



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

08.04.2025 № 68-09/304

На № _____

«УТВЕРЖДАЮ»

И.о. директора ФИЦ ХФ РАН, д.ф.-м.н.

А.В. Чертович

«04» апреля 2025 г.



ОТЗЫВ

ведущей организации на диссертацию Осипова Андрея Анатольевича на тему
**«Кинетика радикальной полимеризации метилметакрилата
с участием цирконоценодихлорида»,**
представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук
по специальности 1.4.14. Кинетика и катализ

Актуальность темы

Металлоценовый катализ нашел широкое применение в синтезе полиолефинов. Достоинствами металлоценов является их высокая активность и моноцентровость, делающая процесс синтеза более контролируемым. Благодаря значимости металлоценов для промышленного синтеза полимеров исследования металлоценового катализа остаются актуальными и по сей день. Одно из таких исследований выполнено в Уфимском Институте химии УФИЦ РАН под руководством академика Ю.Б. Монакова. В рамках него металлоценовые катализаторы испытали в нестандартной роли — для ускорения не ионно-координационной, а радикальной полимеризации метилметакрилата, стирола и некоторых других мономеров, полимеризуемых по радикальному механизму. Экспериментально было установлено влияние металлоценов на скорость полимеризации, стереорегулярность, молекулярную массу и макроиницирующую способность полимеров. Полученные результаты по кинетике и механизму полимеризации согласуются с теорией радикальной полимеризации. Возникла необходимость построения теории, способной без внутренних противоречий объяснить все установленные закономерности. А.К. Фризен на основе

квантово-химических расчетов показала, что механизм каталитического действия металлоценов в радикальной полимеризации включает в себя катализ распада инициатора, катализ обратимой деактивации радикально растущих цепей и активацию координационного роста цепи. Исходя из этого, рассматриваемую полимеризацию назвали радикально-координационной полимеризацией. Концепция радикально-координационной полимеризации получила развитие в работах Н.В. Улитина и его учеников. Ими были созданы кинетические модели радикальной полимеризации и блок-сополимеризации метилметакрилата и стирола с участием ферроцена. Выбор ферроцена как первого объекта для кинетических исследований был оправдан тем, что этот металлоцен обладает наиболее простым механизмом каталитического действия среди исследованных А.К. Фризен. Кинетические закономерности радикальной полимеризации с участием галогенсодержащих металлоценов остались еще теоретически не интерпретированы, а значит, задача создания целостной картины о механизме каталитического действия металлоценов в радикальной полимеризации по-прежнему остается актуальной. Диссертационная работа А.А. Осипова направлена на решение этой **актуальной задачи**. В этой работе кинетическое моделирование радикально-координационной полимеризации распространяется на новый объект исследования – радикальную полимеризацию метилметакрилата с участием цирконоцендихлорида. Практическая сторона выбора мономера – метилметакрилата – объясняется тем, что рассматриваемый процесс может использоваться для отверждения акрилового клея, востребованного в различных областях промышленности. Выбор металлоцена – цирконоцендихлорида – объясняется тем, что он проявляет высокую активность в промышленных процессах ионно-координационной полимеризации и его добавление в процесс радикальной полимеризации метилметакрилата увеличивает синдиотактичность полиметилметакрилата. Это способствует росту температуры стеклования полиметилметакрилата и увеличению температурного диапазона его эксплуатации.

Структура и содержание диссертации

Диссертация состоит из введения, трех глав, заключения и списка литературы. Работа изложена на 258 страницах, содержит 58 рисунков, 5 таблиц, 362 ссылки на литературные источники.

Во введении обоснована актуальность темы исследования, кратко описана степень ее разработанности, приведены формулировки цели и задач исследования, указаны его новизна, теоретическая и практическая значимость, подробно описаны методология и методы исследования,

сформулированы положения, выносимые на защиту, приведены сведения о достоверности результатов, личном вкладе автора, обосновано соответствие исследования специальности 1.4.14. Кинетика и катализ, перечислены научные конференции и научные публикации, где результаты исследования были представлены, приведены сведения о структуре и объеме работы.

Первая глава является **обзором литературы**, в котором систематизированы теоретические представления о механизмах свободнорадикальной полимеризации и радикальной полимеризации с обратимой деактивацией цепи и химических соединениях, которые катализируют отдельные реакции в этих механизмах. В завершении главы 1 кратко систематизирована информация о радикальной полимеризации с участием металлоценов, накопленная к настоящему времени в результате экспериментальных кинетических исследований, квантово-химического и кинетического моделирования. Первая глава заканчивается постановкой цели и задач диссертации.

Во второй главе представлено обоснование механизма каталитического действия цирконоцендихлорида в радикальной полимеризации метилметакрилата, в рамках кинетического моделирования. Алгоритм обоснования этого механизма характеризуется комплексным использованием теоретических и экспериментальных методов. Механизм, который обосновывается, сформулирован ранее А.К. Фризен на основании квантово-химических расчетов. Ключевые реакции механизма – это взаимодействие цирконоцендихлорида с инициатором, ускоряющее распад инициатора, и взаимодействие цирконоцендихлорида с радикально растущими цепями, приводящее к образованию координационных активных центров двух типов и координационному росту цепи на них. Обоснование механизма осуществлялась путем построения кинетической модели радикальной полимеризации метилметакрилата с участием цирконоцендихлорида. Основной задачей данной модели было обеспечение удовлетворительного уровня согласования между расчетными и экспериментальными данными: временными зависимостями конверсии метилметакрилата, конверсионными зависимостями молекулярных масс полиметилметакрилата и значениями его синдиотактичности.

Для записи уравнений кинетической модели использовался метод производящих функций, который позволил описать кинетику полимеризации с учетом динамики изменения среднечисленной и среднемассовой молекулярных масс полиметилметакрилата. В данной работе это было важно не только для прогноза молекулярно-массовых характеристик, но и для точного расчета влияния гель-эффекта на скорость полимеризации.

Константы скоростей реакций между двумя высокомолекулярными компонентами реакционной системы, которые снижаются под действием гель-эффекта, записывались по уравнению, учитывающему снижение трансляционной и сегментальной подвижности полимерных цепей при увеличении их молекулярной массы и вязкости реакционной системы.

Температурные зависимости констант скоростей реакций определялись в результате решения обратной кинетической задачи. Для ее решения использовались экспериментальные данные, характеризующие различные аспекты исследуемого процесса. Во-первых, использовались временные зависимости конверсии метилметакрилата, полученные методом дилатометрии. Этот метод является классическим для определения скорости полимеризации и широко применяется в исследованиях ее кинетики. Во-вторых, использовались конверсионные зависимости средних молекулярных масс полиметилметакрилата, определенные методом гель-проникающей хроматографии. Эти данные несут в себе важную информацию о соотношении констант скоростей роста цепи и ограничения роста цепи. В-третьих, использовались данные о доле синдиотактических триад в составе полиметилметакрилата, определенные методами ^1H и ^{13}C ЯМР спектроскопии. Поскольку влияние металлоценов на синдиотактичность полиметилметакрилата является уникальной чертой радикально-координационной полимеризации, использование этих данных играло важную роль в установлении соотношения между скоростями реакций радикального и координационного роста цепи. Эти экспериментальные данные были предоставлены лабораторией полимерной химии Уфимского института химии Уфимского федерального исследовательского центра РАН. В результате решения обратной кинетической задачи найдены температурные зависимости констант скоростей реакций механизма каталитического действия цирконоцендихлорида, записанные по уравнению Аррениуса. Построенная кинетическая модель описала использованные для решения обратной кинетической задачи экспериментальные данные в пределах их экспериментальной погрешности. Таким образом, было показано, что механизм каталитического действия цирконоцендихлорида, заложенный в кинетическую модель, обоснован не только из квантово-химических расчетов, но и из кинетических расчетов, согласующихся с экспериментальными данными. Такой подход, сочетающий в себе различные экспериментальные и теоретические методы, обеспечивает **высокую степень достоверности полученных результатов** и позволяет минимизировать систематические ошибки, которые могут возникнуть при изолированном применении только одного из этих методов. Кинетическое

обоснование механизма каталитического действия цирконоцендихлорида в радикальной полимеризации метилметакрилата является пунктом **научной новизны диссертации**.

После решения обратной кинетической задачи были рассчитаны интервалы неопределенности всех ее параметров – предэкспоненциальных множителей констант скоростей и энергий активации реакций. То есть был найден не один набор этих параметров, позволяющий кинетической модели описать экспериментальные данные, а диапазоны этих параметров. Анализ ширины этих диапазонов позволил диссертанту вычлнить наиболее значимые реакции механизма каталитического действия цирконоцендихлорида. Например, удалось установить, что в формировании координационных активных центров не участвуют аддукты цирконоцендихлорида с радикально растущими цепями, в которых атом циркония имеет более 4-х лигандов.

В третьей главе представлен анализ кинетических закономерностей радикальной полимеризации метилметакрилата с участием цирконоцендихлорида, полученных с помощью модели, а именно:

1) закономерностей влияния температуры полимеризации и отношения начальной концентрации цирконоцендихлорида к начальной концентрации инициатора на скорость полимеризации и молекулярно-массовые характеристики полиметилметакрилата;

2) закономерностей влияния конверсии метилметакрилата на функционирование радикальных и координационных активных центров в радикальной полимеризации метилметакрилата с участием цирконоцендихлорида;

3) закономерностей влияния температуры полимеризации и условий синтеза макроинициатора на скорость полимеризации метилметакрилата с участием полиметилметакрилатного макроинициатора и синдиотактичность получаемого полиметилметакрилата.

В расчетах рассмотрены инициаторы пероксидного типа (пероксид бензоила) инициаторы гидропероксидного типа (гидропероксид этилбензола и аддукт гидропероксида этилбензола с 2-этилгексаноатом кадмия). Полученные кинетические закономерности обладают **практической значимостью**, так как на их основе сформулированы практические рекомендации по выбору оптимальной рецептуры акрилового клея и условий его отверждения. Показано, что для высокой скорости отверждения такого клея необходимы высокая температура, высокое отношение начальной концентрации цирконоцендихлорида к начальной концентрации инициатора, и наиболее быстро распадающийся инициатор – аддукт гидропероксида

этилбензола с 2-этилгексаноатом кадмия. В то же время для придания полиметилметакрилату высокой молекулярной массы и синдиотактичности необходимо отверждать клей при низкой температуре и низком отношении начальной концентрации цирконоцендихлорида к начальной концентрации инициатора под действием наиболее медленно распадающегося инициатора – гидропероксида этилбензола.

В заключении диссертации сформулированы положения, отражающие ее содержание и на количественном уровне дающие ответы на поставленные задачи.

Новизна исследования

Впервые получено кинетическое обоснование механизма каталитического действия цирконоцендихлорида в радикальной полимеризации метилметакрилата – на основе гипотетического механизма каталитического действия цирконоцендихлорида построена кинетическая модель и продемонстрировано удовлетворительное согласование расчетных данных, полученных с ее помощью, с экспериментальными данными о кинетике процесса.

С применением кинетической модели осуществлен анализ кинетических закономерностей радикальной полимеризации метилметакрилата с участием цирконоцендихлорида. Установлено влияние температуры полимеризации, отношения концентрации цирконоцендихлорида к концентрации инициаторов (пероксида бензоила, гидропероксида этилбензола и аддукта гидропероксида этилбензола с 2-этилгексаноатом кадмия) на скорость полимеризации, молекулярные характеристики и макроиницирующую способность полиметилметакрилата. Этот анализ позволил впервые теоретически интерпретировать данные закономерности с позиций каталитического действия цирконоцендихлорида на реакции радикального и координационного роста цепи в рассматриваемом процессе, а также с позиций влияния на это каталитическое действие условий полимеризации.

По результатам проведенного анализа был впервые выявлен сложный механизм функционирования координационных активных центров 2-х типов, названный металлоорганически-опосредованной радикально-координационной полимеризацией. Согласно этому механизму, радикально растущие цепи (радикальные активные центры) и координационные активные центры могут взаимно деактивировать друг друга за счет обратимой рекомбинации между собой. То есть фактически координационные активные центры могут выступать в роли контролирующих агентов металлоорганически-опосредованной радикальной

полимеризации (от англ. Organometallic Mediated Radical Polymerization, или OMRP). Рассмотрено влияние условий полимеризации на стабильность этих спящих форм одновременно и радикальных, и координационных активных центров. Установлено, что спящие формы активных центров теряют стабильность и превращаются в их активные формы при увеличении конверсии метилметакрилата и уменьшении концентрации радикально растущих цепей. Показано, что эти спящие формы присутствуют в составе полиметилметакрилатного макроинициатора и генерируют при макроинициировании радикально растущие цепи, что служит причиной снижения синдиотактичности получаемого полиметилметакрилата.

Значимость результатов для развития кинетики и катализа процессов полимеризации заключается:

1) в кинетическом обосновании механизма взаимодействия цирконоцендихлорида с метилметакрилатом, пероксидными и гидропероксидными инициаторами и радикально растущими цепями в процессе радикальной полимеризации метилметакрилата, что позволяет сформировать более целостную картину о механизмах каталитического действия металлоценов в радикальной полимеризации с их участием и обобщить кинетическую теорию радикально-координационной полимеризации на более широкий круг объектов;

2) в детальном анализе закономерностей формирования и функционирования активных центров в радикальной полимеризации с участием галогенсодержащих металлоценов и выявлении механизма взаимодействия между радикальными и координационными активными центрами, названного металлоорганически-опосредованной радикально-координационной полимеризацией.

3) разработке принципов направленного синтеза полиметилметакрилата с требуемыми молекулярными массами и стереорегулярностью для различных областей его применения.

Рекомендации по использованию результатов и выводов диссертации

Результаты диссертации могут использоваться в преподавании курсов кинетики и катализа и кинетического моделирования при обучении бакалавров, специалистов, магистров и аспирантов в Московском государственном университете им. М.В. Ломоносова, Санкт-Петербургском государственном университете, Нижегородском государственном университете им. Н.И. Лобачевского, Российском химико-технологическом университете имени Д.И. Менделеева, Уфимском университете науки и

технологий, Казанском национальном исследовательском технологическом университете. Кроме того, результаты и выводы диссертации представляют интерес для Федерального исследовательского центра химической физики им. Н.Н. Семенова РАН, Федерального исследовательского центра проблем химической физики и медицинской химии РАН, Института синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН, Федерального исследовательского центра «Института катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения РАН», в которых занимаются экспериментальными и теоретическими исследованиями кинетики процессов радикальной и каталитической полимеризации.

Также результаты и выводы диссертации в части разработки принципов направленного синтеза полиметилметакрилата с требуемыми молекулярными массами и стереорегулярностью для различных областей его применения представляют интерес для промышленных организаций: ПАО «Сибур холдинг», ПАО «Лукойл», ПАО «Газпром».

Обоснованность и достоверность научных положений и результатов работы

Обоснованность и достоверность научных положений и результатов диссертационного исследования обусловлена применением для достижения цели работы комплексного подхода, сочетающего в себе как теоретические, так и экспериментальные методы. В рамках этого подхода:

- 1) заранее и четко была сформулирована гипотеза о механизме каталитического действия цирконоценодихлорида (она основана на результатах независимого квантово-химического исследования);
- 2) проведена верификация этой гипотезы на основе нескольких типов независимых экспериментальных данных, полученных с применением современных методов экспериментального анализа;
- 3) оценено качество построенной кинетической модели путем сравнения результатов расчета с экспериментальными данными и расчета интервалов неопределенности параметров модели.

Публикации и апробация результатов

По теме исследования диссертантом опубликованы 3 статьи в рецензируемых научных журналах Industrial & Engineering Chemistry Research (журнал входит в 1-ый квартиль баз Scopus и Web of Science), Вестник Технологического университета (входит в категорию K2 журналов перечня ВАК) и Клеи. Герметики. Технологии и 5 тезисов докладов в сборниках материалов международных и всероссийских научных конференций.

По работе следует сделать ряд замечаний:

1) Автор правильно замечает, что задача получения констант скоростей реакций из молекулярных характеристик результирующего полимера математически некорректна. По этой причине представляется важным использование для ее решения максимально широкого дополнительного и ортогонального набора экспериментальных данных, например параметров асимметрии молекулярно - массового распределения M_z , концентрации различных концевых групп, получающихся в результате реакций обрыва и инициации цепи. Это позволило бы более точно определить вклад разных каналов полимеризации, а, возможно, и изменить значимость тех или иных процессов в системе кинетических уравнений. Даже при отсутствии экспериментальных данных, расчет этих параметров, в качестве предсказательной возможности кинетической схемы, и сравнение их с хорошо известной и изученной схемой стандартной радикальной полимеризации ММА, мог бы помочь как в планировании новых экспериментов, так в более полной обработке существующих экспериментальных данных.

2) Существенный вклад в кинетическую схему, предлагаемую автором, вносят результаты квантово-химических расчетов, дающие множество гипотетических путей образования промежуточных продуктов, участвующих в процессе полимеризации. При этом роль тех или иных каналов и их значимость оцениваются по конечным характеристикам результирующего полимера. Поскольку взаимодействие реагентов в реакциях локально, было бы правильным в дополнение рассмотреть реакции этих компонентов с растущими цепями с малой степенью полимеризации, чтобы на низкомолекулярном уровне подтвердить значимость тех или иных каналов, скорости соответствующих реакций, и сопоставить их с результатами расчетов по кинетической схеме.

3) Расчет кинетической схемы предполагается в массе мономера. При этом никак не учитывается изменение реологических свойств среды в процессе полимеризации и связанные с этим изменения в диффузии компонентов, ограничениями в доступности мономеров. Эти процессы могут привести к заметным изменениям в молекулярных характеристиках результирующего полимера, а также к изменению значимости разных каналов полимеризации.

4) Методика определения значимости отдельных реакций механизма каталитического действия цирконоцендихлорида основана на сравнении ошибки фитинга экспериментальных данных детальной математической моделью при варьировании всех кинетических констант (предэкспонент и энергий активации), относящихся к блоку цирконоцендихлорида, с ошибкой

эксперимента. Ошибка эксперимента по различным наблюдаемым величинам составляет от 2.5% до 33%, соответствующая ошибка фитинга – от 2% до 27%. Таким образом, все главные результаты – “значимость реакций” и основной маршрут реакции – являются функцией обобщённой экспериментальной ошибки. Как изменятся выводы работы при изменении ошибки эксперимента – например, если эксперимент станет точнее в 10 раз?

5) Можно ли решить вышеуказанную задачу (определение значимости реакций и основного маршрута), исследуя свойства построенной математической модели как отдельного объекта, полностью исключив экспериментальную ошибку из рассмотрения? Например, если эксперимент когда-нибудь станет “абсолютно” точным.

6) Чем объясняется максимум на зависимости доли синдиотактических триад от конверсии мономера для некоторых иницирующих систем (рис. 58)? Означает ли наличие такого максимума существование степени конверсии, предпочтительной для получения полимеров с необходимой стереорегулярностью?

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

Заключение

Диссертация является самостоятельно выполненной, завершённой научно-квалификационной работой, в которой содержится решение научной задачи кинетического обоснования и анализа механизма каталитического действия цирконоцендихлорида на реакции радикального и координационного роста цепи в радикальной полимеризации метилметакрилата и установления влияния начальных условий этого процесса на скорость полимеризации, молекулярные характеристики полиметилметакрилата и его макроиницирующую способность. Решение этой задачи важно для развития научной области кинетики и катализа химических процессов, представленной пунктом 2 в части «Установление механизма действия катализаторов. Изучение элементарных стадий и кинетических закономерностей протекания гомогенных... каталитических превращений. Исследование природы каталитического действия и промежуточных соединений реагентов с катализатором с использованием химических, физических... и других методов исследования.», пунктом 3 в части «Усовершенствование существующих катализаторов для проведения новых химических реакций, ускорения известных реакций» и пунктом 6 в

части «Математическое моделирование и оптимизация каталитических процессов» в паспорте специальности 1.4.14. Кинетика и катализ.

Отраженные в заключении выводы соответствуют защищаемым научным положениям, автореферат и опубликованные работы в полной мере отражают основное содержание диссертации. Защищаемые научные положения диссертации и ее выводы полностью обоснованы и достоверны. В оформлении диссертации и автореферата соблюдены требования 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 – Осипов Андрей Анатольевич – заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.14. Кинетика и катализ.

Отзыв подготовил:

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

/ Л.А. Новокшенова /

Диссертационная работа А.А. Осипова 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

Подпись Л.А. Новокшеновой заверяю.

Ученый секретарь ФИЦ ХФ РАН, к.ф.-м.н.

М.Г. Михалева

Вход. № 05-8373
« 09 » 04 2025 г.
подпись

