

## ОТЗЫВ

на автореферат диссертации Осипова Андрея Анатольевича  
«Кинетика радикальной полимеризации метилметакрилата с участием  
циркоцендихлорида», представленный на соискание ученой степени  
кандидата химических наук по специальности 1.4.14 – Кинетика и катализ

Работа Осипова Андрея Анатольевича посвящена важной и актуальной проблеме контроля и стереорегуляции звеньев полимерной цепи при синтезе метилметакрилата. Известно, что добавление металлоцена позволяет увеличить синдиотактичность метилметакрилата и придать ему микроинициирующую способность. Это расширяет температурный диапазон эксплуатации метилметакрилата, что определяет практическую значимость проведенного научного исследования.

Понимание механизма каталитического действия металлоценов, несомненно важно и крайне необходимо не только с теоретической точки зрения, но и для успешного решения практических задач.

Тема исследования автором выбрана не случайно, так как метилметакрилаты это и искусственное стекло, и искусственный камень, и различные марки клеев, используемых в различных отраслях промышленности.

Цель работы автор формулирует как «*теоретическое описание кинетики радикальной полимеризации метилметакрилата с участием циркоцендихлорида и анализ механизма каталитического действия циркоцендихлорида на реакции радикального и координационного роста цепи в этом процессе*».

Для достижения поставленной цели автор формулирует основные задачи работы, которые успешно решены.

Объективность полученной автором информации, а также достоверность сделанных обобщений и выводов обеспечена использованием широко спектра современных методом исследования таких как: дилатометрия, гель-проникающая хроматография,  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$ -ЯМР спектроскопия, квантово-химическое моделирование с использованием программы Priroda 06, методом РВЕ/3z и в программе Gaussian'09, методом TPSSTPSS/TZVP.

Особо следует подчеркнуть, что о масштабах и глубине проработки поставленных задач свидетельствует внушительный объем работы – 258 с., включающий 362 ссылки на источники литературы, иллюстрационный материал – 58 рисунков и фактологические данные - 5 таблиц. Значительное количество времени автором было отведено выборе кинетической модели и проведению соответствующих расчетов.

Работа прошла необходимую апробацию - автором опубликовано 3 статьи, в том числе 2 в рецензируемых журналах, рекомендованных ВАК, и 5 тезисов докладов на конференциях различного уровня.

Сделанные Осиповым А.А. теоретические обобщения не противоречат общепринятым фактам и результатам других авторов, работающих в данной области научных интересов.

Автором обоснован механизм каталитического действия циркоцендихлорида в реакции радикального и координационного роста цепи при полимеризации метилметакрилата. Проведен его анализ. Следует подчеркнуть, что активные центры следует рассматривать не только как радикальные, но и как координационные. Отмечено, что с ростом конверсии

метилметакрилата число данных центров увеличивается.

Установлено, что практически значимыми в общей схеме превращений циркоцендихлорида и его аддуктов с радикально растущей цепью являются 19 реакций, что, несомненно, усложняет подход к разработке кинетической модели и ее дискриминации с целью выбора наиболее оптимального варианта описания. С этой задачей автор успешно справился, о чем свидетельствует удовлетворительное согласование расчетных зависимостей с экспериментальными данными, представленными на рисунках 2, 3, 8 автореферата.

Итогом работы является и успешное согласование результатов квантово-химического и кинетического моделирования с результатами экспериментальных исследований кинетики радикальной полимеризации метилметакрилата с участием циркоцендихлорида. Таким образом, предложенная автором гипотеза о механизме процесса верифицирована по всем имеющимся данным, которые не имеют внутренних противоречий.

Осипов А.А. делает практически важный вывод о том, что макроинициатор с точки зрения стереорегулярности полиметилметакрилата значительно уступает по скорости отверждения акриловых kleев под действием низкомолекулярных инициаторов и циркоцендихлорида. Вследствие этого использование макроинициаторов для отверждения акриловых kleев нецелесообразно.

К положительной оценке работы следует отнести и широкий диапазон варьируемых параметров при изучении кинетики изучаемой реакции – рассмотрено влияние температуры, концентраций инициатора, а также циркоцендихлорида.

Выполненное Осиповым А.А. 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 чем причина отклонения экспериментальных точек на кривых рис.2а при концентрациях 1 ммоль/л ( $T=323$  К) и 3 ммоль/л ( $T=313$  К) от значений, рассчитанных по модели?
2. В чем причина наибольшего отклонения экспериментальных точек на начальном участке зависимости конверсии метилметакрилата от времени - рис.2в?
3. Чем объясняется уменьшение протяженности «индукционного» периода на кривых рис.5: ГПЭБ·ЭГ+ЦЦ (третий сверху –  $U_{k2}$ ) → ГПЭБ+ЦЦ (третий сверху –  $U_{k2}$ ) → ПБ·ЭГ+ЦЦ (третий сверху –  $U_{k2}$ )?

### Замечания:

1. Цель работы автор формулирует как «*Теоретическое описание кинетики радикальной полимеризации метилметакрилата с участием циркоцендихлорида и анализ механизма катализитического действия циркоцендихлорида на реакции радикального и координационного роста цепи в этом процессе*», (стр.2 автореферата).

Проверкой любой модели является опыт, поэтому в цель работы можно было включить фразу «*....и сопоставление расчетных данных с экспериментом...*». Хотя следует отметить, что этот факт автор подчеркивает на стр.3 автореферата.

2. Текст реферата написан логичным, грамотным языком, хотя шрифт и приведенные рисунки могли бы быть выполнены несколько крупнее при условии сокращения вступительной части и сокращения ряда подробных пояснений (стр.1, стр.3, стр.13, стр.19 автореферата).
  3. Непонятно, почему нет информации о поддержке данной работы различными грантами или программами, хотя актуальность и практическая ее значимость несомненны?

При ознакомлении с текстом автореферата можно заключить, что по актуальности, научной новизне, теоретической и практической значимости, совокупности публикаций диссертация «Кинетика радикальной полимеризации метилметакрилата с участием цирконоцендихлорида» 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 Осипов Андрей Анатольевич 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 колloidной 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. *Леф* Лефедова Ольга Валентиновна

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. № 05-8370  
«08» 04 2025 г.  
ПОДПИСЬ (ст.)