

ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

на диссертацию Осипова Андрея Анатольевича

«Кинетика радикальной полимеризации метилметакрилата с участием цирконоцендихлорида» на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.14. Кинетика и катализ

1. Актуальность темы диссертационного исследования

Кинетика синтеза полимеров определяет их молекулярные характеристики и в конечном итоге их свойства. Следовательно, контроль этой кинетики важен с точки зрения придания полимерам требуемых свойств. Для реализации подобного контроля процессы синтеза полимеров стараются сделать как можно более устойчивыми и предсказуемыми, что целесообразно также исходя из требований безопасности. Поэтому исследования, направленные на создание технологий, позволяющих контролировать кинетику синтеза полимеров, их молекулярную массу и стереоизомерный состав, являются актуальными. Таким исследованиям посвящена диссертация Осипова А.А. В ней рассматривается процесс радикальной полимеризации метилметакрилата. Отличительной особенностью этого процесса является то, что он протекает с участием металлоцена (цирконоцендихлорида). Классическое каталитическое действие металлоценов заключается в активации полимеризации по координационному механизму. Однако во множестве экспериментальных исследований продемонстрировано, что применение металлоценов позволяет контролировать также все аспекты радикальной полимеризации, то есть воздействовать на ее кинетику (подавлять гель-эффект), молекулярные массы полиметилметакрилата и, самое главное, увеличивать долю синдиотактических триад в его составе. Последнее недостижимо при применении обычных контролирующих агентов радикальной полимеризации. Очевидно, что все это связано со сложным механизмом каталитического действия цирконоцендихлорида как на стадию радикального, так и на стадию координационного роста цепи в рассматриваемом процессе. Из-за сложности этого механизма нет уверенности в том, что кинетика радикальной полимеризации метилметакрилата с участием цирконоцендихлорида может быть спрогнозирована на основе простой аппроксимации экспериментальных данных. Очевидно, что оптимизация технологий на базе рассматриваемого процесса требует создания кинетической модели. Поиск достоверного механизма каталитического действия цирконоцендихлорида, на который данная модель будет опираться, является ключевым и наиболее сложным этапом ее создания. Успешное создание такой модели позволит усовершенствовать широкий спектр технологий получения полимерных материалов (органических стекол, искусственных камней, акриловых клеев) на базе радикальной полимеризации метилметакрилата. В связи с этим теоретическое описание кинетики радикальной полимеризации метилметакрилата с участием цирконоцендихлорида и анализ механизма каталитического действия цирконоцендихлорида на реакции радикального и координационного роста цепи в

этом процессе являются *актуальными научными задачами*. Решение этих задач являлось целью диссертации Осипова А.А.

2. Новизна диссертационного исследования и полученных результатов

Для достижения поставленной цели в диссертации решено 4 задачи.

Первая задача заключалась в обосновании механизма каталитического действия цирконоцендихлорида в радикальной полимеризации метилметакрилата в рамках кинетического моделирования и установлении наиболее значимых реакций этого механизма. Следует отметить, что механизм, заложенный в кинетическую модель, не был впервые сформулирован самим диссертантом. Однако это скорее достоинство данной работы, поскольку для моделирования использовался гипотетический механизм каталитического действия цирконоцендихлорида, подтверждающийся квантово-химическими расчетами независимого исследователя (Фризен А.К.). В данной работе этот механизм *впервые* получил кинетическое обоснование, то есть *впервые* было показано, что кинетическая модель, построенная на основе данного механизма, описывает экспериментальные данные о кинетике рассматриваемого процесса в пределах экспериментальной погрешности. Кинетическое моделирование позволило проанализировать механизм каталитического действия цирконоцендихлорида не только термодинамически, но и кинетически, то есть с учетом реального соотношения концентраций реагентов каждой элементарной реакции. По результатам кинетического анализа *впервые* показано, какие реакции механизма являются кинетически значимыми, то есть протекают с достаточно высокими скоростями, изменение которых заметно отражается на кинетике полимеризации, и какими реакциями с этой точки зрения можно пренебречь.

При решении остальных трех задач диссертации Осиповым А.А. *впервые* теоретически описана связь «условия полимеризации – кинетические закономерности формирования и функционирования радикальных и координационных активных центров – скорость полимеризации и молекулярные характеристики полиметилметакрилата» применительно к двум процессам. Процесс №1 – радикальная полимеризация метилметакрилата с участием цирконоцендихлорида (этому процессу посвящено решение второй и третьей задач диссертации). Процесс №2 – радикальная полимеризация метилметакрилата с участием полиметилметакрилатного макроинициатора, полученного в процессе №1 (этому процессу посвящено решение четвертой задачи диссертации).

Отдельно отмечу еще два факта, подчеркивающих новизну этого диссертационного исследования. Во-первых, Осиповым А.А. *впервые* в дискурс радикальной полимеризации с участием металлоценов введено понятие спящих форм координационных активных центров. *Впервые* в результате кинетического анализа продемонстрировано, что и в процессе №1, и в процессе №2 концентрации координационных активных центров находятся в состоянии динамического равновесия с концентрациями их спящих форм. Это динамическое равновесие смещается в ходе полимеризации и при изменении ее условий, что отражается на скорости полимеризации и молекулярных характеристиках полиметилметакрилата, в первую очередь его синдиотактичности.

Во-вторых, ранее моделировалась кинетика радикальной полимеризации метилметакрилата с участием металлоцена только одного типа – ферроцена. Кинетика радикальной полимеризации метилметакрилата с участием галоген-содержащего металлоцена, молекулярные массы и синдиотактичность получаемого при этом полиметилметакрилата теоретически описаны *впервые*.

По совокупности отмеченной научной новизны диссертационное исследование Осипова А.А. вносит ощутимый вклад в теоретические представления о кинетике радикальной полимеризации с участием металлоценов и механизме каталитического действия металлоценов в этой полимеризации.

3. Степень обоснованности и достоверности научных положений и рекомендаций, сформулированных в диссертации

Проведенное исследование имеет надежную методологическую основу. Осипов А.А. опирается не только на свои собственные результаты, но и исходит из анализа предыдущих исследований. Например, для построения кинетической модели им использовался гипотетический механизм каталитического действия цирконоцендихлорида, подтвержденный ранее квантово-химическими расчетами. Основанием для выбора этого механизма послужил также анализ литературных источников, представленный в главе 1. В ней рассмотрены современные представления о механизмах катализа и ингибирования радикальной полимеризации. Показано, что многие реакции гипотетического механизма идентичны реакциям механизмов радикальной полимеризации с обратимой деактивацией цепи, идущим с участием металлоорганических соединений, что говорит в пользу его достоверности. Таким образом, гипотеза о механизме каталитического действия цирконоцендихлорида, на основе которой было осуществлено кинетическое моделирование, была выдвинута Осиповым А.А. совершенно обоснованно. В результате в диссертации удалось реализовать подход, при котором выносимые на защиту положения подтверждаются несколькими независимыми методами исследования. То есть представленный в диссертации механизм каталитического действия цирконоцендихлорида является достоверным, так как об этом независимо друг от друга свидетельствуют результаты квантово-химических расчетов, кинетического моделирования и экспериментальные кинетические закономерности процесса. Это подтверждено конкретным сравнением данных результатов: 1) реакции гипотетического механизма, предложенного Фризен А.К., в полном составе и без изменений присутствуют в кинетической схеме, на основе которой построена кинетическая модель; 2) совпадение кинетических расчетов и экспериментальных данных продемонстрировано на количественном уровне.

Все положения и рекомендации, сформулированные в диссертации, прошли апробацию и представлены в 5 публикациях в сборниках материалов конференций и 3 статьях в рецензируемых научных журналах.

Исходя из вышесказанного, положения и рекомендации диссертации являются обоснованными и достоверными.

4. Значимость для науки и практики выводов и рекомендаций диссертанта.

В работе выявлены кинетические закономерности формирования и функционирования радикальных и координационных активных центров в процессе радикальной полимеризации метилметакрилата с участием цирконоцендихлорида. Движущей силой этих процессов является каталитическое действие цирконоцендихлорида. Эти результаты значимы для специальности 1.4.14. Кинетика и катализ, так как они, во-первых, раскрывают детальный механизм и детальную кинетику формирования активных центров катализатора (цирконоцендихлорида), во-вторых, дают представления о промежуточных соединениях, формируемых цирконоцендихлоридом, их концентрациях и активности. Эти результаты позволяют сформулировать утверждения, претендующие на высокую степень общности. Например, в диссертации Осипова А.А. установлено, что координационные активные центры образуются по реакциям с наименьшими стерическими затруднениями, в которых атом циркония в аддуктах цирконоцендихлорида с радикально растущими цепями имеет не более 4-х лигандов. Выполняется ли это правило в процессах радикальной полимеризации с участием других металлоценов или других мономеров? Так или иначе, необходимость подтверждения или опровержения этого утверждения оказывает влияние на постановку задач и планирование в будущих исследованиях радикальной полимеризации с участием металлоценов. Кроме того, результаты кинетического анализа показали, что далеко не все реакции гипотетического механизма, предложенного Фризен А.К., являются кинетически значимыми. Точнее говоря, нет таких экспериментальных результатов, которые для корректного теоретического описания требовали бы наличия в кинетической схеме рассматриваемого процесса всех реакций этого гипотетического механизма. Это говорит о диспропорции между теоретическими и экспериментальными исследованиями в области металлоценового катализа отдельных реакций радикальной полимеризации. Данный факт столь отчетливо продемонстрирован впервые.

Практическая значимость диссертации Осипова А.А. обусловлена тем, что в ней проведен большой объем вычислительных экспериментов, демонстрирующих связь «условия полимеризации – кинетические закономерности формирования и функционирования радикальных и координационных активных центров – скорость полимеризации и молекулярные характеристики полиметилметакрилата». Эти результаты можно использовать для усовершенствования широкого спектра технологий получения полимерных материалов (органических стекол, искусственных камней, акриловых клеев) на базе радикальной полимеризации метилметакрилата. В диссертации даны практические рекомендации по оптимизации рецептуры и условий получения акрилового клея, состоящего из полиметилметакрилатного макроинициатора и метилметакрилата. Установлены условия синтеза макроинициатора и условия отверждения клея, обеспечивающие максимальную скорость отверждения клея или максимальную синдиотактичность полиметилметакрилата.

Таким образом, выводы и рекомендации диссертации значимы для химической науки (и, в частности, для области кинетики и катализа полимеризационных процессов) и могут быть применены на практике для оптимизации технологий получения и отверждения акрилового клея.

Общая характеристика диссертационной работы

Диссертация состоит из введения, трех глав, заключения и списка литературы. Общий объем диссертации – 258 страниц. Работа содержит 362 ссылки на литературные источники, 58 рисунков и 5 таблиц.

Диссертация хорошо структурирована, текст каждой последующей главы логично вытекает из выводов предыдущих глав диссертации. Все защищаемые положения подтверждены количественно и наглядно проиллюстрированы рисунками и таблицами. Диссертация является законченным научным исследованием, ее текст непротиворечив и обладает внутренним единством. Автореферат и диссертация соответствуют друг другу и оформлены с соблюдением требований ГОСТ Р 7.0.11-2011.

По работе имеется ряд замечаний.

1. Кинетическая схема полимеризации метилметакрилата в присутствии инициатора и цирконоцендихлорида включает 38 реакций (стр. 98-108 диссертации). В том числе на стр. 99: реакция 7. Взаимодействие инициатора с цирконоцендихлоридом, реакция 8. Распад аддукта. Автор для этих реакций константы скоростей принял одинаковыми для разных инициаторов. Как это так? Реагенты разные, а скорости одинаковые?
2. Поиск минимума многомерной поверхности это сложная нетривиальная задача. И количество искомых кинетических параметров, т.е. размерность пространства, имеет большое значение. Диссертант для нескольких десятков реакций искал для каждой реакции два аррениусовских параметра. Не проще было бы для каждого отдельного эксперимента (температура и концентрации реагентов) искать просто константы скорости реакций, сокращая при этом число варьируемых параметров вдвое.
3. стр. 156. «Решение обратной кинетической задачи проведено методом прямого поиска...». Какого – Хука-Дживса? Все методы прямого поиска требуют вычисления производных или дифференциалов – как Вами они вычислялись? Если по разностной схеме, то каково влияние на погрешность производных метода решения СДУ с учетом ее жесткости? Эту часть следовало бы описать более подробно, поскольку от нее зависит достоверность определения минимума функционала, следовательно, и достоверность определенных в диссертации кинетических параметров.
4. На стр. 147 диссертации «Скорость стадии зависит от вязкости реакционной системы (которая, в свою очередь, определяется конверсией метилметакрилата) и среднемассовой молекулярной массы радикально растущих цепей.» Во-первых, по стилю здесь тяжеловато; во-вторых, и главное, вязкость зависит не от наличия живых растущих цепей, а от концентрации мертвых цепей, которая примерно в 10^7 раз выше.
5. Средние массы общепринято обозначать $\overline{M}_n$, а не M_n .

6. По формулам на стр. 157 диссертации очевидно, что вычисляли среднюю относительную погрешность. Однако в диссертации она почему-то названа «средней абсолютной ошибкой в процентах».

Замечания не снижают общее положительное впечатление от работы. Они не затрагивают принципиальной сути положений, выводов и новизны диссертации.

Заключение

Диссертация Осипова А.А. «Кинетика радикальной полимеризации метилметакрилата с участием цирконоцендихлорида» отвечает требованиям п. 9 Положения о присуждении ученых степеней, утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24 сентября 2013 г. (в действующей редакции), и представляет собой завершённую научно-исследовательскую работу, которая содержит решение задачи теоретического описания кинетики радикальной полимеризации метилметакрилата с участием цирконоцендихлорида и анализа механизма каталитического действия цирконоцендихлорида на реакции радикального и координационного роста цепи в этом процессе, имеющей значение для развития теоретических представлений о металлоценовом катализе отдельных реакций радикальной полимеризации. Считаю, что автор диссертации, Осипов Андрей Анатольевич, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.14. Кинетика и катализ.

Официальный оппонент:

Доктор химических наук

(1.4.7. (02.00.06.) Высокомолекулярные соединения),

профессор по кафедре технологии полимерных

материалов и отделочного производства,

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;

8-347-229-96-94,

e-mail: YanborisovVM@mail.ru



Янборисов Валерий Марсович

Подпись Янборисова В.Р. заверяю

Ученый секретарь Ученого совета

Уфимского университета науки и технологий,

кандидат филологических наук, доцент



Ефименко Н.В.

Вход. № 05-8374
«08» 04 2025 г.
подпись 

07.04.2025