

ОТЗЫВ

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

Модификация свойств полимеров на этапе их синтеза является актуальным и практически значимым направлением исследований. В русле логики этих исследований развиваются процессы радикальной полимеризации с участием контролирующих агентов. Возможности модификации свойств полимеров с помощью обычных контролирующих агентов ограничены, так как эти агенты не способны изменить механизм роста полимерной цепи, а влияют только на механизм ее обрыва. Иная картина наблюдается, если применять в роли контролирующих агентов металлоцены. Они, будучи катализаторами ионно-координационной полимеризации, не только реагируют с макрорадикалами, но возбуждают полимеризацию по координационному механизму. Такую полимеризацию называют радикально-координационной полимеризацией. Ее недостатком является слабая изученность, поэтому исследования, направленные на интерпретацию кинетических закономерностей радикально-координационной полимеризации, актуальны. К таким исследованиям относится диссертационное исследование Бондаренко В.П., в которой решена задача обоснования и анализа механизма каталитического действия титаноцендихлорида в радикально-координационной полимеризации метилметакрилата в рамках кинетического моделирования.

В диссертационном исследовании Бондаренко В.П. впервые показано, что в механизме каталитического действия титаноцендихлорида содержится всего 3 кинетически значимых пути превращения титаноцендихлорида: каталитический цикл, в ходе которого распадается инициатор; образование неактивного комплекса титаноцендихлорида с метилметакрилатом; отщепление атома хлора от титаноцендихлорида радикально растущей цепью с последующим образованием координационных активных центров. Таким образом, результаты исследований вносят существенный вклад в теоретические представления о механизме и кинетике каталитического действия титаноцендихлорида в радикально-координационной полимеризации метилметакрилата, что обуславливает теоретическую значимость работы. Кроме того, по результатам вычислительных экспериментов в диссертации Бондаренко В.П. были даны практические рекомендации по подбору условий радикально-координационной полимеризации, обеспечивающих увеличение ее скорости. Эти результаты имеют практическую значимость, так как радикально-координационная полимеризация метилметакрилата может использоваться для синтеза полиметилметакрилата, например, в процессе отверждения акрилового клея.

К автореферату диссертации есть следующие замечания.

1. Для оценки качества разных кинетических моделей используются разные метрики. Для точной модели используется метрика MAPE, для приближенной – R^2 . С чем это связано?

2. Какой физический смысл вкладывается в понятие приближенной нелинейной параметрической функции. Или это чисто математическое понятие?

Эти замечания не отражаются на общем положительном восприятии работы.

Таким образом, по актуальности, научной новизне, теоретической и практической значимости диссертация Бондаренко В.П. является научно-квалификационной работой, содержащей решение задачи кинетического обоснования и анализа механизма каталитического действия титаноцендихлорида в радикально-координационной полимеризации метилметакрилата. Диссертация соответствует паспорту специальности 1.4.14. Кинетика и катализ, а также требованиям п. 9 Положения о присуждении ученых степеней, утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842, а автор диссертации, Бондаренко Вера Павловна, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.14. Кинетика и катализ.

Заведующий лабораторией функционального дизайна
нанокластерных полиоксометаллатов НИИ ФПМ ИЕиМ,
Уральского федерального университета им. Первого
Президента России Б.Н. Ельцина,
кандидат химических наук
по специальностям
1.4.1. (02.00.01) Неорганическая химия
и 1.4.4. (02.00.04) Физическая химия

14/04/2015



Кирилл Валентинович Гржегоржевский

Адрес: 620002, Екатеринбург, ул. Мира, 19
Институт естественных наук и математики (ИЕиМ)

УрФУ

Телефон: +7-922-194-47-48

E-mail: kirillvalentinovich@urfu.ru

Подпись

Заверяю

17 » 04 2015 г.