

ОТЗЫВ

на автореферат диссертации Бондаренко Веры Павловны
«Механизм каталитического действия титаноцендихлорида в радикально-
координационной полимеризации метилметакрилата», представленный
на соискание ученой степени кандидата химических наук
по специальности 1.4.14 – Кинетика и катализ

Практическое применение акрилового клея трудно переоценить, так как его использование при сборке мебельных изделий из дерева, и при склеивании пластика, металла и стекла в автомобильной промышленности, кирпича, бетона в строительстве и пр. Такие практически важные свойства как прочность, надежность и универсальность делают его незаменимым во многих сферах деятельности. В связи с этим разработка рецептуры отверждения акрилового клея крайне важна и необходима. Последнее невозможно без изучения механизма каталитического действия металлоценов в радикально-координационной полимеризации метилметакрилата. Понимание механизма каталитического действия металлоценов, несомненно важно, и с теоретической точки зрения так как это обеспечивает успешное решение практических задач.

Рассматриваемая работа В.П. Бондаренко посвящена обоснованию и анализу механизма каталитического действия титаноцендихлорида в радикально-координационной полимеризации метилметакрилата. Сформулированная цель работы предполагает ряд задач, которые приведены в тесте автореферата (стр.1-2). Можно констатировать, что цель работы автором достигнута, а поставленные задачи успешно решены.

Полученные результаты их анализ и обобщения изложены на 182 стр., список на первоисточники содержит 217 наименований. Работа построена традиционно – включает введение, 3 главы, заключение, иллюстрационный материал представлен 25 рисунками и 10 таблицами.

Работа прошла необходимую апробацию - автором опубликовано 2 статьи в рецензируемых журналах, рекомендованных ВАК, а также в 5 тезисов докладов на конференциях различного уровня.

Сделанные Бондаренко В.П. теоретические обобщения не противоречат общепринятым фактам и результатам работ других авторов, работающих в данной области научных интересов.

Объективность полученной автором информации и достоверность сделанных обобщений и выводов обеспечена такими методами исследования как дилатометрия и гель-проникающая хроматография, кинетическая модель радикально-координационной полимеризации строилась на основании ранее предполагаемого механизма основанного на результатах квантово-химических расчетов, проведенных с использованием программы Priroda 06, методом PBE/3z и в программе Gaussian'09, методом TPSS/TPSS/TZVP.

Объективность применения модели строилась на основании значений средней абсолютной ошибки описания экспериментальных данных.

В.П. Бондаренко обоснован механизм каталитического действия титаноцендихлорида и проведен его анализ. Отмечено, что наиболее значимыми реакциями являются реакции титаноцендихлорида с бензоилхлоридом с метилметакрилатом и координационный рост цепи.

Следует подчеркнуть, что практически незначимым маршрутом следует считать прямое присоединение радикальнорастущей цепи к титаноцендихлориду с последующим образованием неактивных частиц, поэтому

данный маршрут может быть исключен из общей стадийности изучаемого механизма.

Установлено, что решение задачи подбора констант скоростей отдельных стадий в общей схеме превращений радикально-координационной полимеризации метилметакрилата в присутствии титаноцендихлорида не является единственным. Решением данной задачи являются приближенные нелинейные параметрические функции – алгебраические комбинации констант скоростей реакций.

Этот момент заслуживает особого внимания. Известно, что одна и та же стадийность может быть описана различными видами уравнения и, наоборот, при разной стадийности, вид уравнения может быть однотипным. Это связано с тем, что в итоговые уравнения входят эффективные константы скоростей, что требует установление или раскрытие взаимосвязи $k_{эфф} = f(k_{инд.стад.})$. В этом случае выбор приемлемой модели описания может быть сделан на основании сопоставления расчетных и экспериментальных значений констант скоростей и дополнительно проведения дискриминирующего эксперимента. С этой точки зрения следует отметить, автор работы достиг удовлетворительного согласования результатов моделирования с данными кинетических исследований реакции полимеризации метилметакрилата с участием титаноцендихлорида.

К положительной оценке работы следует отнести и широкий диапазон варьируемых параметров при изучении кинетики радикальной полимеризации метилметакрилата с участием титаноцендихлорида – рассмотрено влияние температуры, различных инициаторов и их концентраций. Также, отмеченные направления продолжения работ (стр.20 автореферата), следует рассматривать как положительный момент, так как автор видит перспективы дальнейшего развития данного научного направления.

Выполненное Бондаренко В.П. исследование соответствует паспорту заявляемой специальности 1.4.4. – кинетика и катализ в отношении п.2 и п.6.

При чтении текста автореферата возникает ряд вопросов и замечаний.

Вопросы:

1. В кандидатской работе А.А. Осипова, посвященной изучению кинетике радикальной полимеризации метилметакрилата с участием цирконоцендихлорида, показано, что число фиксируемых аддуктов реакции 19, при использовании титаноцендихлорида их меньше. В чем причина такого отличия?
2. В чем причина значительного отклонения экспериментальных точек от рассчитанных значений на кривой рис.1б и особенно на рис.1в при $T=323$ К? Какой фактор является определяющим в расхождении экспериментальных и расчетных данных?
3. В чем отличие понятий «квазистационарное» и «квазиравновесное приближение» - заключение 3, стр.19 автореферата?

Замечания:

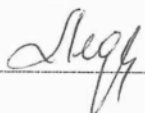
1. При формулировке цели работы «Обоснование и анализ механизма каталитического действия титаноцендихлорида в радикально-координационной полимеризации метилметакрилата в рамках кинетического моделирования» (стр.1 автореферата), можно было добавить ««Обоснование и анализ механизма каталитического действия титаноцендихлорида в радикально-координационной полимеризации

метилметакрилата на основании данных кинетического эксперимента с использованием кинетического моделирования». Это более четко соответствовало бы поставленным задачам.

2. Неудачная фраза на стр.1 автореферата. «Обоснование данного механизма в рамках кинетического моделирования и его анализ, позволяющий в том числе проверить возможность редукции (сокращения) этого механизма является актуальной научной задачей». Механизм закладывается природой веществ, он предполагает определенную стадийность в строго конкретных условиях. «Сократить механизм» вряд ли возможно, по мере развития инструментально-аналитических методов мы можем только расширять наши знания о нем. А вот практически значимыми стадиями при разработке модели могут быть не все, поэтому за неимением их значимости скоростями или константами скоростей таких стадий в общей схеме превращений можно пренебречь.

При ознакомлении с текстом автореферата можно заключить, что по актуальности, научной новизне, теоретической и практической значимости, совокупности публикаций диссертация «Механизм каталитического действия титаноцендихлорида в радикально-координационной полимеризации метилметакрилата» отвечает критериям пп.9-14 Положения о присуждении ученых степеней, утвержденного постановлением Правительства 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.

Лефедова Ольга Валентиновна, доктор химических наук по специальностям: 02.00.03 – органическая химия и 02.00.04 – физическая химия профессор, профессор кафедры физической и коллоидной химии Ивановского государственного химико-технологического университета
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Ивановский государственный химико-технологический университет» (ФГБОУ ВО ИГХТУ)
153000 г. Иваново, пр. Шереметевский, д.7
Тел.+7(4932) 30-73-46
Эл. почта: physchem.606@yandex.ru

25.03.2025 г.  Лефедова Ольга Валентиновна

Подпись руки д.х.н, проф. Лефедовой Ольги Валентиновны удостоверяю

Ученый секретарь диссертационного совета 24.2.302.01 Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Ивановский государственный химико-технологический университет» (ФГБОУ ВО ИГХТУ)



 Квиткова Елена. Юрьевна

Вход. № 05-8369
« 08 » 04 2025 г.
подпись 