных активных центров определяются из условия равенства прямых и обратных реакций в обратимых реакциях механизма каталитического действия титаноцендихлорида. Из этого следует, что данные значения однозначно определяются не константами скоростей элементарных реакций, а отношениями констант скоростей или их более сложными алгебраическими комбинациями, названными приближенными нелинейными параметрическими функциями. Установлено, что макроиницирующая способность полиметилметакрилата напрямую зависит от концентрации координационных активных центров, которая, в свою очередь, регулируется температурой синтеза и соотношением концентраций реагентов. Полученные результаты развивают представления о каталитическом действии металлоценов, а также создают основу для направленного синтеза макроинициаторов и оптимизации процессов отверждения акриловых клеев.

Теоретическая и практическая значимость полученных результатов

Теоретическая значимость работы заключается:

1) в развитии теоретических представлений о каталитическом действии титаноцендихлорида в радикальной полимеризации метилметакрилата и получении первого кинетического подтверждения концепции радикально-координационной полимеризации с участием галогенсодержащих металлоценов;

2) в развитии методов решения обратных задач химической кинетики в части поиска наиболее общих решений этих задач и оценки значимости найденных кинетических параметров.

Практическая значимость работы заключается в том, что в ней установлено влияние условий радикально-координационной полимеризации метилметакрилата с участием титаноцендихлорида на макроиницирующую способность получаемого полиметилметакрилата. На основе полученных результатов возможен подбор условий синтеза полиметилметакрилата, способного выступать эффективным инициатором и загустителем акрилового клея.

Таким образом, результаты диссертации Бондаренко В.П. являются теоретически и практически значимыми для области кинетики и катализа полимеризационных процессов.

Полнота изложения основных результатов диссертации в опубликованных трудах. По материалам диссертации опубликовано 7 работ, из них 2 статьи, рекомендованные ВАК Минобрнауки РФ для размещения материалов диссертаций (1 статья индексируется в международной базе Scopus) и 5 тезисов докладов.

По диссертации возникли следующие **замечания**.

1. На мой взгляд, наличие списка сокращений облегчило бы восприятие материала диссертации.

2. В списке литературы корректнее ссылаться на авторефераты диссертаций, а не на тексты самих диссертаций.

3. На кинетических кривых, представленных на рисунках 2.1 и 2.2 (стр. 95 текста диссертации) наблюдаются расхождения в виде экспериментальных и теоретически предсказанных в ходе математического моделирования кинетических кривых при $T = 323$ К. Однако этот факт в тексте диссертации и автореферате не обсуждается.

4. Из подписей к таблицам 2.1, 2.2, 2.3, 2.4, а также из текста диссертации не ясно, сам ли автор лично проводил подготовку реагентов и синтез продуктов или систематизировал в этих таблицах литературные данные, полученные другими исследователями.

5. Не ясно, почему автор использует для описания зависимости конверсии метилметакрилата в радикально-координационной полимеризации от времени, представленной на рисунке 2.5 (б) линейную зависимость, хотя фактически экспериментальная зависимость конверсии этого мономера от времени при данном виде полимеризации корректнее представить в виде полинома.

6. Автором не объясняется отклонение последней точки на графике зависимости среднemasсовой молекулярной массы M_w от конверсии метилметакрилата, представленной на рисунке 2.6 (а) на стр. 100.

7. Как видно из рисунка 2.6 (а, б), зависимость среднечисленной и среднemasсовой молекулярных масс полиметилметакрилата от степени конверсии носит линейный характер. Не ясно, почему автор подобного рода зависимости обрабатывает по гиперболическому закону.

8. На мой взгляд, словосочетание «неединственность решения», которым оперирует автор в тексте диссертации и в автореферате, является не вполне удачным. Его корректнее было бы заменить на словосочетания «множественность решения» или «многообразие решений», «двойственность/тройственность решения» и т.д.

9. Из текста диссертации и автореферата не ясно, какие изменения были внесены в механизм радикально-координационной полимеризации метилметакрилата, предложенный в диссертационном исследовании Фризен А.К. (это ссылка 193).

10. По моему мнению, поскольку в соответствии с принципом взаимосвязи и взаимозависимости катализатора и реагентов твердые катализаторы способны менять химический состав и структуру поверхности, а значит и свои каталитические свойства, разработка универсальной кинетической схемы, позволяющей описать любую радикально-координационную полимеризацию независимо от природы мономера и катализатора будет не лучшей перспективой. На мой взгляд, гораздо перспективнее было бы сосредоточить свои дальнейшие усилия на разработке узкоспецифичных реакционных сетей, описывающих элементарные стадии полимеризации с учетом природы катализатора и мономера. Однако выбор решения о дальнейших перспективах и планах исследований остается за автором.

Высказанные замечания не влияют на положительную оценку выполненной работы и не ставят под сомнение основные выводы диссертации. Автореферат полностью отражает содержание диссертационной работы.

На основании анализа текста диссертации считаю, что в работе проанализирован и сопоставлен с экспериментальными данными большой объем теоретического материала. Тема диссертационной работы актуальна, ее выводы являются обоснованными и новыми. Представленное в диссертации исследование выполнено на высоком научном уровне. Автор в полной мере решил задачи исследования и достиг его цели. Представленные в диссертации результаты являются ценным материалом для фундаментальной и практической области металлоценового катализа и специальности 1.4.14. Кинетика и катализ в целом.

Заключение. Диссертационная работа Бондаренко В.П. является научно-квалификационной работой, в которой решена важная для кинетики и катализа задача обоснования и анализа механизма каталитического действия титаноцендихлорида в радикально-координационной полимеризации метилметакрилата на основе комплексного сопоставления результатов, полученных экспериментально, а также с использованием квантово-химических и кинетических расчетов.

Диссертационная работа отвечает требованиям п. 9 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации №842 от 24 сентября 2013 г. (в действующей редакции). Автор диссертации Бондаренко Вера Павловна заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.14. Кинетика и катализ.

Официальный оппонент:

Доктор химических наук (02.00.04 –
Физическая химия),
доцент (02.00.04 – Физическая химия),
профессор кафедры физической химии и
химической экологии
федерального государственного
бюджетного образовательного учреждения
высшего образования
«Уфимский университет науки и
технологий»
450076, г. Уфа, ул. Заки Валиди, д. 32;
8-963-906-65-67,
e-mail: khajrullinavr@uust.ru

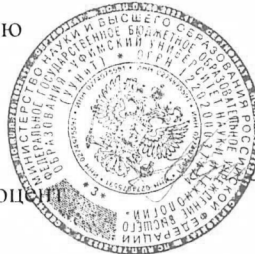
Хайруллина

Хайруллина Вероника Радиевна

27.03.2025

Подпись Хайруллиной В.Р. заверяю

Ученый секретарь
Ученого совета университета,
кандидат филологических наук, доцент



Ефименко

Ефименко Н.В.

Вход. № 05-8367
«31» 03 2025 г.
подпись *Ефименко*