

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу
Осипова Андрея Анатольевича на тему «Кинетика радикальной полимеризации
метилметакрилата с участием цирконоцендихлорида», представленную на
соискание ученой степени кандидата химических наук
по специальности 1.4.14. Кинетика и катализ

Радикальная полимеризация – наиболее распространенный метод получения полиметилметакрилата, полимера, востребованного промышленностью в основном в роли прозрачного конструкционного материала. Стереорегулярность полиметилметакрилата оказывает сильное влияние на его эксплуатационные характеристики, но радикальная полимеризация не позволяет ее контролировать. Потенциально метод контроля стереорегулярности может быть основан на возбуждении в радикальной полимеризации метилметакрилата второго, координационного, канала роста цепи. Эта идея нашла экспериментальное подтверждение в радикальной полимеризации метилметакрилата с участием металлоценов. Однако наличие двух разных механизмов роста цепи и синергетический эффект между ними существенно усложняют кинетику радикальной полимеризации метилметакрилата. Поэтому влияние условий этой полимеризации на кинетические закономерности синтеза полиметилметакрилата, его молекулярные и эксплуатационные характеристики в общем случае еще не могут быть спрогнозированы. Продвинуться в этом вопросе существенно удалось только для радикальной полимеризации метилметакрилата с участием ферроцена с помощью кинетической модели этого процесса, детально учитывающей реакции механизма каталитического действия ферроцена. Логика исследований подсказывает, что данные кинетические модели должны быть построены для радикальной полимеризации с участием и других металлоценов, и картина их каталитического действия стала бы полной, а выбор металлоцена, наиболее эффективного с точки зрения контроля стереорегулярности полиметилметакрилата, можно было бы совершить обосновано. Построению такой кинетической модели для радикальной полимеризации метилметакрилата с участием цирконоцендихлорида и анализу механизма каталитического действия цирконоцендихлорида в данном процессе посвящено диссертационное

исследование Осипова А.А., что говорит об **актуальности выбранной им темы исследования**.

Диссертационная работа изложена на 258 страницах, содержит 58 рисунков и 5 таблиц, состоит из введения, 3 глав, заключения и списка литературы (362 наименования).

Во введении поставлены цель и задачи работы, отмечена научная новизна, теоретическая и практическая значимость проведенного исследования, описаны методы, использованные для достижения поставленных задач, указаны положения диссертации, выносимые на защиту, приведено обоснование достоверности этих положений, отмечен личный вклад автора, показано, в каких пунктах результаты работы соответствуют паспорту специальности, приведены сведения о структуре работы, ее апробации и публикациях по теме диссертации.

Глава 1 (Механизмы катализа и ингибирования радикальной полимеризации) посвящена обзору литературы. Материал, представленный в главе 1, используется автором для обоснования выдвинутой гипотезы о механизме каталитического действия цирконоцендихлорида. В пункте 1.1 рассмотрен механизм и кинетические особенности свободнорадикальной полимеризации. Информация из этого пункта дает представление о том, как исходный процесс радикальной полимеризации метилметакрилата протекает без участия цирконоцендихлорида. В пункте 1.2 рассмотрены кинетические эффекты, которые необходимо учесть при построении кинетической модели радикальной полимеризации – гель-эффект и эффект клетки. Информация из этого пункта используется автором, чтобы сделать результаты кинетического моделирования достоверными. В пункте 1.3 рассмотрены механизмы радикальной полимеризации с обратимой деактивацией цепи, то есть представлена информация о том, каким образом различные соединения (в том числе металлоорганические) катализируют или ингибируют отдельные реакции радикальной полимеризации. По результатам проведенного анализа делается вывод о том, какие из рассмотренных реакций могут протекать в радикальной полимеризации с участием цирконоцендихлорида.

Глава 2 (Обоснование механизма каталитического действия цирконоцендихлорида в радикальной полимеризации метилметакрилата в рамках кинетического моделирования) посвящена решению задачи 1 диссертации. В этой главе представлено построение кинетической модели радикальной полимеризации метилметакрилата с участием

цирконоцендихлорида, продемонстрирована достоверность прогноза кинетических закономерностей рассматриваемого процесса при помощи этой модели. Проведена оценка чувствительности кинетической модели к изменению ее параметров – предэкспоненциальных множителей констант скоростей реакций и энергий активации реакций. Значения этих параметров были установлены в результате минимизации функционала расхождения между расчетными и экспериментальными данными о рассматриваемом процессе с применением метода оптимизации Хука-Дживса. Два ключевых результата этой главы: 1) погрешность описания экспериментальных данных кинетической моделью оказалась меньше погрешности эксперимента; это значит, что механизм каталитического действия цирконоцендихлорида, заложенный в модель, является кинетически обоснованным; 2) анализ чувствительности показал, что из 42 реакций механизма каталитического действия цирконоцендихлорида значимы только 19. К значимым реакциям этого механизма относятся: взаимодействие цирконоцендихлорида с инициатором (ускоряющее распад инициатора); образование неактивного комплекса цирконоцендихлорида с метилметакрилатом; взаимодействие цирконоцендихлорида с радикально растущими цепями, приводящее к образованию координационных активных центров двух типов (по пути с наименьшими стерическими затруднениями) и координационному росту цепи на них; распад цирконоцендихлорида с образованием свободных радикалов (при фотоинициировании). Эти результаты получены **впервые**.

Глава 3 (Кинетические закономерности радикальной полимеризации метилметакрилата с участием цирконоцендихлорида) посвящена кинетическому анализу радикальной полимеризации с участием цирконоцендихлорида, который позволяет выполнить построенная кинетическая модель. В пунктах 3.1 и 3.2 рассматривается влияние условий радикальной полимеризации метилметакрилата с участием цирконоцендихлорида на скорость полимеризации и молекулярно-массовые характеристики полиметилметакрилата, а также функционирование радикальных и координационных активных центров в этом процессе. В пункте 3.3 рассматривается влияние условий радикальной полимеризации метилметакрилата с участием полиметилметакрилатного макроинициатора на скорость полимеризации и синдиотактичность полиметилметакрилата. Результаты вычислительных экспериментов **впервые** позволили выявить особый режим функционирования активных центров,

формируемых в реакционной системе *in situ* под действием цирконоцендихлорида. Установленному механизму было дано название Organometallic Mediated Radical-Coordination Polymerization. Он является разновидностью механизма Organometallic Mediated Radical Polymerization, в котором соединения, обратимо деактивирующие рост радикально растущих цепей, выступают по совместительству координационными активными центрами. Кроме того, по результатам вычислительных экспериментов **впервые** были установлены условия, обеспечивающие либо максимальную скорость полимеризации метилметакрилата с участием цирконоцендихлорида или полиметилметакрилатного макроинициатора, либо максимальную синдиотактичность получаемого при этом полиметилметакрилата.

Выводы по диссертационной работе приведены в **Заключении**. Выводы соответствуют результатам расчетов, проведенных с применением кинетической модели. В **Заключении** также приведены перспективы продолжения исследования. **Достоверность результатов, научных положений и выводов диссертации подтверждается** согласованием данных, рассчитанных по кинетической модели, с экспериментальными данными (временными зависимостями конверсии метилметакрилата, конверсионными зависимостями молекулярных масс полиметилметакрилата, значениями его синдиотактичности) и согласованием кинетической схемы, заложенной в модель, с механизмом каталитического действия цирконоцендихлорида, предложенным по результатам квантово-химических расчетов.

Общее впечатление от диссертации Осипова А.А. положительное. Цель работы корректно поставлена, ее достижение грамотно разбито на задачи. Описание решения задач изложено в диссертации в их естественной последовательности, все ключевые результаты, отражающие научную новизну и значимость работы, достаточно подробно обсуждаются в главах 2 и 3, приведены в заключении к главам и в заключении ко всей диссертации. Таким образом, диссертация хорошо структурирована и обладает внутренним единством.

Научную новизну работы формируют ее положения, обоснованные в ходе проведенного кинетического анализа, состоящего из 3-х частей.

1. Установление кинетической обоснованности механизма каталитического действия цирконоцендихлорида в полимеризации метилметакрилата в результате решения обратной кинетической задачи. Установление ключевых реакций механизма каталитического действия

цирконоцендихлорида в полимеризации метилметакрилата в результате анализа чувствительности кинетической модели к изменению ее параметров. Этот анализ соответствует задаче 1 диссертации и представлен в главе 2.

2. Анализ влияния условий процесса на его внешние проявления, которые можно установить экспериментально (скорость полимеризации и молекулярные характеристики полиметилметакрилата). Этот анализ соответствует задачам 2 и 4 диссертации и представлен в п. 3.1 и п. 3.3.

3. Анализ внутренних закономерностей процесса, которые трудно установить экспериментально (временная динамика концентраций радикальных и координационных активных центров). Этот анализ соответствует задаче 3 диссертации и представлен в п. 3.2.

То есть научная новизна полностью отвечает на вопросы, заданные целью и задачами диссертации.

Результаты исследования, полученные в рамках кинетического анализа, развивают представления о детальной кинетике радикальной полимеризации метилметакрилата с участием цирконоцендихлорида и механизме каталитического действия цирконоцендихлорида на формирование и функционирование радикальных и координационных активных центров в данном процессе (это **теоретическая значимость работы**) и могут выступать в качестве фундаментальной информации при разработке технологий синтеза полиметилметакрилата с участием цирконоцендихлорида, позволяющих контролировать его стереорегулярность (это **практическая значимость работы**).

Диссертация по своей актуальности, научной новизне, теоретической и практической значимости, методам решения поставленных задач, полученным результатам, научным положениям соответствует п. 2 (Установление механизма действия катализаторов. Изучение элементарных стадий и кинетических закономерностей протекания гомогенных... каталитических превращений.), п. 3 (Усовершенствование существующих катализаторов для проведения новых химических реакций, ускорения известных реакций) и п. 6 (Математическое моделирование и оптимизация каталитических процессов) паспорта специальности 1.4.14. Кинетика и катализ.

Результаты работы обсуждались на всероссийских и международных научных конференциях в Екатеринбурге, Казани, Уфе и Стерлитамаке. Всего по теме диссертации опубликовано 5 тезисов докладов. Результаты работы

представлены в 3 статьях в рецензируемых журналах Industrial & Engineering Chemistry Research, Вестник Технологического университета и Клеи. Герметики. Технологии. Публикации полностью передают содержание работы. Автореферат полностью соответствует содержанию диссертации и детально отражает этапы исследования. Диссертация и автореферат оформлены по ГОСТ Р 7.0.11-2011. Диссертационное исследование выполнено автором самостоятельно, начиная от сбора и анализа данных, приведенных в источниках, и заканчивая реализацией решения поставленных задач, анализом полученных результатов и формулированием выводов по работе.

По диссертации возникли **следующие вопросы и замечания.**

1. Чем обусловлен выбор цирконоцендихлорида в качестве катализатора?
2. Чем принципиально отличается механизм каталитического действия цирконоцендихлорида, кинетически обоснованный в диссертации, от механизма, предложенного по результатам квантово-химических расчетов?
3. На сколько порядков отличаются скорости значимых и незначимых реакций?
4. Почему оценка значимости реакций осуществлялась через расчет интервала неопределенности по предэкспоненциальному множителю константы скорости реакции, а не по энергии активации реакции?
5. Теряется ли контролируемость процесса, когда «просыпаются» спящие формы активных центров?
6. Какие допущения (неучтенные факторы) присутствуют в механизме, кинетически обоснованном в диссертации?
7. Какие максимальные значения средних молекулярных масс можно ожидать у полиметилметакрилата при его получении с участием цирконоцендихлорида?
8. Остаются ли инициатор и катализатор в реакционной системе после завершения процесса? Если остаются, то, в каком виде?
9. Чем отличаются механизмы инициирования у макроинициатора и инициатора?

Заключение

Диссертационная работа является научно-квалификационной работой, в которой решена важная для развития кинетики каталитической полимеризации задача детального кинетического анализа радикальной полимеризации метилметакрилата с участием цирконоцендихлорида – кинетического анализа,

включающего установление кинетической обоснованности механизма каталитического действия цирконоцендихлорида, выделение в этом механизме ключевых (значимых) стадий, а также установление влияния условий полимеризации на ее кинетические закономерности. Диссертационная работа отвечает требованиям п. 9 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации №842 от 24 сентября 2013 г. Автор работы, Осипов Андрей Анатольевич, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.14. Кинетика и катализ.

Официальный оппонент:

кандидат химических наук
(специальность 1.4.14. (02.00.15) Кинетика и катализ),
старший научный сотрудник НИЛ 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),
тел.: 8-917-265-98-52,
e-mail: ger-avg91@mail.ru

8.04.2025

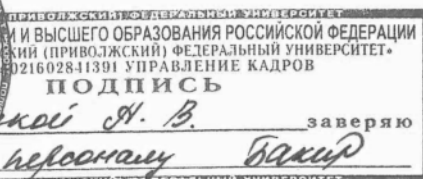


Борецкая Августина Вадимовна

Подпись Борецкой Августины Вадимовны заверяю

Вход. № 05-8372
« 08 » 04 20 25 г

подпись



5

Бакиров Д.Р.