

ОТЗЫВ

на автореферат диссертации Осипова Андрея Анатольевича
«Кинетика радикальной полимеризации метилметакрилата с участием
цирконоцендихлорида», 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 микроиницирующую 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 цирконоцендихлорида и анализ механизма каталитического действия цирконоцендихлорида 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 методов исследования таких как: дилатометрия, гель-проникающая хроматография, ^1H и ^{13}C -ЯМР спектроскопия, квантово-химическое моделирование с использованием программы Priroda 06, методом PBE/3z и в программе Gaussian'09, методом TPSS/TPSS/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 выбору 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 цирконоцендихлорида 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 цирконоцендихлорида 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 цирконоцендихлорида. 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 клеев под действием низкомолекулярных инициаторов и цирконоцендихлорида. Вследствие этого использование макроинициаторов для отверждения акриловых клеев нецелесообразно.

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

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 ($T=323\text{ K}$) и 3 ммоль/л ($T=313\text{ K}$) 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 цирконоцендихлорида и анализ механизма каталитического действия цирконоцендихлорида 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.

